ESTRUCTURA DE LA MATERIA 3 – PRIMER CUATRIMESTRE 2018

Teóricas: 3 horas semanales

Prácticas: 3 horas semanales

Forma de evaluación:

Trabajos prácticos: 1 examen parcial con su recuperatorio, 1 práctica especial de ejercicios computacionales a exponer.

Examen final.

1. *Funciones de onda de muchos electrones*

El problema electrónico en las moléculas. Unidades atómicas. Aproximación de Born-Oppenheimer. El principio de exclusión de Pauli. Spin orbitales y orbitales espaciales. Productos de Hartree. Determinante 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.

2. *Operadores y elementos de matriz en el problema molecular*.

Integrales mono- y bi-electrónicas. Notación. Ejemplo: molécula de H_2 en el nivel de base mínima. Reglas generales para evaluar elementos de matriz. Transición de orbitales de spin (spin-orbiltales) a orbitales espaciales. Integrales de Coulomb y de Intercambio. Interpretación seudo-clásica de la energía determinantal. Segunda cuantificación: operadores de creación y de aniquilación. Relaciones de anticonmutación. Operadores en segunda cuantificación: evaluación de elementos de matriz. Configuraciones spin-adaptadas: operadores de spin. Determinantes irrestrictos.

3. *La aproximación de Hartree-Fock*.

Ecuaciones de Hartree-Fock. Operadores de Coulomb y de Intercambio. El principio variacional. Minimización de la energía asociada a un determinante de Slater. Interpretación de las soluciones de las ecuaciones de Harttree-Fock. Energías orbitales y Teorema de Koopman., Teorema de Brioullin. El hamiltoniano de Hartree-Fock.

4. *Sistemas de Hartree-Fock restrictos de capa cerrada.. Ecuaciones de Roothaan-Hall*.

Estados de Hartree-Fock de capa cerrada. Spin orbitales restrictos. Base de funciones. Aproximación LCAO. Ecuaciones de Roothaan-Hall.. La densidad de carga. Expresión para la matriz de Fock. Ortogonalización de la base. El

procedimiento del campo autoconsistente. Valores de expectación y análisis poblacional.

5. *Distribución electrónica*

Funciones densidad electrónica. Matrices densidad. Funciones densidad para una función unideterminantal. Densidad de transición: generalización. Análisis poblacional y desarrollo en orbitales naturales. Introducción al cálculo de propiedades moleculares.

6. *Bases de funciones para molécula poliatómicas.*

Bases de funciones gaussianas. Contracciones de bases gaussianas para el cálculo de propiedades moleculares. Ejemplos de funciones de onda de capa cerrada. Energías totales. Potenciales de ionización. Geometrías de equilibrio. Análisis poblacional. Cargas y momentos dipolares.

7. *Formalismo irrestricto de Hartree-Fock de capa abierta. Ecuaciones de Pople-Nesbet.*

Spin orbitales irrestrictos. Hartree-Fock de capa abierta. Las ecuaciones de Pople-Nesbet. Densidad de spin. Expresión de la matriz de Fock. Solución a las ecuaciones SCF irrestrictas. Ejemplos.

8. *Configuración de Interacciones*

Funciones de onda multiconfiguracionales. Estructura de la matriz *CI* completa. Normalización intermedia y expresión para la energía de correlación. Ejemplo: disociación de la molécula de H_2. *CI* con excitaciones dobles (*DCI*). Inclusión de orbitales naturales y convergencia del cálculo *CI*.

9. *Teoría del Funcional de la densidad*

Introducción. Teoremas de Hohenberg-Kohn. Ecuaciones de Kohn-Sham. Análisis de los operadores de correlación. Minimización restringida. Modelos elementales. Diferentes funcionales de Intercambio y Correlación. Ejemplos.

Bibliografía

- 'Modern Quantum Chemistry. Introduction to advanced electronic structure theory'. A. Szabo y N. S. Ostlund, Mc Millan Publishing Co. (1982).
- ' Methods of Molecular Quantum Mechanics' R. Mc Weeney and B. T. Sutcliffe. Academic Press, New York (1992).
- 'Density Functional Theory' R. M. Dreizler y F. K. U. Gross, Springer Verlag, 1990.

- Molecular electromagnetism. A computational Chemistry approach. S.P.A.Sauer, Oxford University Press, 2011.
- Selección de artículos publicados en revistas especializadas del área de Física Atómica y Molecular.