

ESTRUCTURA DE LA MATERIA 3 - PRIMER CUATRIMESTRE 2005.

Téóricas: 3 horas semanales

Prácticas: 3 horas semanales

Forma de evaluación: 2 exámenes parciales, 1 práctica especial de ejercicios computacionales. Trabajo práctico final computacional. 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-orbitales) a orbitales espaciales. Integrales de Coulomb y de Intercambio. Interpretación pseudo-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 Hartree-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. *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.

6. *Bases de funciones para molécula poliatómicas.*

Bases de funciones gaussianas. Contracciones de bases gaussianas para el cálculo de propiedades moleculares. Bases STO-3G. Bases de calidad doble zeta. Bases 4-31G* y 6-31G*. Ejemplos de funciones de onda de capa cerrada. Energías totales. Potenciales de ionización. Geometrías de equilibrio. Análisis poblacional. Cargas y momentos dipolares.

7. *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.

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 H₂. *CI* con excitaciones dobles (*DCI*). Inclusión de orbitales naturales y convergencia del cálculo *CI*.

9. *Métodos post-Hartree Fock*

Breve introducción de métodos correlacionados: Möller Plesst segundo orden (MP2); Coupled Cluster.

Breve introducción de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT): Introducción al cálculo funcional. Funcionales de la energía de intercambio y correlación.

Funcionales de la energía cinética. Aproximación local (LDA) .

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 electronic-structure theory*. T. Helgaker, P. Jørgensen y J. Olsen, Wiley and Sons, 2000.
- Selección de artículos publicados en revistas especializadas del área de Física Atómica y Molecular.