

Contenidos del curso:

1. Segunda cuantificación
Operadores de creación y aniquilación. Producto de operadores en segunda cuantificación. Comparación de operadores en primera y segunda cuantificación. Matrices densidad de uno y dos electrones Conmutadores y anti conmutadores. Spin orbitales no ortogonales.
2. Spin en segunda cuantificación
Funciones de spin. Operadores independientes y dependientes del spin. Operadores tensoriales de spin. Spin de determinantes. Funciones de onda spin-adaptadas. Matrices densidad de spin.
3. Rotaciones orbitales
Transformaciones unitarias y matrices exponenciales. Transformaciones unitarias de spin-orbitales. Transformaciones unitarias con restricción de simetría.
4. Funciones de onda exacta y aproximada.
Características de la función de onda exacta. Principio variacional: teorema de Hellmann-Feynman, teorema del virial, reformulación variacional de energías no variacionales. Consistencia de tamaño. Restricciones de simetría.
5. Configuración de interacciones
El modelo CI. Consistencia de tamaño en el modelo CI. Parametrización del modelo CI. Determinantes de Slater como producto de expansiones de orbitales alfa y beta. Representación determinantal del operador Hamiltoniano. Métodos CI directos. Transformaciones entre orbitales CI. Rotura de simetría en las soluciones CI.
6. Teoría de campo autoconsistente multiconfiguracional.
Modelo MCSCF. Energía y función de onda MCSCF. Teoría MCSCF para varios estados electrónicos. Aplicaciones.
7. Teoría de clusters acoplados
Modelo coupled-cluster. Ansatz exponencial en la teoría de coupled-clusters. Consistencia de tamaño en coupled-cluster. La ecuación de movimiento en el método de coupled-cluster.
8. Teoría de perturbaciones.
Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT). Teoría de perturbaciones Møller-Plesset. Teoría de perturbaciones coupled-cluster. Møller-Plesset para sistemas de capa cerrada.

Bibliografía

- Molecular electronic-structure theory*. T. Helgaker, P. Jørgensen y J. Olsen, Wiley and Sons, 2000.
- *The variation method in quantum chemistry*, S. T. Epstein, Academic Press, 1974.
- Second quantization-based methods in Quantum Chemistry*, P. Jørgensen y J. Simons, Academic Press, 1981.
- The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*, B. O. Roos, Adv. Chem. Phys., 69, 399 (1987).