

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: Matrices Densidad Reducidas. 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. de carga, pares electrónicos, corrientes, etc.. Valores medios y descripción de la distribución de partículas: análisis de población. Teoría cuántica de la valencia: ligaduras y formas complejas de unión. Conceptos de huecos.

Capítulo 8: Introducción a los modelos computacionales: Sistema Gaussian. Cálculo de funciones de estado y propiedades. Análisis de los resultados.

Capítulo 9: 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.

References

- [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] "Applications of Electronic Structure Theory. Modern Theoretical Chemistry", H. F. Schaeffer III (1977).
- [4] "Approximate Molecular Orbital Theory", J. A. Pople y D. L. Beveridge, McGraw Hill (1970).

- [5] "Applied Quantum Chemistry", G. Naray-Szabó, P. Surján y J. Angyán, Akademiai Kiado, Budapest (1987).
- [6] "The Physics of Atoms and Quanta", H. Haken y H. Wolf, Springer, (1996).
- [7] "Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry", H. Haken y H. Wolf, Springer, (1996).

Profesor: Dr. Roberto C. Boicchio
Noviembre de 2008