

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: Física

ASIGNATURA: ESTRUCTURA DE LA MATERIA 3

CARRERA/S: Licenciatura en Cs. Físicas

ORIENTACION:

PLAN: 1987

CARACTER: Obligatorio

DURACION DE LA ASIGNATURA: 1 (uno) cuatrimestre

HORAS DE CLASE: a) Teóricas: 4 hs; b) Problemas: 4 hs.

c) Laboratorio: - ; d) Seminarios: - hs.

e) Totales: 8 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS:

Trabajos Prácticos de Física Teórica 2 y 3.

Capítulo 1: Introducción al Problema Atómico: Generalidades sobre la estructura de los átomos: Principio *Aufbau*. Configuraciones, niveles de energía. Apantallamiento y correlación electrónicos. Estados individuales de los electrones (aproximación de un electrón). Estados del átomo. Modelo de capas: llenado. Periodicidad: concepto y partamientos: la Tabla periódica de los elementos.

Capítulo 2: Funciones de Estado de Muchos Electrones: El Hamiltoniano del problema molecular. Unidades atómicas. Desacoplamiento de la ecuación de Schrödinger. La aproximación de Born-Oppenheimer (B.O.): interpretación y limitaciones. Aproximación de núcleo fijo: más allá de B.O.. Efecto Jahn-Teller. El movimiento nuclear. El principio de exclusión de Pauli. Spin orbitales y orbitales espaciales. Productos de Hartree. Determinantes de Slater. La aproximación de Hartree-Fock. Elementos de la base de funciones. Ejemplo: la molécula de H_2 en el nivel de base mínima. Estados excitados. Energía de correlación e interacción de configuraciones.

Capítulo 3: Operadores y elementos de matriz en el problema molecular: Integrales mono- y bielectrónicas. Notación. Ejemplo: la molécula de H_2 en el nivel de base mínima. Reglas generales para los elementos de matriz: deducción. Transición de spin-orbitales a orbitales espaciales. Integrales de Coulomb y de intercambio. Interpretación semiclásica de la energía determinantal. Configuraciones spin-adaptadas: operadores de spin. Determinantes irrestrictos.

Capítulo 4: La Aproximación de Hartree-Fock: Ecuaciones de Hartree-Fock. Operadores de Coulomb y de intercambio. El principio variacional lineal. Minimización de la energía asociada a un determinante de Slater. Interpretación de las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock. Energías orbitales y teorema de Koopmans. Teorema de Brillouin. El Hamiltoniano de Hartree-Fock.

Capítulo 5: Sistemas de Hartree-Fock restringidos de capa cerrada. Ecuaciones de Roothaan: Estados de Hartree-Fock restringidos de capa cerrada. Spin orbitales restringidos. Base de funciones. Aproximación LCAO. Ecuaciones de Roothaan-Hall. Expresión de la matriz de Fock. Ortogonalización de la base. Procedimientos de campo autoconsistente (SCF). Bases de funciones para moléculas poliatómicas: expansiones gaussianas. Contracciones de bases gaussianas para el cálculo de propiedades moleculares. Jerarquía de las bases: $STO - NG$, bases de calidad $D\zeta$, bases con funciones de polarización.

Capítulo 6: Funciones de Estado Post Hartree-Fock: Interacción de Configuraciones (CI): Funciones de estado multi-configuracionales y estructura de la "full CI". Excitaciones dobles. Ejemplos. Matriz densidad de 1-partícula y orbitales naturales. Método multi-configuracional autoconsistente y "valence bond" generalizado. CI truncada y consistencia de tamaño. Discusión del equilibrio entre el tamaño de la base y la correlación necesaria.

Capítulo 7: Segunda cuantificación: Operadores de creación y aniquilación. Relaciones de anticonmutación. Operadores en el lenguaje de segunda cuantificación: elementos de matriz. Operadores de densidad reducidas y matrices densidad. Valores medios y descripción de la distribución de partículas.

Capítulo 8: Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) Introducción. Teoremas de Hohenberg-Kohn. Ecuaciones de Kohn-Sham. Análisis de los operadores de correlación. Minimización restringida. Modelos elementales. Ejemplos. Descriptores químicos y sus significados físicos.

Capítulo 9: Introducción a los modelos computacionales: Sistema Gaussian. Cálculo de funciones de estado y propiedades. Análisis de los resultados.

Capítulo 10: Funciones de Estado Nuclear y Electrónica. El problema nuclear: La estructura molecular. Cuestiones de espectroscopía molecular: transiciones rotacionales, vibracionales y electrónicas. El principio de Franck-Condon.

-
- [1] "Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", A. Szabo y N. S. Ostlund, McMillan Publ. Co. (1982).
- [2] "Methods of Molecular Quantum Mechanics", R. McWeeny, Academic Press (1992)
- [3] "The Physics of Atoms and Quanta", H. Haken y H. Wolf, Springer, (1996).

- [4] "Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry", H. Haken y H. Wolf, Springer, (1996).
- [5] K. Burke, L. O. Wagner, Int. J. Quant. Chem. **113**, 96 (2013); *idem*, Int. J. Quant. Chem., DOI: 10.1002/qua.00259
- [6] "Spectra Of Atoms And Molecules" P. Bernat, Oxford 1995

Profesor Roberto C. Bochicchio

Agosto de 2016