

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

Facultad de Ciencias Exactas, Naturales Agrimensura

**RELATIVIDAD ESPECIAL Y PROPIEDADES
MOLECULARES DE RESPUESTA A CAMPOS
ELECTROMAGNÉTICOS**

por

Autor : Sergio Santiago Gomez

Director : Gustavo A. Aucar

Una disertación para la obtención del grado de

Doctor de la Universidad Nacional del Nordeste, especialidad

Física

2005

Resumen

Autor : Sergio Santiago Gomez

Director : Gustavo A. Aucar

El objetivo de la presente tesis fué el de profundizar en el conocimiento de los diferentes efectos que determinan los patrones experimentales de propiedades moleculares de respuesta lineal a campos electromagnéticos en moléculas que contienen átomos pesados. En la década del 70, cálculos muy aproximados mostraron por primera vez que en moléculas con átomos pesados los efectos relativistas deben ser considerados para obtener valores confiables de propiedades magnéticas. Entre las décadas del 80 y 90 aparecieron los primeros programas para cálculos relativistas en moléculas utilizando la aproximación de campo medio. Esto motivó la generalización de los esquemas de cálculos de propiedades magnéticas al régimen relativista. Esta generalización presentó el problema de la definición de la parte diamagnética en el régimen relativista.

Al mismo tiempo, los formalismos perturbativos, que consideran los mecanismos obtenidos en un desarrollo en términos de $1/c$, se presentan como una alternativa computacionalmente más económica de incluir la relatividad en propiedades magnéticas.

Los logros más importantes de la presente tesis están relacionados con dos aspectos principales : a) los que consideran la relatividad partiendo de la ecuación de Dirac, y b) los que consideran métodos perturbativos aproximados.

Los cálculos *full relativistas* del parámetro σ de la resonancia magnética nuclear en hidruros con un sólo átomo pesado, muestran que las correcciones relativistas a $\sigma(M)$ (siendo M el átomo pesado) tienen su origen en contribuciones de los orbitales más internos. Las tendencias con la carga Z de la componente paramagnética son las mismas en todos los grupos estudiados. Para el caso particular de los gases nobles es posible identificar el orbital tipo $1s_{1/2}$ como el que contribuye mayormente a las correcciones relativistas de la componente paramagnética $\sigma^p(M)$. Los cálculos de la parte diamagnética $\sigma^d(M)$ como valor medio relativista difieren cualitativamente de los obtenidos mediante cálculos de re-

puesta lineal, lo que implica que es aconsejable utilizar dicha metodología para el cálculo de $\sigma^d(M)$. Finalmente las correcciones relativistas calculadas a partir de estos resultados indican que es posible identificar el orbital tipo $1s_{1/2}$ como la principal contribución a $\sigma^d(M)$. Para el acoplamiento entre espines se confirma el efecto *par libre*, según el cual la contribución de los pares libres en hidruros disminuye el valor de la constante de acoplamiento entre espines nucleares $J(\text{MH})$.

Utilizando métodos aproximados, se encuentra que el mecanismo *Mass Correction* rige el comportamiento de las correcciones relativistas a la parte paramagnética de $\sigma(M)$ en hidruros de los grupos 15, 16, 17 y los gases nobles. Dicho mecanismo presenta contribuciones principalmente de los orbitales más internos (cuasi atómicos ns). En la parte diamagnética no existe un único mecanismo que defina las correcciones relativistas a $\sigma^d(M)$, aunque un mecanismo de *contacto* es el más relevante. Los resultados obtenidos mediante métodos semirelativistas no son cuantitativamente aceptables para átomos del quinto periodo o más pesados.

A partir de los resultados de la presente tesis se pueden plantear otros problemas. El primero tiene que ver con el mecanismo *espín orbita*, que considera el efecto relativista en apantallamiento magnético nuclear en un átomo liviano, debido a la presencia, en la molécula, de un átomo pesado vecino. Este mecanismo proviene de una respuesta cuadrática, y plantea el problema de su análisis a partir de orbitales localizados. Por otro lado, los resultados del apantallamiento magnético nuclear que indican que los efectos relativistas a σ provienen principalmente del orbital $1s_{1/2}$ del átomo pesado, sirven como base para la propuesta de un modelo simple que describa las correcciones relativistas a σ en átomos pesados.

Finalmente, las correcciones relativistas obtenidas mediante métodos aproximados del parámetro J es un problema abierto actualmente, debido a las dificultades numéricas que presentan los diferentes mecanismos perturbativos obtenidos en los diversos formalismos[14].

Para Lorena

*Por ser mi inspiración
y darle tranquilidad a mi espíritu*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mi Director Gustavo Aucar, por darme la oportunidad de estar en Corrientes haciendo investigación en Física, por la paciencia que tuvo conmigo, y todo lo que gracias a él logré .

A toda la gente que de una u otra forma me ayudó a realizar la presente tesis, a mis compañeros del Grupo de Física Atómica y Molecular, entre los cuales puedo mencionar a Marina, Alejandro Gonzalez, Carlos, Patricio y especialmente a Rodolfo, que con su amistad y actitud siempre positiva me contagió muchas veces y me ayudó a salir adelante muchas veces.

Al departamento de Química de la Universidad de Copenhague, en particular a Stephan Sauer, por recibirme con la mejor disposición y por el apoyo académico que me dió cuando estuve bajo su supervisión.

A la Secretaría de Ciencia y Técnica (UNNE) por el apoyo que me dió a través de becas y subsidios para viajes.

A todos los alumnos de Física, por brindar aire fresco, por tener ideas propias, por brindar discusiones motivadoras sobre cualquier tema, y por ser el futuro de esta Facultad.

Para mi familia, porque siempre estuvieron ahí, a mi lado, en las buenas y las malas, brindándome soporte en todo sentido, gracias.

A mi compañera en este viaje que es la vida, a vos Lorena, por brindarme tu cariño, y creer siempre en mí.

INDICE GENERAL

Resumen	ii
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Fundamentos	5
2.1 Introducción	5
2.2 Fundamentos de Física Molecular	5
2.2.1 Hamiltoniano no-relativista	5
2.2.2 Hamiltoniano relativista	6
2.2.3 Teoría de campo medio	10
2.2.4 Base de funciones	12
2.2.5 Límite no relativista, $c \rightarrow \infty$	14
2.2.6 Correlación Electrónica	15
2.2.7 Partícula en un campo externo	16
2.3 Los parámetros de RMN	18
2.3.1 Teoría de RMN	21
2.3.2 Teoría de Respuesta Lineal	28
Capítulo 3: Propiedades espectroscópicas de RMN	35
3.1 Introducción	35
3.2 Propiedades de RMN utilizando el formalismo del propagador de polarización relativista	36

3.2.1	Cálculos <i>full relativistas</i> de σ y J en compuestos con átomos pesados	39
3.3	Correcciones relativistas a $\sigma^p(M)$	47
3.4	Correcciones relativistas a $\sigma^d(M)$	57
Capítulo 4:	Conclusiones y perspectivas	62
Capítulo 5:	Publicaciones y Manuscritos	65
5.1	Publicación 1	65
5.2	Publicación 2	65
5.3	Publicación 3	65
5.4	Publicación 4	65
5.5	Publicación 5	66
Bibliografía		67
Apéndice A:		72
A.1	Introducción	72
A.2	Teoría de Dirac Fock	72
A.3	Simetría de inversión temporal	76
A.3.1	cuaterniones	78
A.3.2	Relacion entre \mathbf{D} y la matriz de Fock bi-electronica	80
A.4	Algoritmo de Dirac-Fock	82
A.4.1	Generación de Overlap y ortonormalización de la base	83
A.4.2	Calculo del Hamiltoniano HCore	84
A.5	Matriz \mathbf{G}	87
A.5.1	Método directo y simetrías de las integrales bi-electrónicas	88
A.5.2	Matriz \mathbf{G}	100

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear se obtiene de perturbar un sistema molecular con un campo magnético estático y otro de radiofrecuencias, y luego observar la reacción del sistema. El resultado del experimento consiste en un conjunto de líneas de cuyo patrón se puede extraer información de la estructura interna de la molécula (es decir, estructura geométrica y distribución de los electrones), y de los mecanismos de interacción magnética a nivel intra e inter-molecular [1].

Las líneas espectrales de RMN provienen de las transiciones entre niveles electrónicos permitidos de la molécula en el campo magnético externo. Estos niveles surgen de la interacción entre el campo externo aplicado y los momentos magnéticos no nulos de los núcleos que componen la molécula. El tensor de apantallamiento magnético nuclear da cuenta de la atenuación de la interacción entre el momento magnético nuclear de un átomo y el campo magnético externo debido a la presencia de una densidad electrónica en la zona de los núcleos.

Por otro lado, el análisis e interpretación correcta de los espectros es posible solo si se considera la interacción entre los momentos magnéticos nucleares debidos a los espines nucleares de la siguiente forma [1]:

$$E = \sum_{N,M} h\mathbf{I}_N \cdot (\mathbf{D}_{NM} + \mathbf{J}_{NM}) \cdot \mathbf{I}_M \quad (1.1)$$

siendo \mathbf{D} el tensor de acoplamiento directo y \mathbf{J} el de acoplamiento indirecto entre los espines nucleares. Este último contiene información de la estructura electrónica de la molécula, y también, de ese modo, de su estructura geométrica. El primero solo depende de la geometría molecular.

Mientras el tensor \mathbf{D} solo contiene información de la geometría de la molécula,

J contiene información del entorno a través de la distribución electrónica.

Desde un punto de vista teórico, para entender las propiedades moleculares es necesario utilizar el formalismo de la mecánica cuántica. La función de onda molecular depende en principio de las coordenadas de los electrones y de los núcleos. Sin embargo, a través de la aproximación de *Born-Oppenheimer*[3] es posible desacoplar dicha ecuación y resolver por separado la dinámica de los electrones y los núcleos.

Aún con la aproximación de *Born-Oppenheimer*, no es posible resolver de manera exacta la ecuación de *Schrödinger* para los electrones en el campo de los núcleos cuando el sistema tiene más de dos electrones debido a la presencia de la interacción repulsiva entre los mismos.

Una de las aproximaciones más utilizadas para resolver sistemas de electrones inter actuantes es la aproximación de *Hartree-Fock*. Esta se basa en la aplicación del principio variacional a una función totalmente antisimétrica de funciones de un electrón (orbitales de *Fock*). Como resultado se obtiene una ecuación para los orbitales de *Fock*. Las soluciones de *Hartree-Fock* consideran la interacción de Coulomb en promedio, aunque con frecuencia se la utiliza como aproximación de orden cero para funciones que incluyen la repulsión entre los electrones de una molécula de manera más exacta.

Al perturbar el sistema molecular con un campo magnético externo, su hamiltoniano se modifica. El campo se incorpora al hamiltoniano a través del impulso canónico. El desarrollo explícito del hamiltoniano molecular permite explicitar diversos mecanismos que dependen de los campos magnético externo y de los espines nucleares. Combinando dichos mecanismos es posible obtener las propiedades magnéticas como la susceptibilidad, el apantallamiento magnético σ y el acoplamiento entre espines nucleares J [2].

En la década del 70 se realizaron estudios avanzados que indicaron que los efectos relativistas en la física molecular no son despreciables para moléculas que contengan átomos de la segunda fila en adelante. Esto motivó la necesidad de generalizar el estudio teórico de los parámetros espectroscópicos de la RMN al régimen relativista[5, 6] .

La teoría cuántica relativista parte de la ecuación de *Dirac*[7]. El problema

que se presenta en el régimen relativista es que el espectro de la ecuación de Dirac no es acotado por debajo, así que un principio variacional equivalente a *Hartree-Fock* solo es aplicable proponiendo restricciones a la función de onda relativista[8]. En este caso es posible proponer un método variacional al igual que en el caso no-relativista.

En la teoría relativista de RMN se considera de manera explícita el impulso canónico que depende del potencial vector total[4]. Como consecuencia de la dependencia lineal del impulso en el hamiltoniano relativista, el apantallamiento y el acoplamiento entre espines nucleares provienen de correcciones de segundo orden en teoría de perturbaciones[9]. Si bien en el límite no relativista se obtienen las diferentes contribuciones para- y diamagnéticas, está claro que la definición del diamagnetismo en el régimen relativista no es inmediata. Una primera propuesta parte de la contribución en la teoría de perturbaciones de segundo orden de los estados *virtuales* de energía negativa[5]. Esta propuesta luego se amplió a sistemas multi-electrónicos [9]

En los últimos años surgieron otras interpretaciones [10], de modo que su origen es una cuestión aún en discusión [11].

Por otro lado, en los últimos años se ha incrementado el esfuerzo por incluir los efectos relativistas en propiedades magnéticas en general y, en particular, en los parámetros de la RMN de manera perturbativa. Entre estos esfuerzos se destacan trabajos publicados recientemente[12, 13, 14]. En los formalismos perturbativos se parte de operadores que provienen de desarrollos en serie que consideran $c \rightarrow \infty$ a diferentes órdenes. Estos operadores se combinan para formar correcciones a las diferentes propiedades a un cierto orden en c^{-1} .

En la presente tesis se analizan principalmente los siguientes aspectos :

1. El cálculo de los parámetros de RMN a través de métodos de 4 componentes *full relativistas*.
2. El estudio de los mecanismos que definen las correcciones relativistas más importantes en el cálculo de propiedades de RMN en átomos semi-pesados y pesados, es decir, átomos de periodo mayor que 3 en la tabla periódica. Se busca interpretar estos mecanismos mediante modelos simples. Los resultados obtenidos a partir

de los modelos se comparan con las correcciones relativistas obtenidas en cálculos utilizando el método LR-ESC[12].

3. La interpretación de J y las correcciones relativistas a σ en términos de contribuciones de los distintos orbitales del *core* y *valencia*.
4. El desarrollo de códigos computacionales que permitan ampliar el estudio teórico de las contribuciones para y dia-magnéticas de los parámetros de RMN.

El estudio de la influencia de la relatividad en los parámetros de RMN, J y σ , es un área de investigación que sigue muy activa en los últimos años. Con la implementación de diversos códigos computacionales de métodos *ab-initio* de cálculo de funciones de onda relativista es posible en la actualidad estudiar moléculas con varios átomos pesados[15, 16, 17, 18]. Estos cálculos se pueden utilizar como *benchmarks* para el testeado de formalismos más aproximados y menos demandantes computacionalmente que el *full relativista*, como los que se mencionan más arriba.

La tesis se organiza de la siguiente manera: En el segundo capítulo se presentan los fundamentos de la física molecular, la definición de parámetros de la Resonancia magnética nuclear a partir de la energía electrónica, y el formalismo para el cálculo de propiedades magnéticas mediante la teoría de respuesta lineal. En el tercer capítulo se presenta las correcciones relativistas a los parámetros de RMN, la cual se considera a partir de métodos puramente relativistas o *full relativistas*, y métodos aproximados o perturbativos. El cuarto capítulo presenta las conclusiones y en el apéndice se muestra un esquema de implementación de un código relativista para cálculos de función de onda.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS

En el presente capítulo se presenta la descripción cuántica del problema molecular. Se consideran en particular los efectos de la relatividad y se presentan las definiciones de los parámetros espectroscópicos de la RMN.

2.1 *Introducción*

Para entender los parámetros espectroscópicos de RMN de una molécula tal como el apantallamiento magnético nuclear o el acoplamiento entre espines nucleares, se debe plantear en primer lugar el problema de cómo describir la dinámica de los electrones en el campo debido a los núcleos de la molécula.

A partir de la función de onda N-electrónica en el campo de los núcleos, es posible considerar el efecto de campos magnéticos, estático externo y el debido a los espines nucleares como una perturbación. Mediante teoría de perturbaciones, es posible derivar los mecanismos que originan dichos parámetros espectroscópicos. La teoría de respuesta lineal surge como un formalismo que permite considerar la inclusión de los estados excitados de manera indirecta.

2.2 *Fundamentos de Física Molecular*

2.2.1 Hamiltoniano no-relativista

La descripción de la dinámica molecular sin considerar el espín de los núcleos se expresa mediante la ecuación de *Schrödinger*

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

donde Ψ es una función de las coordenadas y espines de los electrones y los núcleos y H es el hamiltoniano molecular,

$$H = \sum_N \frac{p_N^2}{2M_N} + \frac{1}{2} \sum_{N,M} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_N Z_M e^2}{r_{NM}} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,N} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_N e^2}{r_{iN}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Dado que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones, es posible desacoplar los grados de libertad de electrones y núcleos. Esta aproximación es conocida como la aproximación de *Born-Oppenheimer*. El hamiltoniano electrónico es entonces :

$$H^{elec} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,N} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_N e^2}{r_{iN}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

En este hamiltoniano las coordenadas nucleares se incluyen como parámetros del problema.

Para un átomo monoatómico con carga Z (modelo hidrogenoide), es posible resolver el problema electrónico exactamente (ver, por ejemplo, [19]) encontrando los estados ligados del sistema.

En el caso de sistemas moleculares que contienen más de un electrón se deben hacer aproximaciones sobre la interacción repulsiva entre los electrones. La aproximación más utilizada es la de campo medio, que considera la interacción electrón-electrón como un potencial repulsivo promedio.

2.2.2 Hamiltoniano relativista

Para obtener la ecuación de la mecánica cuántica relativista para electrones, se parte de la expresión de la energía de una partícula libre :

$$E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$$

Dirac [7] postuló que dicha expresión puede ser puesta en la forma siguiente :

$$\begin{aligned} E^2 &= c^2(m^2 c^2 + p^2) \\ &= c^2(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc)^2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

De esta manera, el hamiltoniano mecánico se puede expresar como :

$$H = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc) \quad (2.5)$$

Al aplicar el principio de correspondencia resulta la ecuación de *Dirac*

Para obtener el cuadrado perfecto de la ecuación 2.4, los operadores $\boldsymbol{\alpha}$ y β deben obedecer las siguientes relaciones :

$$\begin{aligned} \alpha_i^2 &= \beta^2 = 1 \\ \{\alpha_i, \alpha_j\} &= 0, i \neq j \\ \{\alpha_i, \beta\} &= 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Donde $\{\cdot, \cdot\}$ es el anticonmutador entre dos operadores cualesquiera. De las relaciones 2.6, resulta que tanto $\boldsymbol{\alpha}$ como β no pueden ser escalares. Los cuatro operadores $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ anticonmutan entre si. Al igual que en el caso de las matrices de *Pauli*, es posible utilizar el álgebra de matrices para representar $\boldsymbol{\alpha}$ y β . El rango mínimo sería 2. Sin embargo se puede ver que esto no es posible, ya que el máximo número de matrices de rango 2 que anticonmutan entre si es tres. Dado que el rango debe ser par, debería ser 4. Es posible encontrar una representación en término de matrices de rango cuatro para $\boldsymbol{\alpha}$, y β .

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}$$

La función de onda debe estar formada por un *espinor* de cuatro componentes, debido a la forma algebraica del Hamiltoniano.

Si la función de onda se expresa de la siguiente forma :

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}$$

donde ψ^L y ψ^S tienen cada una dos componentes, entonces la ecuación de *Dirac* para una partícula libre tiene la forma :

$$mc^2\psi^L + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\psi^S = E\psi^L \quad (2.7)$$

$$-mc^2\psi^S + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\psi^L = E\psi^S \quad (2.8)$$

Las soluciones de esta ecuación son ondas planas de energías :

$$E = \pm c\sqrt{m^2c^2 + p^2}$$

Como se ve en la fórmula de arriba, el espectro de energías de una partícula libre no está acotado por abajo. Los valores mayores que mc^2 y menores que $-mc^2$ son todos permitidos.

En el caso de un átomo [20], el espectro presenta estados ligados y dos continuas: una de energía negativa y el espectro de estados equivalentes al de partícula libre.

Para cada uno de los niveles energéticos se tendrán asociados dos tipos de funciones de onda: una que corresponde a espín para arriba y otra que corresponde a espín para abajo. La partícula libre tiene entonces cuatro tipos de soluciones.

Dado que el término dominante en la ecuación de *Dirac* viene dado por βmc^2 , se puede interpretar que ψ^L hace las veces de espinor de energía positiva mientras que ψ^S es un espinor de energía negativa. La función de onda es una combinación de estas dos contribuciones. Para funciones con energías positivas se esperará entonces una contribución fundamentalmente de ψ^L con una pequeña contribución de ψ^S , y viceversa.

En la molécula, el hamiltoniano electrónico tendrá la siguiente expresión :

$$H = \sum_i c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta_i mc^2 + \sum_N V_{eN}(\mathbf{r}_{iN}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ee}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.9)$$

En las subsecciones siguientes se describe en detalle los potenciales V_{ee} y V_{eN}

Interacción núcleo-electrón

Al considerar la forma general de la interacción núcleo electrón se utiliza la expresión :

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = - \sum_N \int \frac{\rho_N(\mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|} d\mathbf{r}_N$$

En el caso no relativista es usual considerar al núcleo como una carga puntual, y esto produce una discontinuidad en la derivada de la función de onda en el origen. En el caso relativista, la función de onda es divergente en el origen. Esta divergencia no produce efectos en los elementos de matriz ya que la función de onda sigue siendo de cuadrado integrable.

La alternativa al modelo puntual es alguna distribución nuclear que no produzca singularidades a la función de onda en el origen. Una de las distribuciones más utilizadas es la gaussiana :

$$\rho_N(\mathbf{r}_N) = \rho_0 \exp(-\eta_N r_N^2)$$

Esta distribución tiene la particularidad de que es fácilmente integrable.

También se han propuesto otros tipos de distribución. En particular en la referencia [21] se mencionan una distribución uniforme y otra tipo *Fermi*. En dicha referencia se menciona que para el caso de Hg⁷⁹⁺ el hecho de que mientras que el tamaño nuclear puede afectar en 2 Hartrees¹ a la energía, la forma solo la afecta en 20 mHartrees.

Interacción electrón-electrón

La forma más simple de considerar la interacción entre electrones dentro del régimen relativista es incluyéndola como un potencial clásico de *Coulomb*. No obstante, esta forma es una aproximación de la forma de la interacción entre electrones derivada en la teoría QED. En el límite de $\omega/c \rightarrow 0$ es, utilizando el *gauge* de *Coulomb* [22]:

$$V(r_{12}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r_{12}} \left\{ \boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2 + \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \mathbf{r}_{12} \boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{12}^2} \right\} \quad (2.10)$$

El primer término representa la interacción de Coulomb directa, mientras que el segundo es similar al término de retardo con $\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{u}/c$.

¹ Hartree es la unidad atómica de energía

De esta manera se tendrá que el hamiltoniano completo para n electrones en una molécula será :

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i h_D(i) + \sum_{i,j} V(r_{ij}) \\
 h_D(i) &= c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta_i mc^2 + V(\mathbf{r}_i) \\
 V(r_{ij}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

2.2.3 Teoría de campo medio

En la teoría de campo medio relativista o teoría de *Dirac Fock*, se parte de una función multi-electrónica totalmente antisimétrica :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \tag{2.12}$$

donde las funciones $\psi_i(k)$ son espinores moleculares de cuatro componentes,

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}$$

Luego se minimiza el valor medio del Hamiltoniano cuya expresión es la 2.11 respecto de los orbitales moleculares que componen la función Ψ , y se obtiene la energía del sistema como :

$$E = \sum_i \langle h_D \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle)$$

donde h_D es la parte monoeléctrica del hamiltoniano mientras que el segundo término es la contribución de *Coulomb* menos la de Intercambio.

Los operadores moleculares se pueden expresar como combinación lineal de funciones de una base :

$$\psi_i = \begin{pmatrix} \phi^L & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \phi^L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \phi^S & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \phi^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_i^{L\alpha} \\ \mathbf{c}_i^{L\beta} \\ \mathbf{c}_i^{S\alpha} \\ \mathbf{c}_i^{S\beta} \end{pmatrix}$$

siendo ϕ^X ($X=L,S$) matrices cuyos índices corresponden a las funciones de base de componentes grandes(L) y pequeñas (S).

Reemplazando la expresión de los espinores u orbitales moleculares en término de las funciones de base y los coeficientes, la energía queda expresada como función de los coeficientes, que son los nuevos parámetros variacionales:

$$E = E(\mathbf{c}, \mathbf{c}^\dagger)$$

Luego se minimiza la energía respecto de todos los parámetros variacionales, con la restricción de que los orbitales sean ortogonales, lo que lleva a la ecuación

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (2.13)$$

con

$$\begin{aligned} F_{\lambda\rho} &= h_{D\lambda\rho} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} (\langle \lambda\nu | \rho\mu \rangle - \langle \lambda\nu | \mu\rho \rangle) \\ \mathbf{D} &= \mathbf{c}\mathbf{c}^\dagger \end{aligned} \quad (2.14)$$

En la última ecuación los índices λ, ρ, \dots denotan los orbitales de la base ϕ .

Las expresiones explícitas de las matrices de la ecuación 2.14 en la base atómica son:

$$h_{D\lambda\rho} = \begin{pmatrix} \langle \lambda^L | V(\mathbf{r}_N) | \rho^L \rangle & 0 & c \langle \lambda^L | p_z | \rho^S \rangle & c \langle \lambda^L | p_x - ip_y | \rho^S \rangle \\ 0 & \langle \lambda^L | V(\mathbf{r}_N) | \rho^L \rangle & c \langle \lambda^L | p_x + ip_y | \rho^S \rangle & -c \langle \lambda^L | p_z | \rho^S \rangle \\ c \langle \lambda^S | p_z | \rho^L \rangle & c \langle \lambda^S | p_x - ip_y | \rho^S \rangle & \langle \lambda^S | V(\mathbf{r}_N) - 2mc^2 | \rho^S \rangle & 0 \\ c \langle \lambda^S | p_x + ip_y | \rho^L \rangle & -c \langle \lambda^S | p_z | \rho^L \rangle & 0 & \langle \lambda^S | V(\mathbf{r}_N) - 2mc^2 | \rho^S \rangle \end{pmatrix}$$

$$S_{\lambda\rho} = \begin{pmatrix} \langle \lambda^L | \rho^L \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle \lambda^L | \rho^L \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle \lambda^S | \rho^S \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \lambda^S | \rho^S \rangle \end{pmatrix}$$

El término de dos cuerpos en la ecuación 2.13 es :

$$\mathbf{F}_{\lambda\rho}^{[2]} = \mathbf{J}_{\lambda\rho} - \mathbf{K}_{\lambda\rho}$$

$$J_{\lambda\rho}^{uv} = \delta_{uv} \sum_x \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{xx} \langle \lambda^u \nu^x | \rho^u \mu^u \rangle \quad (2.15)$$

$$K_{\lambda\rho}^{uv} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{uv} \langle \lambda^u \nu^v | \mu^u \rho^v \rangle \quad (2.16)$$

En las últimas ecuaciones u, v, x son índices que pueden tomar los valores $L\alpha, L\beta, S\alpha, S\beta$.

2.2.4 Base de funciones

Dado que computacionalmente es imposible desarrollar los orbitales en una base completa, se utilizan bases de tamaño finito en el desarrollo. Entre los distintos tipos de bases que se pueden utilizar están los orbitales de *Slater* que parten de las soluciones del átomo hidrogenoide para cada tipo de átomo de la molécula. Debido a la dificultad en obtener los elementos de matriz de este tipo de orbitales, en particular las integrales de dos cuerpos, se utilizan bases de funciones gaussianas en la parte radial de cada función de base atómica. Para este tipo de funciones las integrales de dos cuerpos se pueden calcular de manera más simple a través, por ejemplo, de la transformación de Fourier. Por otro lado sus derivadas tienen relaciones de recurrencia que simplifican el cálculo de los elementos de matriz de gradientes y momentos dipolares a partir de las integrales de solapamiento.

Las funciones gaussianas que se utilizan están centradas en cada átomo de la molécula, con un determinado autovalor l (indicando el módulo impulso angular orbital), y una determinada proyección m de l_z . Este tipo de funciones de base pueden ser cartesianas :

$$G_{ijk}(\mathbf{r}_N) = \mathcal{N} x_N^i y_N^j z_N^k R_{nl}, \quad i + j + k = l$$

$$R_{nl} = \mathcal{N} \exp(-\alpha r_N^2) \quad (2.17)$$

o esféricas :

$$G_{nlm}(\mathbf{r}_N) = \mathcal{N} Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nl}$$

$$R_{nl} = \mathcal{N} r_N^{2n-l-2} \exp(-\alpha r_N^2) \quad (2.18)$$

según el tipo de funciones que se utilice para describir su parte angular.

En las últimas expresiones N indica el núcleo atómico en el cual la gaussiana está centrada y \mathcal{N} es una constante de normalización para cada función.

Debido al truncamiento que se realiza en la base, el cálculo numérico de la energía no es exacto. Se puede minimizar esta inexactitud si la base se elige adecuadamente. Una forma de hacerlo es minimizando la energía mediante la variación de los exponentes de las distintas simetrías. Otra forma podría ser ajustar el desarrollo de funciones de base a soluciones aproximadas del problema que se estudia.

Además, en el caso relativista, hay que tener en cuenta que el espectro de la ecuación de *Dirac* no es acotado por abajo, y por lo tanto el método variacional propuesto en la sección anterior puede dar resultados incorrectos[23, 24]. Este problema se puede resolver utilizando la prescripción del balance cinético[25]. En dicha prescripción la base de componentes pequeñas se genera a partir de cada función de la base de componentes grandes a través de la relación:

$$|\Psi_i^S\rangle = \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} |\Psi_i^L\rangle \quad (2.19)$$

La base de componentes grandes generalmente se obtiene a partir de bases no-relativistas. Para el caso de bases de funciones gaussianas, a partir de una gaussiana G_{nlm} se obtiene una combinación de dos nuevas gaussianas:

$$\frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} G_l^L = c_+ G_{l+1} + c_- G_{l-1} \quad (2.20)$$

Las funciones obtenidas a partir de la ecuación 2.19 están en relación 1:1 en lo que respecta al número de funciones. Esta forma de generar la base es la prescripción de *Balance Cinético Restringido*(RKB). Utilizando directamente dicha expresión, la base de componentes pequeñas no es real, lo cual trae complicaciones en el cálculo de los elementos de matriz atómicos. La alternativa es incluir separadamente cada una de las funciones que se generan en la ecuación 2.20, es decir $\{G_{l+1}, G_{l-1}\}$. Esta prescripción es el *Balance Cinético No Restringido* (URKB).

De esta forma la base de funciones de la componente pequenã es real, pero la relación entre componentes grandes y pequenãs es aproximadamente 1:2.

Entonces, si n^L es el tamaño de la base de componentes grandes, en el RKB se tendrá $2n^L$ funciones de base, mientras que en el URKB aproximadamente habrá $3n^L$.

Si bien RKB tiene menor número de funciones de base, en este caso las funciones de base no son reales, lo cual dificulta la implementación. En la referencia [34] Trond Saue *et. al.* recomendaron utilizar el RKB en los cálculos de funciones de onda relativista, aunque en una referencia reciente[11] se mostró que con la misma base de componentes grandes, URKB da más flexibilidad a la base pequeña, y la componente diamagnética converge más rápidamente a la saturación.

2.2.5 Límite no relativista, $c \rightarrow \infty$

Cuando en la ecuación de Dirac-Fock se hace tender $c \rightarrow \infty$, se obtiene la ecuación de *Hartree-Fock* no-relativista. Esta ecuación en principio contiene funciones de onda espín orbital de dos componentes, en cuyo caso se habla de un método No-restringido.

En el *Hartree-Fock* Restringido las funciones espín orbital tienen la forma $\psi_j(i) = \psi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \psi(\mathbf{r})\eta(\sigma)$ con $\eta(\sigma)$ puramente *up* o puramente *down*.

En este caso los elementos de matriz del operador de Fock se escriben :

$$\langle i|F|j\rangle = \langle i|h|j\rangle + \sum_{i \neq j}^{n/2} (2\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle) \quad (2.21)$$

En la última ecuación los índices j e i denotan los orbitales ψ_j y ψ_i respectivamente.

En esta ecuación el último estado ocupado es el número $n/2$.

Para resolver el problema es conveniente transformar la ecuación de *Hartree-Fock* en una ecuación matricial. Esto se logra tal como se describe en la siguiente sección, y fué propuesto Roothaan[26]

Las ecuaciones de Roothaan

Introduciendo una base de orbitales $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\}$:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} |\phi_{\mu}\rangle \quad (2.22)$$

en la ecuación de *Hartree-Fock* y aplicando ϕ_{λ} a izquierda se tendrá :

$$\sum_{\mu} F_{\lambda\mu} c_{\mu i} = \sum_{\mu} S_{\lambda\mu} c_{\mu i} \epsilon_i \quad (2.23)$$

La matriz de Fock en la base $\{\phi_{\mu}\}$ está dada por :

$$\begin{aligned} F_{\lambda\mu} &= \langle \lambda | h | \mu \rangle + \sum_j^{n/2} \{ 2 \langle \lambda j | \mu j \rangle - \langle \lambda j | j \mu \rangle \} \\ &= \langle \lambda | h | \mu \rangle + \sum_{\kappa, \sigma} \left(\sum_j^{n/2} c_{\kappa j} c_{j\sigma}^* \right) \{ 2 \langle \lambda \kappa | \mu \sigma \rangle - \langle \lambda \kappa | \sigma \mu \rangle \} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Dado que para sistemas con capa cerrada la matriz densidad es $P_{\mu\nu} = 2 \sum_j c_{\mu j} c_{j\nu}^*$ se tendrá

$$F_{\lambda\mu} = \langle \lambda | h | \mu \rangle + \sum_{\kappa, \sigma} P_{\kappa\sigma} \{ \langle \lambda \kappa | \mu \sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \lambda \kappa | \sigma \mu \rangle \} \quad (2.25)$$

La ecuación 2.23 corresponde a la solución de un problema de autovalores y autovectores no ortogonales. Para resolver el problema se proponen coeficientes iniciales calculando la matriz de *Fock* inicial. El resultado de diagonalizar la matriz de *Fock* del paso i -ésimo es utilizado para el cálculo de la matriz de *Fock* del paso $i + 1$, y así sucesivamente.

2.2.6 Correlación Electrónica

El método de *Hartree-Fock* restringido generalmente describe bien la solución del problema de átomos y moléculas a distancias internucleares de equilibrio[27]. En estos casos la descripción del estado puede ser mejorada agregando la correlación dinámica mediante métodos perturbativos.

En algunos casos, como en la disociación de moléculas, el método de *Hartree-Fock* Restringido no describe adecuadamente el estado fundamental del sistema. En parte debido a la restricción impuesta de que cada espín orbital tenga una proyección de espín definida, y en parte por el hecho de que al tomar como promedio la repulsión entre electrones, falla al describir el incremento de la repulsión entre electrones muy próximos.

Una opción puede ser proponer un método no-restringido, donde cada espín orbital es representado por una de las dos funciones $\{ \phi^\alpha, \phi^\beta \}$, que luego son optimizadas independientemente. Este método puede describir cualitativamente la energía en la disociación de una molécula, pero no tiene espín total definido.

En los casos donde *Hartree-Fock* no sea adecuado para describir el estado fundamental del sistema, se puede utilizar el método de interacción de configuraciones (CI). En este método se generan configuraciones a partir de los orbitales de *Hartree-Fock*. En principio se generan todos los determinantes posibles que incluyan los orbitales de *Hartree-Fock* de acuerdo al número de electrones del sistema, al tamaño de la base utilizada y a las simetrías (Full CI)[28]. Estos determinantes se pueden clasificar de acuerdo al número de excitaciones incluidas en el determinante. En una excitación simple se reemplaza un orbital ocupado por un vacante, en una excitación doble se intercambian dos orbitales ocupados por dos vacantes, etc. Por ejemplo, en el método CI(SD) se incluyen excitaciones simples y dobles.

En el Método Multiconfiguracional, se propone a la función de onda como combinación lineal de determinantes formados por orbitales moleculares. Se calculan los orbitales y los coeficientes de los distintos determinantes mediante el principio variacional[28].

2.2.7 Partícula en un campo externo

Cuando se aplica un campo externo, el momento lineal \mathbf{p} debe ser reemplazado por el impulso canónico conjugado $(E, p) \rightarrow (E - V(\mathbf{r}), \boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + e\mathbf{A})$, siendo $V(\mathbf{r})$ el potencial escalar aplicado y \mathbf{A} el potencial vector. En estas condiciones el hamiltoniano de *Dirac* de ecuación 2.9 (sin incluir la interacción electrón-electrón) toma la forma :

$$h_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) + \beta mc^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

La ecuación de *Dirac* en este caso es :

$$(mc^2 + V(\mathbf{r}))\psi^L + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^S = E\psi^L \quad (2.27)$$

$$(-mc^2 + V(\mathbf{r}))\psi^S + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L = E\psi^S \quad (2.28)$$

Límite no relativista

Para obtener el límite no relativista de la ecuación 2.27, es conveniente realizar un corrimiento de la energía en mc^2 . Luego de esta transformación :

$$\begin{aligned} (V(\mathbf{r}))\psi^L + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^S &= E\psi^L \\ (-2mc^2 + V(\mathbf{r}))\psi^S + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L &= E\psi^S \end{aligned} \quad (2.29)$$

Para energías positivas ψ^S es pequeña comparada con ψ^L , y es posible despejar ψ^S de la segunda de las ecuaciones 2.29 :

$$\begin{aligned} (-2mc^2 - E + V(\mathbf{r}))\psi^S &= -c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L \\ \psi^S &= (2mc^2 + E - V(\mathbf{r}))^{-1}c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L \\ \psi^S &= (2mc^2 + E - V(\mathbf{r}))^{-1}c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L \\ \psi^S &= \frac{1}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L \end{aligned} \quad (2.30)$$

Reemplazando este resultado en la primera de las ecuaciones 2.29 se tendrá :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r})\psi^L + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^S &= E\psi^L \\ V(\mathbf{r})\psi^L + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\frac{1}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L &= E\psi^L \\ (V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2m}\boldsymbol{\pi}^2 - \frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B})\psi^L &= E\psi^L \end{aligned} \quad (2.31)$$

La última ecuación es la ecuación de *Pauli*. La función de onda ψ^L posee en principio componentes α y β de espín electrónico.

La ecuación de *Pauli* ha demostrado reproducir el factor giromagnético correcto para el electrón : $g = 2^2$.

El límite no relativista de la ecuación de Dirac es la ecuación no relativista de una partícula con espín $\frac{1}{2}$, confirmando entonces que en la teoría relativista el espín del electrón es descrito desde primeros principios.

2.3 Los parámetros de RMN

En la presente sección se estudian los efectos que producen los campos magnéticos cuando actúan sobre el sistema molecular. Se considerará que los campos son débiles, y que se puede utilizar como punto de partida la función de onda electrónica solución de la ecuación de *Dirac-Fock* descrita en la sección anterior.

Al aplicar un campo magnético externo $\mathbf{B}_o = B_o \hat{z}$ a un sistema molecular, los átomos con espín nuclear neto no nulo interactúan con dicho campo a través de su energía magnética, dando origen a $2I_N + 1$ subniveles de energía. La energía de cada nivel estará dada por :

$$E = -\mu_N \mathbf{B}_o = -\hbar \gamma m_I B_o$$

siendo m_I el número cuántico que representa un autoestado de I_z , que puede tomar los valores $-I, -I + 1, \dots, I - 1, I$.

De acuerdo a la regla de transición dipolar, en la cual $\Delta m_I = \pm 1$, se puede aplicar un campo variable de amplitud B_1 y frecuencia ν , obteniéndose transiciones cuando

$$\nu = \gamma_N / (2\pi) B_o \tag{2.32}$$

En la última expresión ν es la frecuencia de *Larmor*. Para un campo de 1T se obtiene, por ejemplo para ^1H , una frecuencia de 40 MHz [1].

² $g=2.002$ si se le aplican correcciones de QED

Si la frecuencia de resonancia, cuya expresión es la 2.32; solo dependiera de γ_N , el experimento de Resonancia Magnética sería de poca utilidad en la física molecular. Las aplicaciones a la Química de este experimento se pusieron en evidencia cuando se observó el efecto denominado *corrimiento químico*. La base del mismo es que la distribución electrónica afecta la interacción entre el núcleo y el campo externo, de manera que :

$$E = -\mu_N(1 - \sigma(N))B_o \quad (2.33)$$

$\sigma(N)$ es el tensor de apantallamiento magnético nuclear, adimensional y usualmente expresado en partes por millón. Dado que este tensor está vinculado con la distribución electrónica molecular, el mismo átomo en distintos lugares en la molécula tendrá un frecuencia de resonancia diferente, dando lugar a un espectro de líneas diferentes que distinguen el mismo tipo átomo en distintos entornos moleculares.

Conociendo la frecuencia de resonancia y el valor del campo aplicado, sería en principio posible obtener $\sigma(N)$ a partir de la ecuación 2.33. Sin embargo esto no es factible, ya que en la práctica no es posible medir el campo con la precisión necesaria. Es por ello que es más conveniente dejar fijo el campo y variar la frecuencia hasta encontrar la condición de resonancia. El procedimiento que se utiliza en los experimentos consiste en medir la frecuencia de resonancia del átomo de prueba en un compuesto estandar y entonces se refiere la medición en cualquier molécula a dicho compuesto a través del corrimiento químico definido como[29, 30]:

$$\delta(N) = 10^6 \frac{(\nu_N - \nu_{Nref})}{\nu_{Nref}} \quad (2.34)$$

y en términos de apantallamientos absolutos $\delta(N)$ se puede expresar como :

$$\delta = 10^6 \frac{(\sigma_{Nref} - \sigma_N)}{1 - \sigma_{Nref}} \quad (2.35)$$

Para el caso del proton ^1H , la referencia usualmente utilizada es la frecuencia del H en la molécula *tetrametil-silano* ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). A temperatura ambiente los hidrógenos de esta molécula son equivalentes debido a efectos de rotación en solución.

En el espectro de RMN, usualmente se observa que las líneas de resonancia de un átomo en una molécula se desdoblan en varias líneas (espectro de primer orden). Este efecto se debe a la interacción entre espines nucleares, cuya forma es :

$$E = \sum_{NM} h \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{J}_T \cdot \mathbf{I}_M \quad (2.36)$$

En la ecuación 2.36 \mathbf{J}_T es el tensor de acoplamiento entre los espines \mathbf{I}_N e \mathbf{I}_M , medido en Hertz. Al igual que el apantallamiento magnético, \mathbf{J}_T contiene información sobre el entorno molecular.

El desdoblamiento en las líneas puede ser entendido si se considera el espectro magnético de los núcleos de espín 1/2 de una molécula diatómica ³. Los niveles se pueden representar mediante estados de espín total $I = 1$ e $I = 0$. En ausencia de la interacción espín-espín los estados de $I_Z = 0$ total son degenerados. Al considerar la interacción espín-espín, los niveles presentan un cambio de energía :

$$\Delta E = hJ_T \frac{1}{2} (I(I+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)) \quad (2.37)$$

En la última expresión se puede notar que el corrimiento de los estados con $I = 1$ es $\Delta E = 1/4hJ_T$ mientras que para el nivel con $I = 0$, $\Delta E = -3/4hJ_T$. Las transiciones permitidas entre niveles son aquellas para las que $\Delta I_{1z} = \pm 1$, $\Delta I_{2z} = 0$ o $\Delta I_{1z} = 0$, $\Delta I_{2z} = \pm 1$. La frecuencia de resonancia presentará un cambio de $1/4J_T$ y de $-3/4J_T$, lo cual desdobra las líneas espectrales en dos.

El acoplamiento J_T en moléculas se descompone en una interacción directa y otra mediada por los electrones o indirecta:

$$\mathbf{J}_T = (\mathbf{D} + \mathbf{J})$$

Mientras el acoplamiento directo tiene información estructural de la molécula, el acoplamiento indirecto da información acerca de la distribución electrónica molecular.

Dado que el acoplamiento se puede calcular como la interacción entre el campo magnético de un núcleo con el momento magnético de otro núcleo, el orden de

³ en una molécula diatómica el hamiltoniano de interacción espín campo externo se puede expresar como $H = (I_{1z} + I_{2z})(1 - \sigma)B$

magnitud de la interacción puede ser estimado conociendo el valor de dicho campo en cada núcleo. Para el caso de la interacción directa, el campo magnético de hidrógeno es del orden de la décima de mT, mientras que el campo asociado a un corrimiento de 10 ppm en un campo de 2 T es de aproximadamente $20 \mu\text{T}$ [31]. Esto implica que para observar el acoplamiento indirecto y el corrimiento químico es necesario que la contribución del término directo se anule. Esto ocurre en solución, donde la orientación de los dipolos magnéticos es al azar. En sólidos esto también es posible modificando el eje de rotación de una muestra en torno a un cierto ángulo [1] respecto del eje del cristal.

A partir de los tensores $\sigma(N)_{\alpha,\beta}$ y $J(NM)_{\alpha,\beta}$ es posible definir las partes isotrópica y la anisotropía como :

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \\ \Delta\sigma &= \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ J &= \frac{1}{3}(J_{xx} + J_{yy} + J_{zz}) \\ \Delta J &= J_{zz} - \frac{1}{2}(J_{xx} + J_{yy})\end{aligned}$$

2.3.1 Teoría de RMN

Introducción

El experimento de RMN tiene su base en la interacción magnética entre la molécula y un campo externo \mathbf{B}_o , lo que define la frecuencia de *Larmor* y de transición involucrada en el fenómeno magnético. En particular son de interés el corrimiento químico y el acoplamiento indirecto entre espines nucleares \mathbf{J} . Estos parámetros surgen de la interacción entre los campos y los electrones de la molécula. En dicha interacción se considera los potenciales vectoriales debidos al campo externo y al campo de los distintos núcleos :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{A}_B(\mathbf{r}_i) + \sum_N \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_i)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_B(\mathbf{r}_i) &= \frac{1}{2}\mathbf{B}_o \times \mathbf{r}_{i0} \\ \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_i) &= \frac{\mu_o}{4\pi}\boldsymbol{\mu}_N \times \frac{\mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^3}\end{aligned}\quad (2.38)$$

donde \mathbf{r}_{i0} es el origen del *gauge* del campo.

Dentro de la teoría de perturbaciones, la corrección a la energía debida a la presencia de los campos es :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (2.39)$$

$$= E^{(0)} + \langle 0|\hat{V}|0\rangle + \sum_N \frac{\langle 0|\hat{V}|N\rangle\langle N|\hat{V}|0\rangle}{E_0 - E_N} + \dots \quad (2.40)$$

donde en la última expresión \hat{V} es la suma de todas las contribuciones magnéticas, y los estados $|N\rangle$ provienen de la solución del problema electrónico discutido en las primeras secciones del presente capítulo.

Se pueden obtener el acoplamiento entre espines nucleares y el apantallamiento magnético nuclear, partiendo de la energía [32] :

$$J(NM)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial I_{\alpha N} \partial I_{\beta M}} \quad (2.41)$$

$$\sigma(N)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{\alpha N} \partial B_{\beta o}} \quad (2.42)$$

y evaluando el resultado para un campo magnético y el espín nuclear nulo.

Esto se puede ver directamente de las definiciones de σ y J :

$$E(\mu_N, B_o) = E^{(0)} + \mu_{\alpha N} \sigma(N)_{\alpha,\beta} B_{o,\beta} + \sum_M \hbar I_{\alpha N} J(NM)_{\alpha,\beta} I_{\alpha M} + \dots \quad (2.43)$$

Teoría no-relativista

En la teoría no relativista, formulada por Ramsey entre 1950 y 1953 [2], se parte del hamiltoniano de *Pauli*, que es el hamiltoniano no relativista del sistema de electrones ligados en un campo magnético e incluye fenomenológicamente el espín en la energía cinética. Tiene la siguiente expresión :

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)))^2 + V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{4\pi\epsilon_o r_{ij}} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.44)$$

Si en la fórmula 2.44 se desarrolla el cuadrado de la suma de \mathbf{p} y \mathbf{A} se tendrá que :

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} (\mathbf{p}^2 + e^2 \mathbf{A}_B^2 + e^2 \sum_{N,M} \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{A}_M + 2 \sum_N \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{p} + 2 \mathbf{A}_B \cdot \mathbf{p} + e\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_o + e\hbar \sum_N \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_N) + V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{4\pi\epsilon_o r_{ij}} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.45)$$

$$(2.46)$$

donde \mathbf{B}_N es el campo magnético debido a los núcleos, cuya expresión es :

$$\mathbf{B}_N = \frac{\mu_o}{4\pi} \left(3 \frac{\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_{iN} \mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_N}{r_{iN}^3} + \frac{8}{3} \pi \delta(r_{iN}) \boldsymbol{\mu}_N \right) \quad (2.47)$$

Introduciendo 2.47 en el hamiltoniano de ecuación 2.45 y considerando términos que contribuyan a la energía magnética a primer orden en \mathbf{B}_o o $\boldsymbol{\mu}_N$ se obtienen los mecanismos :

$$\begin{aligned} H_N^{FC} &= \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{e}{2m} \hbar \frac{8}{3} \pi \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_N \delta(r_{iN}) \\ H_N^{SD} &= \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{e}{2m} \sum_i \hbar \left(3 \frac{\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_{iN} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^5} - \frac{\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_N}{r_{iN}^3} \right) \\ H_N^{PSO} &= \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{e}{m} \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_N}{r_{iN}^3} \\ H^{OZ} &= \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{e}{2m} \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{B}_o \end{aligned} \quad (2.48)$$

donde H_N^{FC} es el operador *Contacto de Fermi*, H_N^{SD} es el operador *Espín Dipolar* y H_N^{PSO} es el operador *Espín Orbital Paramagnético*.

Por otro lado, los términos de segundo orden relacionados con la interacción espín-espín y la interacción campo- espín son ⁴:

⁴ El término proporcional al cuadrado del campo externo contribuye a la susceptibilidad

$$\begin{aligned}
H_{B,\mu_N}^{DS} &= -\frac{e}{2} \frac{\mu_o}{4\pi} \sum_i \left(\left(\frac{\mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^3} \cdot \mathbf{r}_{io} \right) (\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{B}_o) - (\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_{io}) \left(\mathbf{B}_o \cdot \frac{\mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^3} \right) \right) \\
H_{\mu_N,\mu_M}^{DS} &= \frac{e^2}{2m} \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right)^2 \sum_i \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_N \cdot \boldsymbol{\mu}_M \mathbf{r}_{iN} \cdot \mathbf{r}_{iM}}{r_{iN}^3 r_{iM}^3} - \frac{\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_{iM} \boldsymbol{\mu}_M \cdot \mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^3 r_{iM}^3} \right) \quad (2.49)
\end{aligned}$$

Aplicando la teoría de perturbaciones (ecuación 2.39) la definición de $\sigma(N)$ (ecuación 2.41) y reemplazando por V los operadores que contribuyen a σ , dados por las ecuaciones 2.48 y 2.49 se tiene :

$$\sigma(N)_{\alpha\beta} = \langle 0 | \frac{\partial^2 H_{\mu,B}^{DS}}{\partial \mu_{\alpha N} \partial B_{\beta o}} | 0 \rangle + \frac{\partial^2}{\partial \mu_{\alpha N} \partial B_{\beta o}} \sum_N \left(\frac{\langle 0 | H^{OZ} | N \rangle \langle N | H^{PSO} | 0 \rangle}{(E_0 - E_N)} + h.c. \right) \quad (2.50)$$

El primer término del miembro de la derecha se denomina *diamagnético*, mientras el otro término que contiene la suma sobre estados constituye la parte *paramagnética* de $\sigma(N)$.

Entonces, en la misma manera, para el acoplamiento entre espines nucleares :

$$J(NM)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \left\{ \langle 0 | \frac{\partial^2 H_{\mu_N,\mu_M}^{DS}}{\partial I_{\alpha N} \partial I_{\beta M}} | 0 \rangle + \frac{\partial^2}{\partial I_{\alpha N} \partial I_{\beta M}} \sum_N \left(\frac{\langle 0 | H^{FC} | N \rangle \langle N | H^{FC} | 0 \rangle}{(E_0 - E_N)} \right) \right. \quad (2.51)$$

$$\left. + \frac{\langle 0 | H^{SD} | N \rangle \langle N | H^{SD} | 0 \rangle}{(E_0 - E_N)} + \frac{\langle 0 | H^{PSO} | N \rangle \langle N | H^{PSO} | 0 \rangle}{(E_0 - E_N)} + h.c. \right\} \quad (2.52)$$

En el régimen no relativista, J se describe mediante cuatro mecanismos diferentes:

- FC y SD relacionados con el espín electrónico.
- PSO y DSO tiene su origen en el momento angular orbital.

Teoría relativista

El hamiltoniano relativista de un sistema de electrones en presencia de un campo magnético tiene la forma :

$$H = \sum_i c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot (\mathbf{p}_i + e \mathbf{A}_i) + \beta m c^2 + V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.53)$$

La fórmula 2.53 puede ser expresada como :

$$\begin{aligned} H &= H^0 + H_B + \sum_N H_N \\ H_B &= \sum_i ec\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{A}_B(\mathbf{r}_i) \\ H_N &= \sum_i ec\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_i) \end{aligned}$$

donde $\mathbf{A}_B(\mathbf{r}_i)$ y $\mathbf{A}_N(\mathbf{r}_i)$ son los potenciales vectoriales correspondientes a los campos magnético externo y de espín nuclear respectivamente.

Utilizando las ecuaciones 2.38 y cambiando cíclicamente los vectores en los productos mixtos:

$$\begin{aligned} H_B &= - \sum_i \frac{ec}{2} \mathbf{B} \cdot (\boldsymbol{\alpha}_i \times \mathbf{r}_{io}) \\ H_N &= - \sum_i ec \frac{\mu_o}{4\pi} \boldsymbol{\mu}_N \cdot (\boldsymbol{\alpha}_i \times \frac{\mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^3}) \end{aligned}$$

Aplicando las ecuaciones 2.39 y 2.41 al caso relativista se obtiene :

$$\begin{aligned} \sigma(N)_{\alpha\beta} &= \frac{\partial^2}{\partial\mu_{\alpha N} \partial B_{\beta o}} \sum_N \left(\frac{\langle 0|H_B|N\rangle \langle N|H_N|0\rangle}{(E_0 - E_N)} + h.c. \right) \\ J(NM)_{\alpha\beta} &= \frac{\partial^2}{\partial\mu_{\alpha N} \partial\mu_{\beta M}} \sum_N \left(\frac{\langle 0|H_N|N\rangle \langle N|H_M|0\rangle}{(E_0 - E_N)} + h.c. \right) \end{aligned} \quad (2.54)$$

Como se puede observar en las ecuaciones 2.54, dentro de la teoría relativista, los parámetros espectroscópicos de RMN no presentan contribuciones en el primer orden de teoría de perturbaciones.

La definición de la parte *diamagnética* y *paramagnética* no puede ser hecha de la misma forma que en la teoría no-relativista.

Limite No relativista

Sternheim [33], fué el primero que propuso que el diamagnetismo tiene su origen en la contribución de energías negativas a la suma en la ecuación 2.54. En 1983 Pyykko y Pyper [5, 6] generalizaron el formalismo reemplazando la suma sobre orbitales a una suma sobre funciones de onda de N partículas independientes.

Los estados N-electrónicos consistentes con la teoría de QED suponen que los estados de energía negativa están desocupados. Por lo tanto es posible una transición entre estados ligados y los *virtuales* de energía negativa[34]. Por otro lado la suma sobre estados multi-electrónicos de las ecuaciones 2.54 se puede aproximar como una suma sobre estados mono-electrónicos⁵ :

$$\sigma(N)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2}{\partial\mu_{\alpha N}\partial B_{\beta o}} \sum_{ia} \left(\frac{\langle i|H_B|a\rangle\langle a|H_N|i\rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_a)} + h.c. \right) \quad (2.55)$$

$$J(NM)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2}{\partial\mu_{\alpha N}\partial\mu_{\beta M}} \sum_{ia} \left(\frac{\langle i|H_N|a\rangle\langle a|H_M|i\rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_a)} + h.c. \right) \quad (2.56)$$

Estas sumas se pueden dividir en dos : una que considera orbitales de energías positivas y otra que considera los de energías negativas. Entonces, por ejemplo, para $\sigma(N)$ se tiene :

$$\sigma(N)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2}{\partial\mu_{\alpha N}\partial B_{\beta o}} \sum_{ia} \frac{\langle i|H_B|a\rangle\langle a|H_N|i\rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_a)} + \sum_{i\bar{a}} \frac{\langle i|H_B|\bar{a}\rangle\langle \bar{a}|H_N|i\rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})} + h.c. \quad (2.57)$$

Ya que ϵ_i es la energía de un estado ocupado, y $\epsilon_{\bar{a}}$ corresponde a un estado de energía menor que $-2mc^2$, la diferencia $(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}}) \simeq 2mc^2$. Si se desprecia la contribución a 2.57 de los estados tales que $\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}}$ sea mucho mayor que $2mc^2$:

$$\sigma(N)_{\alpha\beta} \simeq \frac{\partial^2}{\partial\mu_{\alpha N}\partial B_{\beta o}} \sum_{ia} \frac{\langle i|H_B|a\rangle\langle a|H_N|i\rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_a)} + \sum_{i\bar{a}} \frac{\langle i|H_B|\bar{a}\rangle\langle \bar{a}|H_N|i\rangle}{2mc^2} + h.c. \quad (2.58)$$

Utilizando la relación de completitud

$$\sum_a |a\rangle\langle a| + |\bar{a}\rangle\langle \bar{a}| = 1$$

se puede reescribir la ecuación 2.58 como [9] :

$$\sigma(N)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2}{\partial\mu_{\alpha N}\partial B_{\beta o}} \sum_{ia} \frac{\langle i|H_B|a\rangle\langle a|H_N|i\rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_a)} + \frac{\langle i|H_B H_N|i\rangle}{2mc^2} - \sum_{ia} \frac{\langle i|H_B|a\rangle\langle a|H_N|i\rangle}{2mc^2} + h.c. \quad (2.59)$$

Cabe tener en cuenta lo siguiente

⁵ Se supone que el estado fundamental se expresa como un único determinante de Slater de N funciones mono-electrónicas obtenidas mediante DHF

1. ψ^L es de orden c^0 en el límite $c \rightarrow \infty$, mientras que $\psi^S \simeq \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \psi^L$
2. $\langle p|H|q \rangle \simeq \langle p^L | \{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}), (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\} | q^L \rangle = O(c^0)$
3. $\langle p|H^2|q \rangle \simeq c^2 \langle p^L | A^2 | q^L \rangle$ tiene contribuciones de orden c^2 , y por lo tanto al introducirlo en la ecuación 2.59 no es nulo en el límite $c \rightarrow \infty$.

En la expresión 2 $\{ \dots, \dots \}$ denota el anticonmutador entre dos operadores.

A partir de este análisis se puede obtener el límite no-relativista de la suma sobre energías negativas 2.58. El resultado es :

$$\sigma^-(N)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_{\alpha N} \partial B_{\beta o}} \sum_i \frac{e^2}{2m} \langle i | \mathbf{A}_N \mathbf{A}_B | i \rangle + h.c. \quad (2.60)$$

que efectivamente corresponde a la expresión de la parte diamagnética del apantallamiento magnético en el dominio no-relativista.

El término paramagnético no-relativista se obtiene utilizando la relación 2 de arriba,

$$\begin{aligned} \langle p|H|q \rangle &= \frac{e}{2m} \langle p^L | \{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}), (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\} | q^L \rangle \\ \{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}), (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\} &= 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (2.61)$$

Teniendo en cuenta que $\mathbf{A} = \mathbf{A}_B + \sum_N \mathbf{A}_N$ y que $\mathbf{B} = \sum_N \mathbf{B}_N + \mathbf{B}_o$ el anticonmutador de la ecuación 2.61 es

$$\{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}), (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{l} + 2 \frac{\mu_0}{4\pi} \boldsymbol{\mu}_N \cdot \frac{\mathbf{l}}{r_N^3} + \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{B}_o + \mathbf{B}_N) \quad (2.62)$$

En la última ecuación no se ha escrito la suma sobre los núcleos. Teniendo en cuenta que el campo de los núcleos tiene como expresión :

$$\mathbf{B}_N = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\sum_i \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}_{iN}) \boldsymbol{\mu}_N + 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_{iN}) \mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_N}{r_{iN}^3} \right) \quad (2.63)$$

e insertando la expresión 2.63 en la ecuación anterior, en el límite no relativista la suma sobre estados de energía positiva en la ecuación 2.58 tiende a la componente paramagnética de $\sigma(N)^6$. En la ecuación 2.62 aparecen términos que no dependen del espín electrónico. Estos son el Orbital Paramagnético (PSO) y el Zeeman Orbital (OZ). Además el FC y SD que provienen del término que involucra al rotor del potencial magnético nuclear.

Los cálculos que se realizan con la teoría de perturbaciones de segundo orden requieren el conocimiento del espectro completo de energías de la molécula, es decir, el estado fundamental y tantos estados excitados como sean necesarios para que la suma sobre estados converga.

La forma más conveniente de calcular correcciones de segundo orden y a la vez obtener energías de los estados excitados es a través del marco más general de la teoría de respuesta lineal[35]. Dentro de este marco es posible también tratar correcciones que provengan de campos que dependan explícitamente del tiempo t .

2.3.2 Teoría de Respuesta Lineal

Consideremos el caso de un campo externo que actúa sobre un sistema de N partículas interactuantes descrito mediante un hamiltoniano \hat{H} . El vector de estado en la representación de Schrödinger cumple con la ecuación :

$$i\hbar\partial_t|\Psi_0(t)\rangle = \hat{H}|\Psi_0(t)\rangle$$

Si a tiempo $t = -\infty$ se aplica una perturbación $\hat{V}(t)$, la función de onda será solución de :

$$i\hbar\partial_t|\Psi(t)\rangle = (\hat{H} + \hat{V}(t))|\Psi(t)\rangle$$

Pasando a la representación de interacción

$$|\Psi_S(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\Psi_I(t)\rangle$$

Utilizando la definición del operador de evolución temporal :

⁶ existe un término similar en la suma sobre estados de energía negativa, pero este tiende a cero ya que está dividido por un número de orden $2mc^2$

$$|\Psi_I(t)\rangle = \hat{U}(t, -\infty)|\Psi_I(-\infty)\rangle = \hat{U}(t, -\infty)|\Psi_I\rangle$$

se obtiene una ecuación para el operador de evolución que tiene la forma :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, -\infty) = V_I \hat{U}(t, -\infty)$$

De donde

$$\hat{U}(t, -\infty) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{V}_I(t') \hat{U}(t', -\infty)$$

El valor medio de cualquier magnitud O presentará un cambio cuando al sistema se le aplica una perturbación. Se puede conocer este cambio a través del operador de evolución temporal de acuerdo a la siguiente ecuación :

$$\langle \Psi_I(t) | \hat{O}_I(t) | \Psi_I(t) \rangle = \langle \Psi_I | U^\dagger(t, -\infty) \hat{O}_I(t) U(t, -\infty) | \Psi_I \rangle \quad (2.64)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \Psi_I | (\hat{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{V}_I(t') \hat{U}(t', -\infty) + \dots) \hat{O}_I(t) \\ & \quad (\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt'' \hat{V}_I(t'') \hat{U}(t'', -\infty) + \dots) | \Psi_I \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.65)$$

Con lo cual, si se escriben explícitamente los términos lineales en \hat{V} :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_I(t) | \hat{O}_I(t) | \Psi_I(t) \rangle &= \langle \Psi_I | \hat{O}_I(t) | \Psi_I \rangle \\ &+ \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle \Psi_I | [\hat{V}_I(t'), \hat{O}_I(t)] | \Psi_I \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.66)$$

Se pueden extender los límites de la integral en la fórmula de arriba hasta infinito mediante el uso de la función *Heaviside*, $\theta(t - t')$, y entonces formalmente se tiene :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_I(t) | \hat{O}_I(t) | \Psi_I(t) \rangle &= \langle \Psi_I | \hat{O}_I(t) | \Psi_I \rangle \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle O(t), V(t') \rangle \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \langle \langle O(t), V(t''), V(t') \rangle \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.67)$$

En la última ecuación se define a la función de respuesta lineal o el *propagador de polarización* como,

$$\langle\langle O(t), V(t') \rangle\rangle = -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle \Psi_I | [\hat{O}_I(t); \hat{V}_I(t')] | \Psi_I \rangle \quad (2.68)$$

y formalmente la función de respuesta cuadrática como $\langle\langle O(t), V(t''), V(t') \rangle\rangle$ [37, 38].

Tanto el propagador de polarización relativista [4] como el no relativista [36] se pueden reexpresar de una manera más conveniente considerando que $|\Psi_I\rangle^7$ es un autoestado de \hat{H} , y por lo tanto :

$$\begin{aligned} \langle\langle O(t), V(t') \rangle\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle \Psi_I | [\hat{O}_I(t); \hat{V}_I(t')] | \Psi_I \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle \Psi_I | [\hat{O}; \hat{V}_I(t'-t)] | \Psi_I \rangle \\ &= \langle\langle O, V(t'-t) \rangle\rangle \end{aligned} \quad (2.69)$$

Para obtener la ecuación de movimiento del *propagador de polarización*, siguiendo la referencia [36], se aplica la derivada de la ecuación 2.69 respecto de la variable $\tau = t' - t$, de donde se obtiene :

$$i\hbar \frac{d}{d\tau} \langle\langle O, V(\tau) \rangle\rangle = -\delta(\tau) \langle \Psi_I | [\hat{O}; \hat{V}_I(\tau=0)] | \Psi_I \rangle - \langle\langle O, [\hat{H}, V(\tau)] \rangle\rangle \quad (2.70)$$

Luego, aplicando la transformación de *Fourier* a la variable t ,

$$\hbar\omega \langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle = \langle \Psi_I | [\hat{O}; \hat{V}_I(\omega)] | \Psi_I \rangle + \langle\langle O, [\hat{H}, V(\omega)] \rangle\rangle \quad (2.71)$$

Mediante reemplazos sucesivos se obtiene la siguiente expresión

$$\langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle = \frac{1}{\hbar\omega} \langle \Psi_I | [\hat{O}; \hat{V}_I(\omega)] | \Psi_I \rangle + \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^2 \langle \Psi_I | [\hat{O}; [\hat{H}, \hat{V}_I(\omega)]] | \Psi_I \rangle + \dots \quad (2.72)$$

Esta última ecuación se puede expresar de una manera más compacta considerando que los operadores $\hat{O}, \hat{V}, \hat{H} \dots$ pertenecen aun espacio en el cual se define el producto entre operadores denominado *Producto Binario* [36]:

⁷ la representación de *Schrödinger* y de Interacción coinciden para $t = -\infty$

$$(\hat{O}|\hat{V}(\omega)) = \langle \Psi | [\hat{O}^\dagger, \hat{V}(\omega)] | \Psi \rangle$$

luego se definen los *Superoperadores* Hamiltoniano e Identidad [36]:

$$\begin{aligned} \check{H}\hat{V}(\omega) &= [\hat{H}, V(\omega)] \\ \check{I}\hat{V}(\omega) &= \hat{V}(\omega) \end{aligned} \quad (2.73)$$

A partir de las últimas definiciones se puede expresar la ecuación 2.71 como [36] :

$$\begin{aligned} \langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle &= \frac{1}{\hbar\omega} (\hat{O}^\dagger | \check{I}\hat{V}(\omega)) + \frac{1}{\hbar\omega} (\hat{O}^\dagger | \check{H}\hat{V}(\omega)) + \frac{1}{\hbar\omega} (\hat{O}^\dagger | \check{H}^2\hat{V}(\omega)) + \dots \\ &= (\hat{O}^\dagger | (\hbar\omega\check{I} - \check{H})^{-1} \hat{V}(\omega)) \end{aligned} \quad (2.74)$$

Introduciendo una base de operadores de excitación $\{q_{ia}, q_{ia}^\dagger, p_{ij,ab}, p_{ij,ab}^\dagger, \dots\}$ ⁸ respecto del estado $|\Psi_I\rangle$, es posible formar un operador proyección y convertir la ecuación 2.74 en una ecuación matricial,

$$\langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle = (O^\dagger | \mathbf{h}) (\mathbf{h} | (\hbar\omega\check{I} - \check{H} | \mathbf{h})^{-1} (\mathbf{h} | V(\omega)) \quad (2.75)$$

En la ecuación de arriba, $|\mathbf{h}\rangle$ es un vector fila de componentes $\{q_{ia}, q_{ia}^\dagger, p_{ij,ab}, p_{ij,ab}^\dagger, \dots\}$, mientras que $\langle \mathbf{h} |$ es un vector columna con las mismas componentes.

En la práctica, para poder realizar cálculos es necesario truncar la base de operadores. El estado $|\Psi_I\rangle$, por otro lado, debe ser solución del problema molecular de N electrones interactuantes.

La aproximación coherente a primer orden en el desarrollo según potencias de \hat{V} se denomina *random phase approximation* (RPA). Para esta aproximación se utiliza la base de operadores de excitación simple $\{q_{ia}, q_{ia}^\dagger\}$, y como función de referencia

⁸ $q_{ia}|\Psi_I\rangle$ es un estado donde el orbital i ocupado es reemplazado por un virtual a , mientras que $p_{iajb}|\Psi_I\rangle$ es un estado donde los orbitales i, j ocupados son reemplazados por los virtuales a, b

la obtenida mediante una teoría de campo medio. En la aproximación RPA el propagador de polarización toma la forma [36, 39, 4]:

$$\langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle = \begin{pmatrix} (O^\dagger | \mathbf{q}^\dagger) & (O^\dagger | \mathbf{q}) \end{pmatrix} \cdot \left(\hbar\omega \begin{pmatrix} (\mathbf{q}^\dagger | \mathbf{q}^\dagger) & (\mathbf{q}^\dagger | \mathbf{q}) \\ (\mathbf{q} | \mathbf{q}^\dagger) & (\mathbf{q} | \mathbf{q}) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} (\mathbf{q}^\dagger | \check{H} \mathbf{q}^\dagger) & (\mathbf{q}^\dagger | \check{H} \mathbf{q}) \\ (\mathbf{q} | \check{H} \mathbf{q}^\dagger) & (\mathbf{q} | \check{H} \mathbf{q}) \end{pmatrix} \right)^{-1} \begin{pmatrix} (\mathbf{q}^\dagger | V(\omega)) \\ (\mathbf{q} | V(\omega)) \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

Considerando que los estudios realizados en la presente tesis se refieren a perturbaciones que no dependen de t , es suficiente considerar el caso en el que $\omega = 0$. Utilizando la forma explícita de los productos binarios y las propiedades de la función de onda de campo medio, el propagador de polarización a nivel RPA de aproximación puede ser escrito de la siguiente manera :

$$\langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle = - \begin{pmatrix} (O^\dagger | \mathbf{q}^\dagger) & (O^\dagger | \mathbf{q}^\dagger)^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B}^* \\ \mathbf{B} & \mathbf{A}^* \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} (\mathbf{q}^\dagger | V(\omega)) \\ (\mathbf{q}^\dagger | V(\omega))^* \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

Las expresiones explícitas de \mathbf{A} y \mathbf{B} RPA son :

$$A_{ia,jb} = (\epsilon_i - \epsilon_a) \delta_{ij} \delta_{ab} + \langle aj | bi \rangle - \langle bj | ai \rangle \quad (2.78)$$

$$B_{ia,jb} = \langle ji | ab \rangle - \langle ji | ba \rangle \quad (2.79)$$

donde en la última ecuación, ϵ_p es el autovalor del orbital p , los índices i, j, \dots denotan orbitales ocupados mientras que los índices a, b, \dots denotan orbitales virtuales.

Se puede también un nivel de aproximación menor denominado PZOA o ZOPPA, en el cual se considera :

$$A_{ia,jb} = (\epsilon_i - \epsilon_a) \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (2.80)$$

$$B_{ia,jb} = 0 \quad (2.81)$$

En el caso relativista los orbitales de energía negativa actúan como virtuales, y por lo tanto los índices a, b, \dots incluyen energías positivas y negativas[9].

La expresión 2.77 puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle = \sum_{ia,jb} b_{ia}^O P_{ia,jb}^{-1} b_{jb}^V \quad (2.82)$$

donde los términos que involucran a los operadores corresponden a los denominados perturbadores \mathbf{b} , mientras que la matriz $P_{ia,jb}$, que está relacionada con el espectro de energías mono-electrónicas de \hat{H} , se corresponde con el *propagador principal*.

La función de respuesta lineal se puede expresar según las contribuciones de los diversos orbitales ocupados y virtuales del espectro mono-electrónico. Luego es posible definir las contribuciones correspondientes a cada par de orbitales moleculares ocupados como [45]:

$$\begin{aligned} \langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle &= \sum_{ij} \langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle_{ij} \\ \langle\langle O, V(\omega) \rangle\rangle_{ij} &= \sum_{a,b} b_{ia}^O P_{ia,jb}^{-1} b_{jb}^V \end{aligned} \quad (2.83)$$

A partir de la definición anterior es posible, por ejemplo, el análisis de contribuciones según *core* atómico y la *valencia*⁹.

Dado que una transformación unitaria de todos los orbitales moleculares no modifica el estado N electrónico, es posible transformar los orbitales sin producir modificaciones a la propiedad que se esté considerando.

La localización de orbitales se basa en esta ambigüedad de los orbitales mono-electrónicos. Los métodos de localización de orbitales tiene como objetivo fundamentalmente encontrar un conjunto de orbitales moleculares que representen funciones químicas conocidas como por ejemplo *enlaces* y *pares libres*.

Para generar los orbitales localizados se propone una transformación unitaria y luego se calculan los parámetros de la transformación encontrando los puntos críticos de alguna *Funcional de Localización* [40]. La localización de estados ocupados puede ser llevada a cabo mediante cualquiera de los métodos revisados en la referencia [41].

⁹ Por *core* se entiende orbitales que no sufren modificaciones importantes al pasar del átomo a la molécula

En general se propone una serie de transformaciones sucesivas de pares de orbitales. Esta transformación de a pares es básicamente una rotación en $2D$, y puede ser parametrizada por un ángulo γ_{ij} , donde i, j son los orbitales a transformar.

En el caso del procedimiento de localización de *Foster y Boys*[40] se buscan los parámetros que maximizan la siguiente funcional :

$$\mathcal{F}(\phi_i) = \sum_{i>j} (\langle i|\mathbf{r}|i\rangle - \langle j|\mathbf{r}|j\rangle)^2 \quad (2.84)$$

Es decir, se busca maximizar la distancia entre los centroides de los diferentes orbitales moleculares.

Para el caso de la rotación de dos orbitales se tendrá que :

$$\begin{pmatrix} \phi'_i \\ \phi'_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\gamma_{ij}) & \sin(\gamma_{ij}) \\ -\sin(\gamma_{ij}) & \cos(\gamma_{ij}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i \\ \phi_j \end{pmatrix}$$

Maximizando la funcional de *Foster y Boys* respecto del parámetro γ se obtiene :

$$\tan(\gamma_{ij}) = -\frac{B_{ij}}{A_{ij}} \quad (2.85)$$

$$A_{ij} = \langle i|\mathbf{r}|j\rangle^2 - \frac{1}{4}[\langle i|\mathbf{r}|i\rangle - \langle j|\mathbf{r}|j\rangle]^2 \quad (2.86)$$

$$B_{ij} = \langle i|\mathbf{r}|j\rangle[\langle i|\mathbf{r}|i\rangle - \langle j|\mathbf{r}|j\rangle] \quad (2.87)$$

El proceso de localización de todos los orbitales ocupados¹⁰ consiste en aplicar la transformación unitaria a todos los pares de orbitales una y otra vez hasta que para todos los pares B_{ij} sea menor que alguna cota de convergencia.

¹⁰ En realidad, solo deberían localizarse los orbitales de valencia que son los que se modifican al colocar el átomo en el entorno molecular

Capítulo 3

PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE RMN

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan estudios realizados de las correcciones relativistas a los parámetros de RMN, σ y J . En la primera sección se hace una revisión de la definición de propagador de polarización relativista al nivel de aproximación RPA presentado en las publicaciones [4] y [9]. En la misma se describe una jerarquía de aproximaciones que acercan la parte diamagnética del propagador a un valor medio equivalente al utilizado en la versión no relativista (ver sección 2.3.1).

Luego se presentan resultados de $\sigma(M)$ y $J(MH)$ en hidruros de los grupos 15 y 16. Se analizan las componentes para- y dia-magnéticas en términos de la carga Z_M del átomo pesado y los cambios que se experimentan al comparar diferentes grupos.

En los gases nobles, donde no hay efectos importantes en la correlación electrónica, se analizan cálculos de $\sigma^d(M)$ utilizando el formalismo de propagadores de polarización a nivel ZOPPA. En particular se distingue entre las contribuciones de los diferentes orbitales canónicos ocupados, identificando el origen como proveniente del *core* o la *valencia*.

Se presentan finalmente, resultados de correcciones relativistas a $\sigma(M)$ utilizando el formalismo LR-ESC[12]. Dicho formalismo es reelaborado considerando que se pueden presentar dos definiciones de componentes para y dia-magnética[12]. En el caso de la parte paramagnética se estudia el término *Mass Correction*, que describe cuantitativamente las correcciones relativistas a σ^p en átomos pesados. En la parte diamagnética, se estudian todas las correcciones relativistas a σ^d en el átomo pesado, identificando a un término de contacto como el más relevante.

3.2 Propiedades de RMN utilizando el formalismo del propagador de polarización relativista

Como se mencionó en el capítulo anterior(ecuación 2.51), el apantallamiento magnético nuclear se define como :

$$\sigma(N)_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_o)}{\partial \mu_{\alpha N} \partial B_{\beta o}} \quad (3.1)$$

El mismo se puede calcular en teoría de respuesta lineal mediante el propagador :

$$\begin{aligned} \sigma(N)_{\alpha\beta} &= \frac{\mu_0}{4\pi} (ec)^2 \langle \langle V_B, V_N \rangle \rangle \\ V_B &= \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_o \\ V_N &= \boldsymbol{\alpha} \times \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3} \end{aligned}$$

Por otro lado, el acoplamiento entre espines nucleares se puede calcular como :

$$J(NM)_{\alpha\beta} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} ec\hbar \right)^2 \frac{\gamma_N \gamma_M}{\hbar} \langle \langle V_N, V_N \rangle \rangle \quad (3.2)$$

En este punto es necesario hacer algunas aclaraciones respecto de las definiciones de arriba. Tal como se mencionó en la sección 2.3.1, la parte paramagnética en el régimen relativista se define[4, 9] como compuesta por aquellos términos, en la suma sobre estados, que involucran estados excitados de energía positiva. A su vez la componente diamagnética involucra términos definidos por la suma sobre orbitales excitados de energía negativa.

Dentro de la teoría de propagadores, el propagador de polarización relativista, en la aproximación RPA, se puede particionar de la misma manera que se definió en [9], es decir :

$$\langle \langle V_N, V_B \rangle \rangle = \begin{pmatrix} \mathbf{V}_{N(e)} & \mathbf{V}_{N(p)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{P}_{ee} & \mathbf{P}_{ep} \\ \mathbf{P}_{pe} & \mathbf{P}_{pp} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{V}_{B(e)} \\ \mathbf{V}_{B(p)} \end{pmatrix} + h.c. \quad (3.3)$$

El subíndice e indica que los orbitales virtuales que intervienen en los elementos de matriz son todos de energía positiva, mientras que p indica que los orbitales virtuales son todos de energía negativa.

Es importante mencionar que la ecuación 3.3 solo se diferencia de la de Aucar *et. al.* en que en dicho trabajo se estudió el particionamiento de $J(NM)$, y en el presente caso se aplica la misma metodología a $\sigma(N)$.

El propagador principal tiene dos índices, ya que involucra una suma doble sobre orbitales virtuales. Así pp implica que los orbitales virtuales son todos de energía negativa, y ee que son todos de energía positiva. Por otro lado ep implica un orbital virtual de energía positiva y otro de energía negativa.

Los elementos del propagador principal se pueden diferenciar entre los que contienen la contribución de energías orbitales y los que contienen la contribución de integrales de dos cuerpos. Las contribuciones diagonales de orbitales de energía positiva (ocupados y virtuales, denotados con la letra e en el propagador) tienen comportamiento de orden c^0 en un desarrollo en potencias de c^{-1} . Los orbitales de energía negativa difieren aproximadamente en $2mc^2$ respecto de los orbitales ocupados, por lo que la parte diagonal de \mathbf{A}_{pp} es gobernada por esta contribución. El bloque \mathbf{P}_{ep} no presenta contribuciones de energías orbitales.

Por otro lado, la contribución de las integrales bi-electrónicas es de orden c^0 en el bloque \mathbf{P}_{ee} , al igual que en el bloque \mathbf{P}_{pp} , mientras que en el bloque \mathbf{P}_{ep} las contribuciones son de orden c^{-1} . Esto indica que las contribuciones \mathbf{P}_{ep} son al menos un orden de magnitud menor respecto de las pp y ee .

Si no se consideran las contribuciones del bloque \mathbf{P}_{ep} , el propagador se puede dividir en dos términos :

$$\begin{aligned}
 \langle\langle V_N, V_B \rangle\rangle &= \langle\langle V_N, V_B \rangle\rangle_{ee} + \langle\langle V_N, V_B \rangle\rangle_{pp} \\
 \langle\langle V_N, V_B \rangle\rangle_{ee} &= \mathbf{V}_{N(e)} \mathbf{P}_{ee}^{-1} \mathbf{V}_{B(e)} + h.c. \\
 \langle\langle V_N, V_B \rangle\rangle_{pp} &= \mathbf{V}_{N(p)} \mathbf{P}_{pp}^{-1} \mathbf{V}_{B(p)} + h.c.
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Esta última expresión es la que utilizamos para calcular el apantallamiento

magnético nuclear en la aproximación RPA ¹.

A partir de la ecuación 3.4 es posible definir una serie de aproximaciones que lleven la parte pp del propagador a la componente diamagnética del apantallamiento magnético nuclear como valor medio relativista del producto entre el potencial vector debido al momento de los núcleos y al campo externo como se muestra en la referencia [9].

Las aproximaciones consisten en :

- 0. Se calcula el propagador sin despreciar la matriz P_{ep} en el propagador principal.
- 1. Se utiliza la expresión 3.4.
- 2. En el bloque \mathbf{P}_{pp} se desprecian las integrales bi-electrónicas.
- 3. La diferencia entre energías de los orbitales ocupados y virtuales de energía negativa se aproxima como $-2mc^2$.
- 4. Se inserta la resolución de la identidad en la suma sobre energías negativas.
- 5. Se mantiene el término que contribuye con la unidad en la resolución de la identidad, lo cual implica que :

$$\langle\langle V_N, V_B \rangle\rangle_{pp} \simeq \langle 0 | V_N \cdot V_B | 0 \rangle$$

que es lo que se obtendría derivando el valor medio de $A_N \cdot A_B$ respecto del campo externo B_o y del momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}_N$.

A continuación se muestran resultados obtenidos con el formalismo descripto en la presente sección.

¹ La expresión es similar a la planteada en la referencia de Aucar *et. al.*[9] para J

3.2.1 Cálculos full relativistas de σ y J en compuestos con átomos pesados

Apantallamiento magnético nuclear, σ

Los resultados presentados en esta sección fueron publicados en la Publicación 1 y 5 de la lista de publicaciones de la presente tesis. En cada caso se pondrá la referencia a dicha publicación según corresponda.

En la referencia [58] se presentaron resultados de cálculos precisos de $\sigma(N)$ y $\Delta\sigma(N)$ que indicaban correcciones relativistas mayores al 10% para átomos de la tercera fila de la tabla periódica o más pesados. Dichos cálculos, realizados en hidruros del grupo 17 de la tabla periódica, indicaron correcciones importantes tanto en la parte isotrópica como en la anisotropía. En dicho trabajo se presentaron cálculos utilizando la aproximación 5 mencionada arriba para el cálculo de $\sigma^d(N)$ y calculando el valor isotrópico como la suma $\sigma = \sigma^p + \sigma^d$.

En la figura 3.1 (ver publicación 1) se observa el comportamiento de la corrección relativista definida como $\sigma^R(N) - \sigma^{NR}(N)$ en Hidruros del grupo 15. Además se presentan las correcciones correspondientes de las componentes para- y diamagnética.

En la misma figura, expuesta en escala logarítmica, se observa un claro comportamiento potencial de las distintas contribuciones a la corrección relativista, es decir $|\sigma^R(N) - \sigma^{NR}(N)| \simeq bZ_N^a$, con $a \simeq 3$.

Como se puede observar, la corrección a la parte diamagnética es mucho menor que la corrección a la parte paramagnética. Para el átomo más pesado del grupo, es decir Bi, la corrección a la parte paramagnética es de 7149.91 ppm mientras que la corrección diamagnética correspondiente es de 1431 ppm; muy cercana al 20 % respecto de la corrección paramagnética(ver publicación 1). Esta relación entre las contribuciones es esperable ya que la parte diamagnética se calculó con la aproximación 5 de la jerarquía mencionada más arriba. Como veremos más adelante estos resultados presentan diferencias significativas respecto de un cálculo de respuesta con la aproximación 1 de la jerarquía, para átomos muy pesados como los de la quinta fila.

En el caso de hidruros del grupo 16, la correcciones relativistas presentan las mismas características, tal como se muestra en la figura 3.2. La corrección al valor

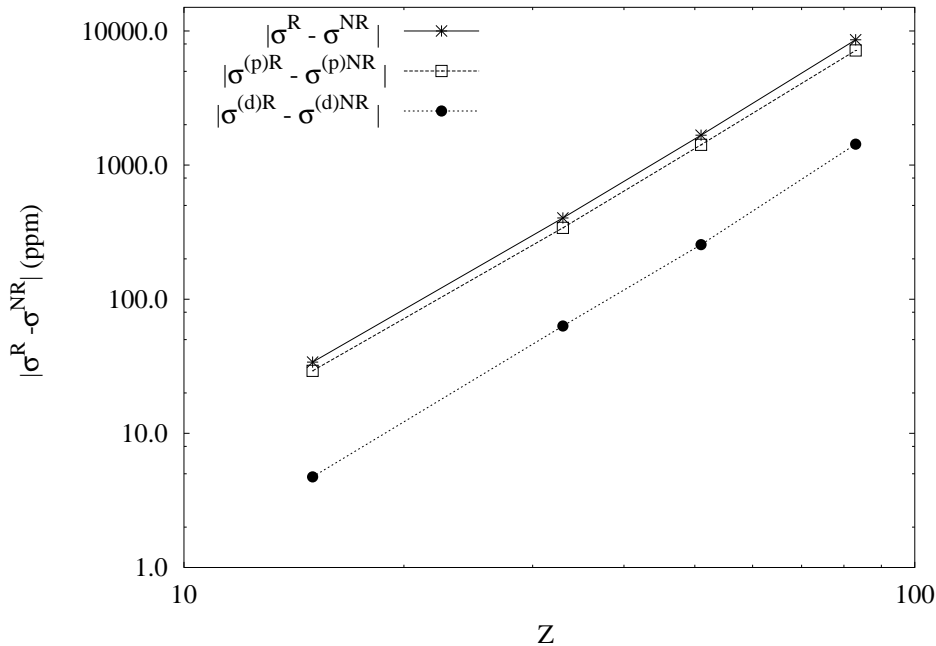


Figura 3.1: Correcciones relativistas al apantallamiento isotrópico total $\sigma(M)$, y las componentes para y diamagnética para XH_3 ($X=P, As, Sb, Bi$)

total isotrópico presenta un comportamiento como el observado en los hidruros del grupo 15 de la tabla periódica : $|\sigma^R(N) - \sigma^{NR}(N)| \simeq bZ_N^a$, con $a \simeq 3$ (ver publicación 1).

En la tabla 3.1 se muestran resultados de la contribución paramagnética de $\sigma(N)$ para $N=Ar, Kr, Xe, Rn$. Estos resultados son semejantes a otros presentados recientemente[48]. En la primer columna se presentan resultados utilizando respuesta lineal al nivel RPA de aproximación, mientras que en la segunda columna se muestran resultados obtenidos mediante la aproximación ZOPPA en la parte paramagnética (ver publicación 5 de la lista de publicaciones). Como se observa en dicha tabla las diferencias son menores al 10%, confirmando lo observado por Vaara *et. al.*[48] en cuanto a que la correlación electrónica no es importante para los gases nobles. Todos los cálculos fueron hechos con bases de funciones gaussianas equivalentes y saturadas.

Se puede entonces resumir las principales características de las correcciones relativistas a $\sigma^p(N)$ en hidruros de los grupos 15 a 18 del siguiente modo :

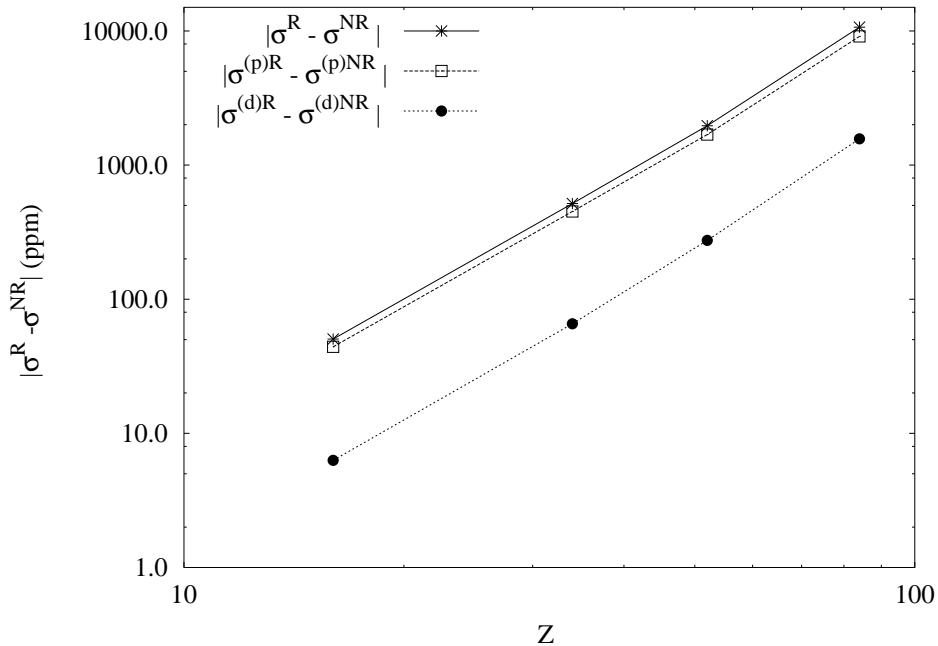


Figura 3.2: Correcciones relativistas al apantallamiento isotrópico total $\sigma(M)$, y las componentes para y diamagnética para XH_2 ($X=S, Se, Te, Po$)

1. Los valores siguen la misma tendencia en todos los grupos, lo que indicaría poca sensibilidad al entorno.
2. $|\sigma^{pR}(N) - \sigma^{pnR}(N)| \simeq bZ_N^a$, con $a \simeq 3$.
3. Para el caso de los gases nobles, los valores RPA difieren como máximo en un 10% respecto de los obtenidos con la aproximación ZOPPA.

Los cálculos de la componente diamagnética utilizando respuesta lineal en el nivel de aproximación RPA se muestran en la tercera columna de la tabla 3.2. Estos resultados presentan un buen acuerdo con los presentados por Vaara *et. al.*, y las diferencias se deben a la falta de funciones gaussianas de simetría angular g en la base. Al comparar estos resultados con los obtenidos mediante la aproximación ZOPPA (cuarta columna de la tabla 3.2) se observa un acuerdo mayor al 99% (para Rn) del valor calculado utilizando la aproximación RPA.

En la última columna de la tabla 3.2 se muestran los valores que fueron obtenidos

Tabla 3.1: Resultados de $\sigma^p(M)$ con RPA y la aproximación ZOPPA en el propagador principal.

	RPA	ZOPPA	LR-ESC
Atom	$\sigma^p(M)$	$\sigma^p(M)$	$\sigma^{MC}(M)$
Ar	66.80	67.06	68.11
Kr	562.92	556.87	578.74
Xe	2041.10	2023.97	1983.43
Rn	11051.29	10473.04	8236.72

mediante la expresión de suma sobre estados de la aproximación ZOPPA relativista considerando el siguiente desarrollo :

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})^{-1} &= \frac{1}{2mc^2} \frac{1}{1 + \Delta} = \frac{1}{2mc^2} \sum_n (-\Delta)^n \\
 \Delta &= \frac{(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}}) - 2mc^2}{2mc^2}
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

y realizando la siguiente aproximación :

$$(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})^{-1} \simeq \frac{1}{2mc^2} \left(2 - \frac{(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})}{2mc^2} \right) \tag{3.6}$$

Se puede notar que en la expresión 3.5 se requiere que el parámetro Δ sea menor que 1 para asegurar la convergencia de la serie. Esto implica que para cada orbital ocupado i , los estados \bar{a} de energía negativa tal que $(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{s}}) \leq 4mc^2$ pueden ser desarrollados en serie. Bajo la suposición de que los estados para los cuales $(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{s}}) \geq 4mc^2$ tienen contribuciones despreciables a la expresión de σ^d , se puede restringir la suma a los términos para los cuales la expresión 3.5 es convergente.

Los resultados que se muestran en la última columna de la tabla 3.2 fueron obtenidos considerando sólo los términos convergentes de la expansión a primer orden ecuación: 3.6. Se puede ver que a primer orden en el desarrollo(ZOPPA(1)) se obtienen valores que se diferencian en el ZOPPA (es decir, utilizando $(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})^{-1}$) en un 2%.

Tabla 3.2: Valores de $\sigma^d(N)$ utilizando RPA y ZOPPA relativista. La columna ZOPPA(1) fue obtenida mediante el desarrollo de la ecuación 3.6. En la primera columna se muestran los resultados de $\sigma^d(M)$ obtenidos utilizando el formalismo LR-ES, el cual se describe en la sección 3.4

	LR-ESC	RPA	ZOPPA	ZOPPA(1)
Atom	$\sigma^d(M)$	$\sigma^d(M)$	$\sigma^d(M)$	$\sigma^d(M)$
Ar	1209.47	1197.95	1198.18	1196.18
Kr	3011.55	2944.50	2945.70	2921.19
Xe	4831.21	4753.26	4770.05	4757.18
Rn	7381.57	8168.92	8173.51	7997.76

Como conclusión se pueden señalar dos aspectos que se desprenden de los cálculos ZOPPA relativistas :

- La contribución de los estados profundos de energía negativa es despreciable (del orden del 2%) en el cálculo de la parte diamagnética $\sigma(M)$ (con M=Ar,Kr,Xe,Rn). Con solo considerar la franja de estados entre $4mc^2 \geq (\epsilon_i - \epsilon_s) \geq 2mc^2$, se puede obtener resultados de $\sigma^d(M)$ dentro de un 2% aún para el átomo más pesado, es decir Rn.
- Dado que en el desarrollo mostrado en la ecuación 3.6,

$$\Delta = \frac{(\epsilon_i - \epsilon_a - 2mc^2)}{2mc^2}$$

no es un parámetro infinitesimal, las sucesivas potencias de la serie no aproximan la suma al resultado exacto, es decir a $(\epsilon_i - \epsilon_a)^{-1}$.

Estudio de $\sigma^d(N)$ en gases nobles mediante caminos de interacción

En la figura 3.3 se pueden observar las contribuciones por orbitales ocupados de $\sigma^d(Rn)$ obtenidos mediante un cálculo ZOPPA. Los orbitales fueron enumerados de

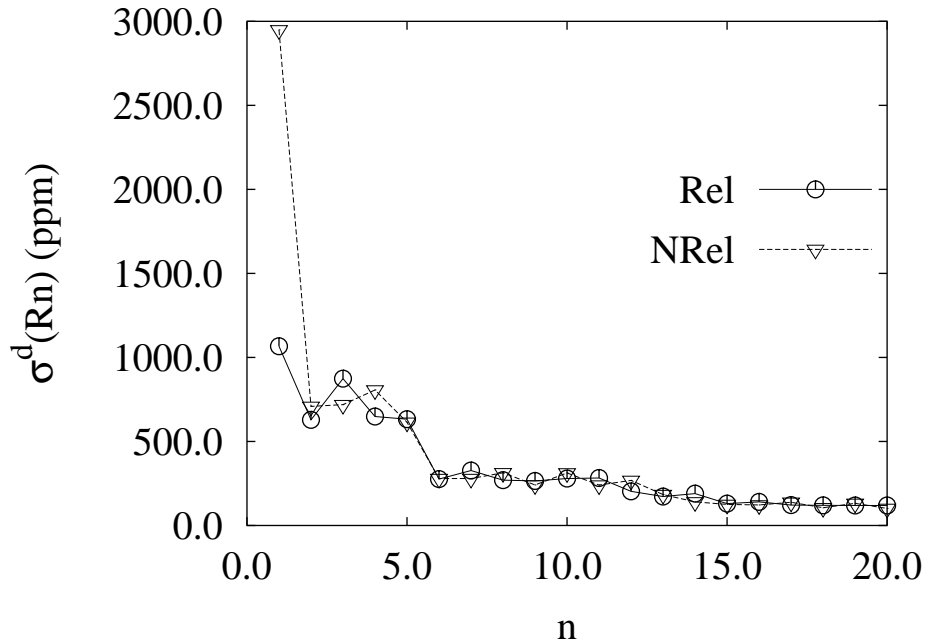


Figura 3.3: Contribuciones ZOPPA *Full relativistas* de orbitales ocupados a $\sigma^d(Rn)$. n indicata el orden del orbital empezando por de más baja energía.

acuerdo a su valor de energía. En dicha figura se presentan dos gráficos, uno que corresponde a un valor de $c \simeq 1370$, y otro para un valor de $c \simeq 137$. La diferencia entre ambos resultados se puede considerar como una estimación de la corrección relativista. Se observa en la gráfica un claro dominio de la corrección $\sigma^d(Rn)_{1s1/2}$, con un valor aproximado de $(\sigma^{d(R)} - \sigma^{d(nR)})_{1s1/2} \simeq -2000$ ppm (La corrección para Rn es del orden de $\sigma^R(Rn) - \sigma^{nR}(Rn) \simeq -2500$ ppm, si consideramos un valor $\sigma^{nR}(Rn) = 10728$ ppm).

Se puede observar que lo mismo ocurre en el caso de las correcciones relativistas calculadas con el formalismo LR-ESC[12]. En la publicación 3 de la lista de la presente tesis se muestran contribuciones por caminos para el término diamagnético, como suma de los mecanismos de las ecuaciones 3.70-3.73 donde se observa también que la contribución $\sigma^d(Rn)_{1s}$ representa más del 90% de la corrección total.

Acoplamiento indirecto entre espines J

En la tabla 3.3 se presentan los valores de la anisotropía y la constante reducida ${}^1K(NM)$ definida como (ver publicación 1 de la lista de publicaciones):

$$K(NM) = \frac{4\pi^2}{h\gamma_N\gamma_M} J(NM)$$

para hidruros de los grupos 15 y 16 de la tabla periódica. Los valores no relativistas se muestran entre paréntesis y fueron obtenidos utilizando el programa DALTON[54].

De la tabla 3.3 se desprende que la corrección relativista a $K^{iso}(M-H)$ es negativa y, como consecuencia de esto, el acoplamiento se torna negativo para los últimos períodos, tal como se observó en cálculos presentados en referencias previas obtenidos mediante la versión relativista del método *Hückel*[46] y semiempíricos[47].

En la referencia [47] se explica dicho comportamiento según las contribuciones de excitaciones entre orbitales localizados[40]. El signo del acoplamiento resulta de la competencia de dos contribuciones principales : las de enlace y las de pares libres. Mientras la contribución del tipo enlace-enlace($b-b$) es positiva, la que involucra pares libres es negativa($lp-lp, lp-b$).

Haciendo un pequeño paréntesis en cuanto a la discusión relativista, cabe mencionar que esto se puede observar también en cálculos *ab-initio* no relativistas de la componente de Fermi de la constante reducida, $K^{FC}(MH)$. Como se muestra en la tabla 3.4 para el caso del H_2M (con $M=O,S,Se$) con una base de Sadlej[42, 43, 44] descontractada que incluye funciones *tights* en hidrógeno y el átomo pesado. Las contribuciones $b-b$ crecen con el número atómico del átomo pesado Z , mientras que las contribuciones de los pares libres se hacen más negativas. Los orbitales Localizados fueron obtenidos utilizando la localización de Foster y Boys. En la Gráfica 1. se puede observar el *enlace(bond)* en molécula de HF, obtenido mediante una base sadlej descontractada. En la Gráfica 2 se observa un *par libre(lone pair)* para la misma molécula . En dicha gráfica el punto blanco representa el hidrógeno. En la Gráfica 3 se muestra la superficie de nivel correspondiente a una densidad electrónica de 0.32 para H_2O y NH_3 .

La presente página será reemplazada por los gráficos

Tabla 3.3: Componente isotr3pica ($K^{iso}(\text{MH})$) y anisotropía ($\Delta K(\text{MH})$) de la constante de acoplamiento entre espines nucleares reducida en compuestos MH_3 y MH_2 (en unidades de $10^{19}\text{NA}^{-2}\text{m}^{-3}$). Los valores no relativistas se dan entre par3ntesis.

M	K(M-H)		M	K(M-H)	
MH_3	K^{iso}	ΔK	MH_2	K^{iso}	ΔK
N	64.0697 (63.9372)	-17.5866 (-15.4887)	O	63.1410 (63.6631)	10.7043 (8.9765)
P	53.0200 (52.7256)	42.0438 (43.6717)	S	45.1375 (45.5164)	43.1011 (56.3157)
As	72.6698 (84.1760)	142.9321 (121.7447)	Se	25.2352 (46.1454)	186.5969 (165.2287)
Sb	78.9184 (143.5546)	365.4187 (217.9652)	Te	-21.8626 (86.0125)	342.4068 (343.6714)
Bi	-1367.8263 (188.9121)	1867.2860 (468.4040)	Po	-1481.1291 (73.7021)	868.5275 (330.5918) ^a

Respecto de los resultados semiempíricos, en el cálculo *ab-initio* se debe considerar las contribuciones que involucra al *core*. La contribución *lp-c* se hace más negativa cuando Z crece, mientras que el camino *b-c* aumenta, tal como se observa en la tabla 3.4.

3.3 Correcciones relativistas a $\sigma^p(M)$

Los métodos que incluyen los efectos relativistas a σ perturbativamente se presentan como una manera alternativa, aunque menos precisa, de considerar los efectos de la relatividad en las propiedades moleculares en general, y en particular en los parámetros espectrosc3picos de RMN. Varios formalismos, denominados semi-relativistas, cuasi-relativistas o perturbacionales, han sido propuestos en los últimos años[12, 13, 49, 50, 51, 52]. Los mecanismos electr3nicos tipo Espín Orbita(SO)

Tabla 3.4: Contribución por caminos localizados a la componente isotrópica K^{FC} (MH) para M=O,S,Se (en unidades de $10^{19}\text{NA}^{-2}\text{m}^{-3}$).

caminos	K(M-H)		
	O	S	Se
<i>b-c</i>	-13.0(1s)	4.4(1s+2s)	17.1(1s+2s+3s)
<i>lp-c</i>	-1.2	-1.7	-2.6
<i>b-b</i>	122.8	131.4	274.8
<i>b-lp</i>	-43.4	-69.8	-188.4
<i>b-ob</i>	-4.9	-8.0	-17.9
<i>lp-olp</i>	3.8	7.4	34.8
<i>lp-lp</i>	-14.4	-26.2	-62.0
total	48.4	36.6	36.3

probaron ser importantes al reproducir el denominado efecto *Átomo Pesado sobre Átomo liviano* (efecto HALA). Este efecto relativista se manifiesta sobre un átomo liviano cuando éste se encuentra en una molécula que contiene átomos pesados unidos directamente o próximos a el . Debido a la presencia del átomo pesado el apantallamiento magnético nuclear del átomo liviano presenta cambios no despreciables[56]. De la misma manera, Edlund y sus colaboradores estudiaron el efecto del átomo pesado debido al mismo átomo pesado que considera el efecto relativista a $\sigma^p(N)$ como proveniente principalmente de un mecanismo tipo espín orbita(SO)[57].

Fukui *et. al.* [13], derivaron correcciones relativistas hasta el orden c^{-2} al hamiltoniano ecuación 2.53 utilizando la técnica de eliminación de pequeñas componentes. En dicho formalismo, Fukui *et. al.*[13] asumieron que :

$$(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\pi})^4 \simeq e^2 p^2 \boldsymbol{\sigma}\mathbf{B} \quad (3.7)$$

donde $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + e\mathbf{A}$ es el impulso canónico, \mathbf{B} es el campo magnético total y $\boldsymbol{\sigma}$ es el espín electrónico.

En la referencia [12], se muestra una derivación completa de los operadores que se obtienen al expandir el elemento de matriz del operador $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}$, siendo \mathbf{A} el potencial vector del campo total. En dicha derivación, no se realiza una aproximación como la mostrada en la ecuación 3.7, y el término mostrado en dicha ecuación aparece naturalmente entre otros.

A continuación se procede a derivar las correcciones relativistas a $\sigma^p(N)$ según el formalismo LR-ESC, desarrollado por Melo *et. al.*[12]. Esta metodología parte de las expresiones del régimen *full relativista* y hacen uso del formalismo de eliminación de pequeñas componentes, y de la utilización de las definiciones de la sección 2.3.1. En la presente tesis se plantea una manera alternativa y más directa de obtener las correcciones al elemento de matriz del operador $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}$ diferenciando claramente el término de la regla de suma[12] que permite redefinir ambas partes paramagnética y diamagnética, de manera de obtener el mismo término MC que el obtenido previamente por Fukui *et. al.*[13].

Para obtener todos estos operadores se desdobra el hamiltoniano del sistema sin campo magnético como :

$$H = h^s + D^{1S} + D^{1T} \quad (3.8)$$

$$D^{1S} = \frac{1}{8m^3c^2}p^4 + \frac{1}{8m^2c^2}(\nabla^2V) \quad (3.9)$$

$$D^{1T} = \frac{1}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}(\nabla V \times \mathbf{p}) \quad (3.10)$$

donde h^s es el hamiltoniano de Schrödinger, el primer término en D^{1S} corresponde a la corrección *Mass Velocity*, el segundo es el término de *Darwin* y D^{1T} es el término *Spin Orbita*.

El elemento de matriz de $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}$ se expresa en términos de funciones de dos componentes de la siguiente manera:

$$\langle i|\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}|j\rangle = \langle i^L|\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}|j^S\rangle + \langle i^S|\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}|j^L\rangle \quad (3.11)$$

Teniendo en cuenta que $|i\rangle$ y $|j\rangle$ son autoestados de H , se tendrá, para el estado $|i\rangle$, que :

$$|i^S\rangle = K_i \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} |i^L\rangle$$

$$K_i = \frac{1}{1 + (E_i - V)/2mc^2} \quad (3.12)$$

de donde :

$$\langle i | \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} | j \rangle = \frac{1}{2mc} \langle i^L | (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}) K_i (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) K_j (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}) | j^L \rangle \quad (3.13)$$

Luego de expandir K en potencias de c^{-1} hasta el orden c^{-2} , y considerando:

- el estado $|i\rangle$ normalizado a orden c^{-2} y,
- que el mismo se define a partir de $|i^L\rangle = (1 - p^2/8m^2c^2) |i\rangle$,

se obtiene :

$$\begin{aligned} \langle i | \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} | j \rangle = & \langle i | \frac{1}{2mc} \{ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \} - \frac{1}{16m^3c^3} \{ p^2, \{ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \} \} + \\ & \frac{1}{8m^2c^3} \{ -2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})h^s - 2h^s(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}) + \\ & 2V(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + 2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})V \} | j \rangle + \mathcal{O}(c^{-4}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Luego, sumando y restando $1/16m^3c^3\{p^2, \{ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \}\}$, y utilizando la relación de orden c^0

$$p^2 = 2m(h^s - V)$$

se tendrá :

$$\begin{aligned} \langle i | \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} | j \rangle = & \langle i | \frac{1}{2mc} \{ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \} - \frac{1}{8m^3c^3} \{ p^2, \{ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \} \} + \\ & + \frac{1}{8m^2c^3} [V, [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}]] + \frac{1}{8m^2c^3} [h^s, [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}]] | j \rangle + \mathcal{O}(c^{-4}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

En la última expresión se utilizó la igualdad :

$$\{h^s - V, \{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\}\} - 2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})h^s - 2h^s(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}) \quad (3.16)$$

$$+2V(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + 2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})V = [V, [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}]] + [h^s, [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}]] \quad (3.17)$$

Los términos de la ecuación 3.15 contribuyen en principio a σ^p , de acuerdo con la ecuación 2.57, en la cual se define σ^p como la suma sobre estados que involucra orbitales virtuales de energía positiva. Sin embargo, el término que involucra al conmutador del hamiltoniano, es decir :

$$[h^s, [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}]]$$

se puede considerar en forma separada. Este término representa una corrección de primer orden para el apantallamiento magnético teniendo en cuenta que :

$$E^{(2)}(\mathbf{B}_0, \boldsymbol{\mu}_N) = \sum_n \frac{\langle 0|O(\mu_N)|n\rangle\langle n|[h, Q]|0\rangle}{E_0 - E_n} + h.c. = \langle 0|O(\mu_N)Q|0\rangle \quad (3.18)$$

Siendo O un operador de orden c^0 como el operador de *Contacto de Fermi* y $Q = [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}]$. Por ser una contribución de primer orden podría ser anexada al término diamagnético. Esto se discutirá cuando se considere la parte diamagnética.

En la expresión 3.15 se tuvo en cuenta la ecuación 2.62 :

$$\{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\} = 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \quad (3.19)$$

El término $(e\hbar/2m)\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$, se expresa como la suma de los operadores *Contacto de Fermi* (FC), Espín Dipolar (SD) y Espín Zeeman (SZ). Los hamiltonianos correspondientes son :

$$H^{FC} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \frac{e\hbar}{2m} \delta(\mathbf{r}_N) \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu}_N \quad (3.20)$$

$$H^{SD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e\hbar}{2m} \left(3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_{iN})r_{iN}}{r_{iN}^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_N}{r_{iN}^3} \right) \quad (3.21)$$

$$H^{SZ} = 4\pi \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (3.22)$$

Por otro lado, el término $(e/m)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ se puede expresar como la suma de los operadores *Espín Orbital Paramagnético* (PSO) y el *Zeeman Orbital* (OZ),

$$H^{PSO} = -\frac{\mu_0 e \mathbf{l}_N}{4\pi m r_N^3} \cdot \boldsymbol{\mu}_N \quad (3.23)$$

$$H^{OZ} = -\frac{e}{m} \mathbf{l}_0 \cdot \mathbf{B}_0 \quad (3.24)$$

Todos los operadores correspondientes a las ecuaciones 3.20-3.24 son de orden c^0 .

A orden c^{-2} se tendrá dos tipos de correcciones: las correcciones *cinéticas* y aquellas que provienen de la energía potencial del núcleo. Las correcciones *cinéticas* se obtienen a partir del anticonmutador :

$$\{p^2, \{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\}\} = \{p^2, 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}\} + \hbar\{p^2, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}\} \quad (3.25)$$

y utilizando la ecuación 3.19 :

$$\begin{aligned} \frac{e}{8m^3c^2} \{p^2, \{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\}\} &= \frac{e}{4m^3c^2} \{p^2, \mathbf{l}_0 \cdot \mathbf{B}_0\} + \frac{e}{4m^3c^2} \{p^2, \frac{\mathbf{l}_N}{r_N^3} \cdot \boldsymbol{\mu}_N\} + \\ &\quad \frac{e\hbar}{8m^3c^2} \{p^2, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0\} + \frac{e\hbar}{8m^3c^2} \{p^2, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_N\} \end{aligned} \quad (3.26)$$

A partir de la última ecuación se pueden definir los siguientes operadores :

$$H^{MC} = -\frac{e\hbar}{4m^3c^2} p^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (3.27)$$

$$H^{PSO-k} = -\frac{e}{4m^3c^2} \{p^2, \frac{\mathbf{l}_N}{r_N^3} \cdot \boldsymbol{\mu}_N\} \quad (3.28)$$

$$H^{OZ-k} = -\frac{e}{4m^3c^2} \{p^2, \mathbf{l}_0 \cdot \mathbf{B}_0\} \quad (3.29)$$

$$H^{FC-k} = -\frac{e\hbar}{8m^3c^2} \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_0}{4\pi} \{p^2, \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu}_N \delta(\mathbf{r}_N)\} \quad (3.30)$$

$$H^{SD-k} = -\frac{e\hbar}{8m^3c^2} \frac{\mu_0}{4\pi} \{p^2, (3 \frac{\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_{iN} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^5} - \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu}_N}{r_{iN}^3})\} \quad (3.31)$$

Luego, los operadores que contienen al potencial externo se obtienen al considerar que :

$$\frac{e\hbar}{8m^2c^3}[V, [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}]] = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\mathbf{A} \times \nabla V \quad (3.32)$$

A partir de esta igualdad se pueden definir dos hamiltonianos perturbativos :

$$H^{SO(B)} = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\mathbf{A}_B \times \nabla V \quad (3.33)$$

$$H^{SO(N)} = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\mathbf{A}_N \times \nabla V \quad (3.34)$$

$$(3.35)$$

que son los operadores espín orbita dependiente del campo magnético externo y del momento nuclear, respectivamente.

Estos hamiltonianos se pueden también obtener considerando simplemente el operador *Espín Orbita* en términos del momento canónico, '

$$H^{SO} = \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\nabla V \times \boldsymbol{\pi}$$

Si la parte paramagnética se calcula sin considerar el conmutador $[h^s, [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}]]$, se tendrán los operadores tal como se menciona en la referencia de Vaara et. al. (referencia capitulo libro Vaara).

Si por el contrario, en el conmutador se reemplaza $h^s = p^2/2m + V$ se tendrá que tanto el término *MC* como el *SO(B)* se modifican y se obtiene :

$$H^{SZ-K} = \frac{e\hbar}{8m^3c^2}(3p^2\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0)) \quad (3.36)$$

$$H^{B-SO} = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2}\mathbf{A}_B \times \nabla V \quad (3.37)$$

$$(3.38)$$

Las correcciones al apantallamiento magnético nuclear de orden c^{-2} se obtienen considerando operadores que dependan del espín nuclear al orden c^0 , y operadores que dependan del campo externo al orden c^{-2} .

Utilizando la definición de σ^p según Melo *et. al.* y Vaara *et. al.*, se tendrán las siguientes correcciones relativistas a segundo orden:

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{FC/MC} = \langle\langle H^{FC}, H^{MC} \rangle\rangle \quad (3.39)$$

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{SD/MC} = \langle\langle H^{SD}, H^{MC} \rangle\rangle \quad (3.40)$$

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{PSO-k} = \langle\langle H^{OZ}, H^{PSO-k} \rangle\rangle \quad (3.41)$$

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{OZ-k} = \langle\langle H^{OZ-k}, H^{PSO} \rangle\rangle \quad (3.42)$$

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{FC/SO(B)} = \langle\langle H^{FC}, H^{SO(B)} \rangle\rangle \quad (3.43)$$

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{SD/SO(B)} = \langle\langle H^{SD}, H^{SO(B)} \rangle\rangle \quad (3.44)$$

$$(3.45)$$

Tambien a tercer orden combinando correcciones relativistas a la función de onda y operadores de orden c^0 , considerando la teoría de respuesta cuadrática 2.67,

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{FC/SO/OZ} = \langle\langle H^{FC}, H^{SO}, H^{OZ} \rangle\rangle \quad (3.46)$$

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{SD/SO/OZ} = \langle\langle H^{SD}, H^{SO}, H^{OZ} \rangle\rangle \quad (3.47)$$

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{PSO/DW/OZ} = \langle\langle H^{PSO}, H^{DW}, H^{OZ} \rangle\rangle \quad (3.48)$$

$$E(\boldsymbol{\mu}_N, \mathbf{B}_0)^{PSO/MV/OZ} = \langle\langle H^{PSO}, H^{MV}, H^{OZ} \rangle\rangle \quad (3.49)$$

$$(3.50)$$

Visscher *et. al.* [58] demostraron que la corrección relativista a $\sigma^p(M)$ en el átomo pesado es descrita adecuadamente mediante el mecanismo σ^{MC} . Estos resultados fueron obtenidos para el grupo 17 y muestran que dicho término describe la corrección relativista dentro de un 10% respecto del valor relativista hasta la quinta fila de la tabla periódica.

Estos resultados se mantienen para hidruros del grupo 15 hasta los gases nobles. En la tabla 3.1 se muestra junto con los valores full relativista de $\sigma^p(M)$ isotrópico, la corrección $\sigma^{MC}(M)$. Se puede observar que desde Ar hasta Xe la corrección representa al valor relativista con un error del 3% para Xe. En el caso del Rn se observa que el término $\sigma^{MC}(M)$ representa alrededor de un 70% del valor RPA.

Si bien para átomos de la sexta fila el término MC ya no es suficiente para reproducir el apantallamiento paramagnético cuantitativamente, es claro que éste es el mecanismo más importante.

Estudio del Mecanismo MC mediante caminos de interacción

Para el estudio por caminos se utilizó la técnica de localización aplicada a los orbitales moleculares de *Hartree-Fock* ocupados. En particular a los orbitales de valencia. Los orbitales internos de *core* no fueron localizados, y fueron designados de acuerdo a la nomenclatura que se utiliza en el átomo, es decir, orbitales cuasi *ns, np, etc.*

Cuando se estudia el mecanismo *Mass Correction* en término de *caminos de interacción* se observa que las contribuciones más importantes provienen de los orbitales tipo *s* del átomo pesado. Los caminos *ns – ns* definidos en la sección 2.3.2 designados simplemente como *ns*, se presentan en la tabla 3.5 entre paréntesis.

Las contribuciones de los orbitales moleculares tipo *1s* reproducen desde un 73% para el átomo más pesado y crecen hasta un 80% para el más liviano, es decir, Ar.

La dependencia con *Z* es similar a la de la corrección relativista, es decir $\sigma(M)^{MC} \simeq Z^a$, con $a \simeq 3$. Para entender esta dependencia con *Z* basta con observar lo que ocurre con un orbital hidrogenoide.

Supongamos un campo en la dirección \hat{z} , en cuyo caso el término de corrección de masa se expresa como :

$$H^{MC} = -\frac{\alpha^2}{2} p^2 s_z B_o$$

En la última ecuación se utilizó la definición de la constante hiperfina α , y se utilizaron las unidades atómicas, donde la masa del electrón $m = 1$, la constante de *Planck* $h = 2\pi$ y la carga del electrón $e = 1$.

En este caso, considerando un electrón en un átomo hidrogenoide bajo la acción de esta perturbación se tendrá :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - \frac{\alpha^2}{2} p^2 s_z B$$

donde s_z es el autovalor de la proyección *z* del espín del electrón, y *m* es la masa del electrón, que en unidades atómicas es la unidad. En este caso el problema se puede resolver considerando el hamiltoniano efectivo :

$$H = \frac{p^2}{2m_s} + V(r) \quad (3.51)$$

$$m_s = \frac{m}{1 - m\alpha^2 B s_z} \quad (3.52)$$

Este último hamiltoniano es el hamiltoniano de un átomo hidrogenoide donde el electrón posee una masa efectiva m_s . Las soluciones son las correspondientes al átomo de hidrógeno no perturbado :

$$\Psi_{nlm,s_z}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.53)$$

$$R_{nl} = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1}(2Zr/na_0) \quad (3.54)$$

donde Y_{lm} son los armónicos esféricos, L_b^a los polinomios asociados de Laguerre y $a_0 = \hbar^2/m_s e^2$.

La corrección $E^{FC/MC}(B_o, \mu_N)$ se obtiene al considerar el valor medio del operador de Fermi con la función de onda dependiente del espín s_z , es decir :

$$E^{FC/MC}(B_o, \mu_N) = \langle \Psi_{nlm,s_z} | H^{FC} | \Psi_{nlm,s_z} \rangle = \frac{8\pi}{3} \alpha^2 \mu_z s_z |\Psi_{n00,s_z}(0)|^2 \quad (3.55)$$

Cabe remarcar que en la última expresión solo las contribuciones tipo s son no nulas. Reemplazando en la ecuación de arriba la forma explícita de $\Psi_{n00}(0)$ y desarrollando el resultado a orden lineal en B_o se tendrá :

$$|\Psi_{n00,s_z}(0)|^2 \simeq \frac{Z^3}{\pi n^3} (1 + 3\alpha^2 B_o s_z)$$

De allí que la corrección será :

$$E^{FC/MC}(B, \mu_N) \simeq 2 \frac{Z^3}{n^3} \alpha^4 \mu_z B \quad (3.56)$$

$$\sigma^{FC/MC} = 2\alpha^4 \frac{Z^3}{n^3} \quad (3.57)$$

Teniendo en cuenta que en unidades atómicas $\alpha = 1/137$,

$$\sigma^{FC/MC} = 11.3 \times 10^{-3} \frac{Z^3}{n^3} \quad (3.58)$$

Los resultados de los cálculos que utilizan la última ecuación se muestran en la tabla 3.5. En la misma se puede observar que los valores son cualitativamente comparables. teniendo en cuenta que el modelo no incluye ningún tipo de correlación, y sin embargo reproduce el valor total de la corrección dentro de un 10%. El modelo es una manera interesante y práctica de estimar correcciones relativistas a $\sigma^p(N)$.

Los primeros cálculos del término FC/MC mediante contribuciones de orbitales localizados fueron presentados en la Publicación 2 de la lista. En dicho trabajo se presentó también el programa MAGIC[53]. MAGIC es un código computacional que calcula función de onda en la aproximación Hartree-Fock, y calcula parámetros de RMN así como las correcciones relativistas en la aproximación RPA. En su versión actual maneja bases de gaussianas descontractadas. Al igual que la mayoría de los programas disponibles actualmente, para calcular las integrales mono- y bi-electrónicas utiliza el algoritmo de McMurchie y Davison[55].

3.4 Correcciones relativistas a $\sigma^d(M)$

Cuando se analizó el comportamiento de $\sigma^d(N)$ en los hidruros del grupo 15 y 16 mostrados en las figuras 3.1 y 3.2, se observó un comportamiento del tipo $\sigma^d(N) \simeq Z^3$ (Ver Publicación 1 de la lista de Publicaciones). Para su cálculo se aplicó la aproximación más pobre en cuanto a correlación y efectos relativistas, es decir, la aproximación (5) de la jerarquía definida en la referencia [9]. Como se describió más arriba, en la aproximación 5 se obtiene $\sigma^d(N)$ como el valor medio relativista del operador $\mathbf{A}_B \cdot \mathbf{A}_N$. No obstante, en un trabajo de Vaara y Pyykko [48] se mostró que dicha aproximación es insuficiente para reproducir $\sigma^d(N)$ en los gases nobles más pesados. Estos cálculos se utilizaron en la presente tesis como *benchmarks* para la comparación de las correcciones relativistas a $\sigma^d(N)$ obtenidos mediante el formalismo LR-ESC.

Siguiendo el formalismo LR-ESC descrito en la referencia [12], se parte de una

Tabla 3.5: Contribuciones por orbitales de *core* y de *valencia* localizados a la corrección $\sigma^{MC}(N)$. Los valores sin paréntesis corresponden al modelo Hidrogenoide ecuación 3.58. Entre paréntesis cálculos de la corrección MC definida en la ecuación 3.39 y calculada mediante teoría de respuesta lineal en la aproximación RPA.

Atom	1s	2s	3s	4s	5s	6s	total
Ar	65.9 (56.0)	8.2 (10.3)	2.4 (1.8)	- -	- -	- -	76.5 (68.1)
Kr	527.2 (449.7)	65.9 (96.7)	19.5 (28.0)	8.2 (4.8)	- -	- -	620.8 (578.7)
Xe	1779.3 (1495.9)	222.4 (331.0)	65.9 (112.2)	27.8 (37.1)	14.2 (7.3)	- -	2109.6 (1983.4)
Rn	7187.4 (6059.0)	898.4 (1372.6)	266.2 (516.4)	112.3 (207.2)	57.4 (67.7)	33.3 (13.8)	8555.0 (8236.7)

expresión tipo suma sobre los estados de energía negativa definida en la ecuación 2.58, es decir :

$$E_d^{(2)} = \sum_{i\bar{a}} \frac{\langle i|V|\bar{a}\rangle \langle \bar{a}|V|i\rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})} + h.c. \quad (3.59)$$

donde en la última expresión es $V = H_N + H_B$

Desarrollando la diferencia $(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})$ alrededor de $2mc^2$, a primer orden se tendrá :

$$(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})^{-1} \simeq \frac{1}{2mc^2} \left(2 + \frac{(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})}{2mc^2} \right) \quad (3.60)$$

A partir de esta última expresión y la anterior se obtiene :

$$E_p^{(2)} = \sum_i \langle i|VPPX|i\rangle + h.c. \quad (3.61)$$

donde $P^p = \sum_{\bar{a}} |\bar{a}\rangle\langle\bar{a}|$ es el proyector sobre estados de energía negativa, y

$$X = 2V + \frac{1}{2mc^2}[h, V]$$

Utilizando la representación explícita de P^p y X hasta orden c^{-4} , se obtiene [12] :

$$E^2 = \frac{1}{m^2c^2}\langle\langle A_B \cdot A_M, D^{1S}\rangle\rangle - \frac{1}{4m^3c^4} \sum_i \langle i|W|i\rangle \quad (3.62)$$

$$W = 4A_M p A_B p + B_0 B_M + A_M p^2 A_B - p(A_M A_B)p + 2(A_M A_B)p^2 \quad (3.63)$$

en la ecuación 3.62, D^{1S} es la parte que no depende del espín en el operador D^1 definido previamente en la ecuación 3.9.

Utilizando unidades atómicas, considerando el origen de *gauge* del campo magnético y la posición del núcleo de interés en el origen de coordenadas, y considerando solo la parte isotrópica del apantallamiento, de la ecuación 3.62 se obtienen las siguientes correcciones relativistas :

$$\sigma^{d/mv} = \frac{1}{3}Tr\langle\langle V^{DS}, V^{mv}\rangle\rangle \quad (3.64)$$

$$\sigma^{d/Dw} = \frac{1}{3}Tr\langle\langle V^{DS}, V^{Dw}\rangle\rangle \quad (3.65)$$

$$\sigma^{cont} = \langle 0|V^{cont}|0\rangle \quad (3.66)$$

$$\sigma^{d-KE} = \langle 0|V^{d-KE}|0\rangle \quad (3.67)$$

$$\sigma^{L-PSO} = \langle 0|V^{L-PSO}|0\rangle \quad (3.68)$$

$$(3.69)$$

donde se han definido los operadores :

$$V_{ij}^{DS} = \frac{\alpha^2}{2} \frac{(\delta_{ij}r_N^2 - r_{iN}r_{jN})}{r_N^3} \quad (3.70)$$

$$V^{cont} = -\frac{2\pi\alpha^2}{3c^2} \delta(\mathbf{r}_N) \quad (3.71)$$

$$V^{L-PSO} = \frac{\alpha^2}{6c^2} \frac{\mathbf{l}_N}{r_N^3} \quad (3.72)$$

$$V^{d-KE} = -\frac{\alpha^2}{6c^2} \frac{1}{r_N} \nabla^2 \quad (3.73)$$

El término V^{cont} se obtiene al incluir la contribución $[h^s[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}]]$, proveniente de los operadores definidos en la sección de 3.3 junto con el término de Fermi en la parte diamagnética. Como se mencionó en la sección correspondiente el término $[h^s[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}]]$ puede ser incluido también en la parte paramagnética, en cuyo caso el factor de V^{cont} cambia de $2/3$ a $7/6$. El factor $2/3$ se corresponde con el uso del término *Mass Correction* tal como se lo menciona en la formulación de Fukui, mientras que el factor $7/6$ debe utilizarse si el término $[h^s[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}]]$ es incluido en la parte paramagnética.

En la segunda columna de la tabla 3.2 se incluyeron resultados que consisten en la suma de todas las correcciones perturbativas al término diamagnético $\sigma^d(M)$ en los gases nobles. El término V^{cont} se utilizó con el factor $7/6$. Estos se comparan con los cálculos RPA relativistas utilizando la aproximación (1) de la jerarquía de aproximaciones mencionada en la primera sección del presente capítulo.

Los valores RPA y los obtenidos mediante el método LR-ESC[12], mostrados en la segunda y tercera columnas de la tabla 3.2 respectivamente, presentan un acuerdo cualitativo. Las tendencias son cualitativamente las mismas, aunque la variación del resultado RPA es menos pronunciada que su contraparte semirelativista.

Para las correcciones relativistas el acuerdo se encuentra dentro del 20%², en la última fila existe una diferencia del orden de 65% (Ver tabla 3.6). Esta diferencia podría indicar que se necesita un desarrollo de orden superior en c^{-1} .

En la gráfica 3.4, en escala logarítmica, se muestran la suma de todas las correcciones relativistas a $\sigma^d(M)$ utilizando el formalismo LR-ESC junto con los resultados de $\sigma(M)$ en gases nobles obtenidos mediante el formalismo de propagadores de polarización al nivel RPA de aproximación. Mientras que los resultados mediante el formalismo LR-ESC presenta un claro comportamiento potencial con un exponente de aproximadamente 3.2, los resultados obtenidos métodos *full relativistas* no presentan un comportamiento potencial. Esta particularidad implica una clara diferencia de tendencias que se acentuará a medida que la carga Z del átomo pesado se incremente

² Salvo para Ar, donde en ambos casos el valor de la corrección es pequeño aunque no similar

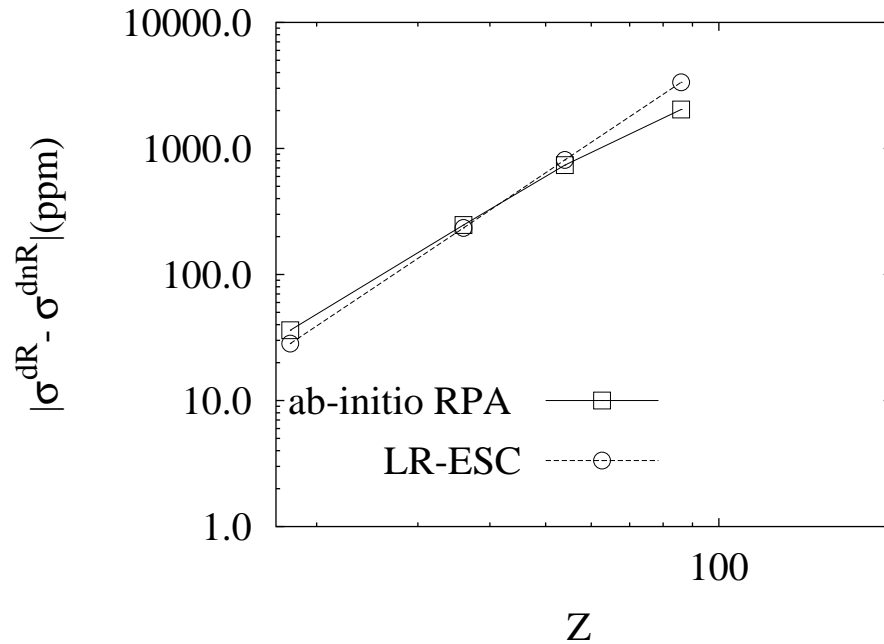


Figura 3.4: Correcciones relativistas a $\sigma^d(M)$ en gases nobles calculadas utilizando el formalismo LR-ESC y mediante cálculos obtenidos mediante teoría de respuesta lineal relativista en la aproximación RPA. Se observa que los cálculos obtenidos mediante respuesta lineal relativista no siguen una ley potencial con el número atómico del átomo pesado.

Tabla 3.6: Correcciones relativistas a $\sigma^d(M)$ ($M=Ne,Ar,Xe,Rn$) calculadas utilizando el formalismo LR-ESC (última columna) y la corrección relativista calculada mediante formalismo de cuatro componentes.

X	$\sigma^{(d)NR}(M)^1$	$\sigma^{(d)R}(M)$	$\delta\sigma(M)$	$LR - ESC$
Ne	552.26	548.90	-3.36	-7.21
Ar	1237.75	1201.60	-36.15	-28.28
Kr	3245.66	2999.00	-246.66	-234.11
Xe	5642.41	4905.00	-737.41	-811.20
Rn	10728.22	8690.00	-2038.22	-3346.65

Capítulo 4

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En la presente tesis se han estudiado los efectos relativistas sobre los parámetros $\sigma(M)$ y $J(MH)$ de RMN en moléculas con un átomo pesado M en hidruros del grupo 14-17 y gases nobles.

Los cálculos *ab-initio* de $J(MH)$ confirman las tendencias observadas previamente mediante cálculos semi-empíricos semi-relativistas[45] y relativistas[46]. La presencia de pares libres produce una disminución en $J(MH)$ cuando en un mismo grupo se consideran átomos con Z_M cada vez mayor.

Se realizó una implementación del formalismo *ab-initio* de contribuciones por orbitales localizados en el programa MAGIC[53] previamente utilizado en análisis semi-empíricos [45], estos estudios confirman que en cálculos no relativistas las contribuciones a $K^{FC}(MH)$ de los *pares libres* se hacen más negativas mientras que las contribuciones de los enlaces se incrementan cuando en un mismo grupo se aumenta Z_M .

Los cálculos *ab-initio* de $\sigma^R(M) - \sigma^{nR}(M)$ en los hidruros de los grupos 15 y 16 de la tabla periódica muestran que tanto la parte paramagnética como la diamagnética tienen un comportamiento tipo potencial con exponentes $n_d = 3.3$ y $n_p = 3.2$ independiente del grupo. Esto implicaría que las partes para- y diamagnética tienen su origen en contribuciones de orbitales del *core* y no de la *valencia*. Sin embargo, en el caso de la parte diamagnética se consideró solo la aproximación (5) de la jerarquía definida en la sección 3.2.

Se utilizó el formalismo aproximado presentado en la referencia [12] para calcular correcciones relativistas al apantallamiento magnético nuclear a orden 2 en el desarrollo en potencias de $1/c$ para $\sigma(M)$.

Se analizaron separadamente las componentes paramagnética y diamagnética. Para la parte paramagnética se encontró un mecanismo dominante, el mecanismo

denominado *Mass Correction*(MC), obtenido por primera vez por Fukui *et. al.* [13].

Para el mecanismo MC, la contribución de *core* más interna resultó ser la más importante, presentando un 90% de la corrección total para los átomos del tercer y cuarto periodo. El mecanismo que gobierna las correcciones relativistas a $\sigma^p(M)$ es originario del *core*, y no depende del entorno molecular. Esto implica que no influye en el corrimiento químico.

Un cálculo de $\sigma^{MC}(M)$ utilizando la aproximación ZOPPA, indica que la inclusión de correlación electrónica a nivel RPA no es determinante, y utilizando un modelo tipo hidrogenoide se obtienen las principales características de las correcciones obtenidas mediante cálculos *ab-initio*, es decir, la dependencia con el número atómico Z del átomo pesado, y un valor representativo de la corrección.

Finalmente se encontró que para los átomos de la 5ª fila, la corrección relativista difiere en el término MC en un 30%, indicando un la posible necesidad de ir a un orden superior en el desarrollo perturbativo.

Utilizando el código MAGIC[53], se analizaron todas las correcciones a la parte diamagnética de $\sigma^{iso}(M)$ en hidruros de los grupos 16, 17 y gases nobles. El análisis muestra que se produce una cancelación parcial entre las contribuciones $\sigma^{d/mv}$ y $\sigma^{d/Dw}$. El mecanismo dominante es σ^{cont} , el cual consiste en una interacción de contacto fijada en el átomo pesado. El análisis utilizando orbitales localizados muestra que las contribuciones de orbitales del *core* tipo *ns* son predominantes. Al igual que en el caso de la parte paramagnética, en el último periodo estudiado, los resultados perturbativos no reproducen cuantitativamente el comportamiento de $\sigma^d(M)$ con Z_M .

Para la componente diamagnética del apantallamiento $\sigma^d(M)$ en gases nobles, los cálculos *full relativistas* utilizando la aproximación (5) de la jerarquía definida en la sección 3.2 para el propagador de polarización, tienden a sobrevaluar $\sigma^d(M)$. Para el caso de Rn, los cálculos utilizando la aproximación (2) de la jerarquía (aproximación ZOPPA), difieren en solo un 2% respecto del $\sigma^d(M)$ calculado mediante la aproximación (1).

El estudio de las contribuciones por caminos de la componente diamagnética

full relativista en gases nobles muestra que la contribución $\sigma(Rn)_{1s_{1/2}}$ es la que presenta principalmente efectos relativistas. Lo mismo se observa para los átomos más livianos del grupo.

Se encontró además, que las contribuciones a $\sigma^d(M)$ de orbitales de energía negativa con energías comprendidas entre $-2mc^2$ y $-4mc^2$ es del orden del 98% para Rn, indicando que se pueden obtener resultados cuantitativamente aceptables sin considerar estados con energía menor que $-4mc^2$ en $\sigma^d(M)$.

Estos resultados indican que :

- La inclusión de mecanismos efectivos provenientes de correcciones a la energía cinética como el MC, podría ser un camino para describir los efectos relativistas de $\sigma^p(M)$ en átomos pesados de manera más satisfactoria.
- Todavía no está claro el papel de mecanismos que contribuyen en menor medida a σ^p definidos en las ecuaciones 3.40-3.49. Estos mecanismos se estudian en un trabajo en preparación (publicación 5 de la lista de trabajos de la presente tesis).
- El planteo de algún modelo para la parte diamagnética $\sigma^d(M)$ en átomos pesados implica la descripción relativista del orbital ligado de energía más baja, es decir $1s_{1/2}$. Un camino posible sería considerar los trabajos sobre polarizabilidad y magnetizabilidad en átomos hidrogenoides [59, 60], en los cuales se utiliza la descomposición de Gordon para definir σ^p y σ^d [61].
- Los estados de energía menores a $-4mc^2$ no contribuyen significativamente a $\sigma^d(M)$ lo que permitiría la aplicación de un formalismo perturbativo como el LR-ESC en forma cuantitativa.
- Los cálculos mediante orbitales localizados que distinguen *core* y *valencia* han mostrado ser una herramienta útil para el análisis de mecanismos en correcciones relativistas, así como también en el análisis de propiedades como J .

Capítulo 5

PUBLICACIONES Y MANUSCRITOS

5.1 Publicación 1

Fully relativistic calculation of nuclear magnetic shieldings and indirect nuclear spin-spin couplings in Group-15 and -16 hydrides Sergio S. Gomez, Rodolfo H. Romero and Gustavo A. Aucar, Journal of Chemical Physics Vol. 117, pag. 1(2002).

5.2 Publicación 2

Relativistic mass-corrections to the heavy atom nuclear magnetic shieldings. Analysis of contributions in terms of localized orbitals. Sergio S. Gomez, Rodolfo H. Romero y Gustavo A. Aucar, Chemical Physics Letters Vol. 367, 265(2003).

5.3 Publicación 3

Relativistic corrections to the diamagnetic term of the nuclear magnetic shielding. Analysis of contributions from localized orbitals, Sergio S. Gomez, Juan I. Melo, Rodolfo H. Romero, Gustavo A. Aucar y Martín Ruiz de Azúa, Journal of Chemical Physics Vol.122 ,064103 (2005).

5.4 Publicación 4

*Nuclear Magnetic Shielding calculations in noble gases. Study of paramagnetic and diamagnetic terms by orbital contributions,*S. S. Gomez A. Maldonado and G. A. Aucar, en preparación.

5.5 Publicación 5

Relativistic heavy atom effect in heavy atom (HAHA) in group 14- and 15 hydrides,
P. Lantto, Juha Vaara, R. H. Romero, S. Gomez and G. A. Aucar, en preparación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pitman Publishing Inc.(1983).
- [2] Ramsey, N.F. Phys. Rev. **77**, 699 1950 ; **83** 540 1951;**86** 243, 1952 ;**91**, 303 1953 .
- [3] M. Born and J.R. Oppenheimer,Ann. Phys. **84**,457(1927).
- [4] G. A. Aucar and J. Oddershede, Int. J. Quantum Chem. **47**, 425(1993).
- [5] P. Pyykko, Chem. Phys. **74**,1(1983).
- [6] N.C. Pyper, Chem. Phys. Lett. **204**, 96(1983).
- [7] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London A.,**118**,610(1929).
- [8] R.E. Stanton and S. Havriliak, J.Chem. Phys. **81**, 1910(1984).
- [9] G. A. Aucar, T. Saue, L. Visccher and H. J. Aa. Jensen, J. Chem Phys., **110**, 6208(1999).
- [10] W. Kutzelnigg, Phys. Rev. A **67**, 032109(2003).
- [11] Lucas Visscher, J. Chem. Phys., to be published .
- [12] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar and R. H. Romero, J. Chem. Phys. **118**, 471 2003 .
- [13] H. Fukui, T. Baba, H. Inomata, J. Chem. Phys. **105**, 3175(1996);**106**, 2987(1996).
- [14] J. Vaara, P. Manninen and P. Lantto,*Calculation of NMR and EPR parameters: Theory and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.(2004).

- [15] Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, Release 3.2(2000), written by T. Saue, V. Bakken, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H.J.Aa. Jensen, J.K. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen, and L. Visscher(<http://dirac.chem.sdu.dk>)
- [16] H. M. Quiney, H. Skaane, and I. P. Grant, *Adv. Quantum Chem.* **32**,1(1998), *J. Phys. B* **30**, L829 (1997).
- [17] L. Visscher, O. Visser, P.J. C. Aaerts, H. Merenga, and W. C. Neipoort, *Comput. Phys. Commun.* **81**, 120 (1994) .
- [18] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue and J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **109**, 9677 (1998).
- [19] F. Schwabl, *Quantum Mechanics*, Springer Verlag(1992).
- [20] W. Greiner, *Relativistic Quantum Mechanics*, Springer Verlag(2000).
- [21] K. Dyall, Knut Faegri, P. Taylor, *The Effects of Relativity en Atoms, Molecules and Solids*, p.167 ,Plenum Press, New York(1991).
- [22] K. Dyall, *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Notas de la Escuela de verano de Fisica Molecular del Mercosur, Corrientes, Argentina 2000.
- [23] W.H.E. Schwarz and H. Wallmeimer, *Mol. Phys.* **46**, 1045(1982) .
- [24] J. Sucher, *Phys. Rev. A* **22**, 348(1980).
- [25] L. Laaksonen, I.P. Grant, and S. Wilson, *J. Phys. B* **21**, 1969(1988). .
- [26] C.C.J. Roothaan, *Review of Modern Physics* **23**, 69(1951).
- [27] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications (1996).
- [28] T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular electronic structure*, John Wiley & sons, 2000.

- [29] C.J. Jameson and J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York(1987).
- [30] R.J.Abraham, J.Fisher, and P. Loftus, *Introduction to NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester(1988).
- [31] I Ando, G. A. Web, *Theory of NMR parameters*, Academic Press Inc. (1983).
- [32] A.D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107(1967).
- [33] Sterheimer, *Phys. Rev.* **128**, 676(1962).
- [34] Trond Saue, Phd. Thesis, University of Tromso, (1999).
- [35] A. Fetter, J. D. Waleka, *Quantum Theory of Many particle systems*, McGraw Hill, 1971.
- [36] J. Oddershede, P. Jorgensen and D. L. Yeager, *Comp. Phys. Reports* **2**, 33(1984).
- [37] J. Olsen, P. Jorgensen, *Notes of the Six Sostrup Summer School 2000*, Aharus. Dinamarca. 2000.
- [38] J. Olsen and Poul Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **82**, 3235(1985).
- [39] S. P. A. Sauer, *Notas de la Escuela de Verano del Mercosur*, pag 63. Corrientes. Argentina(2000).
- [40] J.M. Foster and S.F. Boys, *Review of Modern Phys.* **32**, 296(1960).
- [41] J. Pipek and P.G. Mezey, *J. Chem Phys.* **90** , 4916(1989).
- [42] A.J. Sadlej, *Teor. Chem Acta* **79**, 123(1991).
- [43] A.J. Sadlej, *Teor. Chem Acta* **81**, 45(1991).
- [44] A.J. Sadlej, *Teor. Chem Acta* **81**, 339(1992).

- [45] R.H. Contreras, M.C. Ruiz de Azua., C.G. Giribet, G. A. Aucar, J. Mol Struct. **0** , 0(1993).
- [46] P. Pyykko and Wiensfeld, Mol. Phys. **43**, 557(1981).
- [47] G. A. Aucar and R.H. Contreras, J. Magn Res. **93** , 1969(1991).
- [48] J. Vaara, P. Pyykkö, J. Chem. Phys. **118**, 2973(2003).
- [49] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D **11**,15(1989).
- [50] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D **15**,27(1990).
- [51] T. Baba and H. Fukui, J. Chem Phys. **108**,3854(1998),**110**,139(1999).
- [52] T. Baba and H. Fukui, Mol Phys. **100**,623(2002).
- [53] MAGIC is a C-language *Molecular Ab-initio General-purpose Iterative Code* written by S. S. Gómez and R. H. Romero, Universidad Nacional del Nordeste, Corrientes, Argentina(2002).
- [54] *Dalton, a molecular electronic structure program, Release 1.2 (2001)*, written by T. Helgaker, H.J.Aa. Jensen, P. Jrgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. gren, A.A. Auer, K.L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E.K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Httig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K.V. Mikkelsen, P. Norman, M.J. Packer, T.B. Pedersen, T.A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S.P.A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P.R. Taylor, and O. Vahtras (<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton>)
- [55] L. E. McMurchie and E. R. Davison, J. Comp Phys. **26**,218(1978).
- [56] M. Kaupp, O.L. Malkina, V. G. Malkin and P. Pyykkö, Chem. Eur. J **4**, 118(1998).
- [57] U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T.K. Venkatachalam, E. Buncel, J. Am. Chem. Soc. **109**, 5982(1987).

- [58] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. Aa. Jensen, J. Oddershede, *J. Comp. Chem.* **20**, 162(1999).
- [59] R. Szmytkowski, *Phys. Rev. A* **65**, 032112(2002).
- [60] R. Szmytkowski, *J. Phys. B* **37**, 3961(2004).
- [61] W. Gordon, *Z. Phys.* **50**, 630(1928).

Apéndice A

A.1 Introducción

A continuación se expone una breve introducción al desarrollo de un código computacional de cálculo de función de onda molecular en la aproximación de Dirac-Fock. El objetivo principal del presente apéndice es brindar una clara exposición a partir de la cual cualquier persona que se inicie en el tema pueda conocer en detalle los fundamentos sobre la implementación de un programa *ab-initio*.

Lo expuesto en el presente apéndice se basa en una versión más explícita de lo expuesto por Trond Saue en su tesis doctoral [34].

A.2 Teoría de Dirac Fock

Se parte de la ecuación de Dirac-Coulomb¹ para N partículas,

$$\hat{H}_{DC} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_D + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN} \quad (\text{A.1})$$

donde V_{NN} es la interacción coulombiana entre los núcleos y h_D el hamiltoniano monoeléctrico con un *scaling* de mc^2 .

$$\hat{h}_D = (\beta - 1)mc^2 + c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + \hat{V}_{eN}$$

es el hamiltoniano de una partícula libre más la interacción núcleo-electrón dada por :

$$\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}_i) = - \sum_I \int \frac{\rho_N(\mathbf{r}_I)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|} d\mathbf{r}_I$$

La forma de la densidad de núcleo la discutimos en la sección A.4.2

¹ vale recordar que la interacción entre electrones se deriva en QED, donde el término de coulomb es solo una aproximación

Al igual que en la aproximación de Hartree-Fock, se procede a calcular el valor medio del hamiltoniano en un estado de N partículas totalmente antisimétrico es decir, un determinante de Slater de N funciones orbitales de una partícula .

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.2})$$

los $\phi_i(\mathbf{r})$ son espinores de cuatro componentes que en principio tienen la forma :

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi^{L\alpha} \\ \phi^{L\beta} \\ \phi^{S\alpha} \\ \phi^{S\beta} \end{pmatrix}$$

Para aprovechar de manera mas directa la simetría de inversión temporal el espinor se expresa de la siguiente manera :

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi^{L\alpha} \\ \phi^{S\alpha} \\ \phi^{L\beta} \\ \phi^{S\beta} \end{pmatrix}$$

que equivale a la transformación de permutacion de filas en los espinores, dada por la matriz unitaria :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

dicha transformacion afecta tambien a las matrices α y β que se expresan

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

En la práctica se expande cada espinor orbital en una base real de la siguiente manera :

$$\phi_k = \begin{pmatrix} \chi & 0 \\ 0 & \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_k^\alpha \\ c_k^\beta \end{pmatrix}$$

y

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi^L & 0 \\ 0 & \chi^S \end{pmatrix}$$

luego de minimizar el valor medio de la energía en el estado dado por la ecuación A.2, y de desarrollar las funciones orbitales en términos de la base de arriba se obtiene la ecuación matricial para los coeficientes :

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{c} \tag{A.3}$$

siendo

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}^{LL} & 0 \\ 0 & \mathbf{S}^{SS} \end{pmatrix}$$

donde $\mathbf{S}^{LL/SS}$ es la matriz de solapamiento entre orbitales de la base Large/Small y $\mathbf{F} = \mathbf{F}^{[1]} + \mathbf{F}^{[2]}$ es la matriz de Fock de una y dos partículas.

La matriz de una partícula es :

$$\mathbf{F}^{[1]} = \begin{pmatrix} V^{LL} & -icd_z^{LS} & 0 & -icd_-^{LS} \\ -icd_z^{SL} & W^{SS} & -icd_-^{SL} & 0 \\ 0 & -icd_+^{LS} & V^{LL} & icd_z^{LS} \\ -icd_+^{SL} & 0 & icd_z^{SL} & W^{SS} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^{XY} &= \langle \chi_\mu | \hat{V}_{eN} | \chi_\nu \rangle \\ W_{\mu\nu}^{XY} &= \langle \chi_\mu | \hat{V}_{eN} - 2c^2 | \chi_\nu \rangle \\ d_{z,\mu\nu}^{XY} &= \langle \chi_\mu | \frac{\partial}{\partial z} | \chi_\nu \rangle \\ d_{\pm,\mu\nu}^{XY} &= \langle \chi_\mu | \frac{\partial}{\partial x} \pm \frac{\partial}{\partial y} | \chi_\nu \rangle \end{aligned}$$

mientras que la matriz de dos partículas es :

$$\mathbf{F}^{[2]} = \begin{pmatrix} J^{L\alpha} - K^{L\alpha L\alpha} & -K^{L\alpha S\alpha} & -K^{L\alpha L\beta} & -K^{L\alpha S\beta} \\ -K^{S\alpha L\alpha} & J^{S\alpha} - K^{S\alpha S\alpha} & -K^{S\alpha L\beta} & -K^{S\alpha S\beta} \\ -K^{L\beta L\alpha} & -K^{L\beta S\alpha} & J^{L\beta} - K^{L\beta L\beta} & -K^{L\beta S\beta} \\ -K^{S\beta L\alpha} & -K^{S\beta S\alpha} & -K^{S\beta L\beta} & J^{S\beta} - K^{S\beta S\beta} \end{pmatrix}$$

Vemos dos tipos de contribuciones en la matriz de 2 partículas. Al igual que en la teoría no relativista tenemos directa y de intercambio,

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu}^X &= \sum_{Y=L\alpha, S\alpha, L\beta, S\beta} \sum_{\kappa\lambda} D_{\lambda\kappa}^{XY} (\chi_\mu^X \chi_\nu^X | \chi_\kappa^Y \chi_\lambda^Y) \\ K_{\mu\nu}^{XY} &= \sum_{\kappa\lambda} D_{\lambda\kappa}^{XY} (\chi_\mu^X \chi_\lambda^X | \chi_\kappa^Y \chi_\nu^Y) \\ D_{\mu\nu}^{XY} &= \sum_{i=1}^n c_{\mu i}^X c_{\nu i}^{Y*} \end{aligned} \tag{A.4}$$

En la última fórmula definimos la matriz densidad. En una base real se puede ver que el carácter complejo de la matriz de Fock de dos partículas viene dado por la matriz densidad. Ello implica que las integrales bi-electrónicas se calculan con

la misma cantidad de simetrías de permutación de índices que en un programa no-relativista (Claro que en el caso de integrales que incluyan componentes grandes y pequeñas mezcladas el número de simetrías permutacionales es menor) .

Hasta este punto se podría resolver el problema diagonalizando la matriz de Fock compleja de $4n_{\text{base}}^2$, de donde se debería obtener soluciones degeneradas de a pares debido a la simetría de inversión temporal. Sin embargo, es posible obtener dichas soluciones diagonalizando por bloques la matriz de Fock como se muestra en las siguientes secciones. La ventaja de esta forma de resolver el problema es que se diagonaliza una matriz de $1/4$ del tamaño de la matriz de Fock, y por otro lado al diagonalizar la matriz completa la representación de la degeneración es aproximada.

A.3 Simetría de inversión temporal

Siguiendo la idea de Trond Saue[34], la matriz de una partícula tiene la forma :

$$\mathbf{F}^{[1]} = \begin{pmatrix} F^{\alpha\alpha} & F^{\alpha\beta} \\ F^{\beta\alpha} & F^{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ -B^* & A^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

en efecto, si se toma la parte $\alpha\beta$ en la matriz $F^{[1]}$ y se la conjuga se obtiene,

$$\mathbf{F}^{*\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & icd_+^{LS} \\ icd_+^{SL} & 0 \end{pmatrix}$$

que es justamente el opuesto de $F^{\beta\alpha}$ ².

Por otro lado, la parte $\alpha\beta$ en la matriz $F^{[2]}$ depende directamente de la matriz densidad expresada de la siguiente manera:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D^{\alpha\alpha} & D^{\alpha\beta} \\ D^{\beta\alpha} & D^{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

Ya que el modelo es autoconsistente se considera que los coeficientes efectivamente cumplen con la simetría de inversión temporal, en ese caso se puede ver

² para probar la expresion de arriba tuve que considerar explicitamente que la base es real

que $D^{\alpha\beta*} = -D^{\beta\alpha}$. Para hacerlo se utiliza la definición de matriz densidad más el hecho de que para cada estado i hay un estado par de Kramer \bar{i} ,

$$D^{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^n c^{\alpha} c^{\beta\dagger}$$

la relación entre los coeficientes del estado i y su par de Kramer \bar{i} estará dada por :

$$\left(c_{\lambda\bar{i}}^{\alpha} \quad c_{\lambda\bar{i}}^{\beta} \right) \rightarrow \left(-c_{\lambda i}^{\beta*} \quad c_{\lambda i}^{\alpha*} \right)$$

De donde se tiene que :

$$\begin{aligned} D^{\alpha\beta} &= \sum_{i=1}^{n/2} (c^{\alpha} c^{\beta\dagger} - c^{\beta*} c^{\alpha\dagger*}) \\ D^{\alpha\beta*} &= \sum_{i=1}^{n/2} (c^{\alpha*} c^{\beta\dagger*} - c^{\beta} c^{\alpha\dagger}) \end{aligned} \tag{A.7}$$

ya que

$$D^{\beta\alpha} = \sum_{i=1}^{n/2} (c^{\beta} c^{\alpha\dagger} - c^{\alpha*} c^{\beta\dagger*}) \tag{A.8}$$

de donde se obtiene la igualdad buscada.

Entonces, si en el primer paso de Dirac Fock(DF) se diagonaliza $\mathbf{F}^{[1]}$ entonces los coeficientes satisfacen inmediatamente la simetría en todos los pasos del ciclo DF .

La forma de \mathbf{F} es la que posee cualquier operador que conmute con el operador de inversión temporal³.

En la proxima sección resuelve el problema de Dirac-Fock diagonalizando en bloques \mathbf{F} .

³ ver, por ejemplo, la tesis de Trond Saue[34]

A.3.1 cuaterniones

Para diagonalizar en bloques una matriz compleja como la que se tiene en la sección anterior no se puede usar una transformnación unitaria real o compleja. Proponiendo una matrix de 2x2 que bloquee la matriz de arriba, se llega a la conclusión de que sus elementos no pueden conmutar con la unidad imaginaria i . Es posible usar cuaterniones, números cuyo álgebra se define de la siguiente manera :

$$\begin{aligned} q &= a + bi + cj + dk \\ q^* &= a - bi - cj - dk \\ i^2 &= j^2 = k^2 = ijk = -1 \end{aligned}$$

Estos números tienen partes reales y tres partes imaginarias. La suma se define de la misma manera que en el caso de los complejos, mientras que el producto se define de la siguiente manera :

$$\begin{aligned} q_a q_b &= (a_1 + a_2 i + a_3 j + a_4 k)(b_1 + b_2 i + b_3 j + b_4 k) = \\ & a_1 b_1 - a_2 b_2 - a_3 b_3 - a_4 b_4 \\ & + i(a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_3 b_4 - a_4 b_3) \\ & + j(a_1 b_3 - a_2 b_4 + a_3 b_1 + a_4 b_2) \\ & + k(a_1 b_4 + a_2 b_3 - a_3 b_2 + a_4 b_1) \end{aligned}$$

La matriz que lleva la ecuación A.19 a una matriz diagonal en bloques es:

$$\mathbf{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mathbf{I} & j\mathbf{I} \\ j\mathbf{I} & \mathbf{I} \end{pmatrix}$$

Aplicando a \mathbf{F} se obtiene

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{U} = \begin{pmatrix} F^{\alpha\alpha} + F^{\alpha\beta} j & 0 \\ 0 & -k(F^{\alpha\alpha} + F^{\alpha\beta} j)k \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Los bloques de esta matriz tienen los mismos autovalores, mientras que los autovectores tienen la forma :

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} c^\alpha - c^{\beta*}j \\ c^\beta - c^{\alpha*}j \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Notamos que :

- La matriz cuaternión $c^\alpha - c^{\beta*}j$ se corresponde con la matriz compleja :

$$\begin{pmatrix} c^\alpha \\ c^\beta \end{pmatrix}$$

- La matriz cuaternión $c^\alpha - c^{\beta*}j$ tiene la mitad de la dimensión en la parte de índices moleculares.

Finalmente se ha pasado de un problema donde se tenía una matriz compleja de tamaño $4\mathbf{nbase}^2$ a un problema donde se debe diagonalizar una matriz cuaterniónica de tamaño \mathbf{nbase}^2 , es decir que :

$${}^Q F^Q c = (F^{\alpha\alpha} + F^{\alpha\beta}j)(c^\alpha - c^{\beta*}j) = \epsilon^Q S^Q c$$

Cuando transformamos $\mathbf{F}^{[1]}$

$${}^Q \mathbf{F}^{[1]} = \begin{pmatrix} V^{LL} & 0 \\ 0 & W^{SS} \end{pmatrix} - ci \begin{pmatrix} 0 & d_z \\ d_z & 0 \end{pmatrix} - cj \begin{pmatrix} 0 & d_y \\ d_y & 0 \end{pmatrix} - ck \begin{pmatrix} 0 & d_x \\ d_x & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

y cuando se transforma $\mathbf{F}^{[2]}$ se obtiene que :

$${}^Q \mathbf{F}^{[2]} = \begin{pmatrix} J_0^L - K_0^{LL} & -K_0^{LS} \\ -K_0^{SL} & J_0^S - K_0^{SS} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -K_1^{LL} & -K_1^{LS} \\ -K_1^{SL} & -K_1^{SS} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -K_2^{LL} & -K_2^{LS} \\ -K_2^{SL} & -K_2^{SS} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -K_3^{LL} & -K_3^{LS} \\ -K_3^{SL} & -K_3^{SS} \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

Las integrales K_i y J_0 están definidas de la siguiente manera :

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu 0} &= \sum_{\kappa\lambda} (\mu\nu|\kappa\lambda) 2D_{\lambda\kappa 0} \\ K_{\mu\nu i} &= \sum_{\kappa\lambda} (\mu\lambda|\kappa\nu) D_{\lambda\kappa i} \\ {}^Q \mathbf{D} &= \mathbf{D}_0 + \mathbf{D}_1 i + \mathbf{D}_2 j + \mathbf{D}_3 k \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

En la ultima formula vemos la matriz densidad cuaternionica, que no es otra cosa que :

$$D_{\mu\nu}^{XY} = \sum_{i=1}^{n/2} c_{\mu i}^X c_{\nu i}^{Y\dagger} \quad (\text{A.14})$$

donde $c = c^\alpha - c^{\beta*}j$ es la matriz cuaterniónica de coeficientes y c^\dagger es su adjunta.

A.3.2 Relacion entre \mathbf{D} y la matriz de Fock bi-electronica

En la teoría no relativista se comprobó que la matriz de Fock de dos partículas y la matriz densidad estan relacionadas. En esta sección se verá que la definición dada arriba esta de acuerdo con las expresiones en las ecuaciones A.13.

Sea la definición de matriz densidad cuaterniónica, la cual se obtiene al transformar la matriz densidad compleja a una matriz diagonal en bloques donde cada bloque tiene la forma $D^{\alpha\alpha} + D^{\alpha\beta}j$. Se puede demostrar que también se puede expresar como :

$$\begin{aligned} D_{\mu\nu} &= \sum_{i=1}^{n/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \\ &= \sum_{i=1}^{n/2} (c_{\mu i}^\alpha - c_{\mu i}^{\beta*}j)(c_{\nu i}^{\alpha*} + c_{\nu i}^\beta j) \\ &= \sum_{i=1}^{n/2} c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^{\alpha*} + c_{\mu i}^{\beta*} c_{\nu i}^\beta + \sum_{i=1}^{n/2} c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^{\beta*} j - j c_{\mu i}^\beta c_{\nu i}^{\alpha*} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

la parte directa de la matriz de Fock cuaterniónica es :

$$J_{\lambda\kappa}^\alpha = \sum_{\mu\nu} (D_{\lambda\kappa}^{\alpha\alpha} + D_{\lambda\kappa}^{\beta\beta})(\mu\nu|\kappa\lambda)$$

los términos cruzados en α y β no contribuyen por ortogonalidad en las integrales bi-electrónicas. Si se cacula $\mathbf{D}^{\alpha\alpha} + \mathbf{D}^{\beta\beta}$, se obtiene que :

$$\begin{aligned} (\mathbf{D}^{\alpha\alpha} + \mathbf{D}^{\beta\beta})_{\mu\nu} &= \sum_{i=1}^n (c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^{\alpha*} + c_{\mu i}^{\beta*} c_{\nu i}^\beta) \\ &= \sum_{i=1}^{n/2} (c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^{\alpha*} + c_{\mu i}^\beta c_{\nu i}^{\beta*}) + \sum_{i=1}^{n/2} (c_{\mu i}^{\alpha*} c_{\nu i}^\alpha + c_{\mu i}^{\beta*} c_{\nu i}^\beta) \end{aligned}$$

En la última ecuación \bar{i} denota el par de kramer de i

Se considera además que si $(c_{\lambda_i}^\alpha \ c_{\lambda_i}^\beta)$ son los coeficientes del autovector i , entonces los coeficientes del par de kramer son :

$$(c_{\lambda_{\bar{i}}}^\alpha \ c_{\lambda_{\bar{i}}}^\beta) \rightarrow (-c_{\lambda_i}^{\beta*} \ c_{\lambda_i}^{\alpha*})$$

Reemplazando en la expresion de la matriz densidad de más arriba se tiene que

:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{D}^{\alpha\alpha} + \mathbf{D}^{\beta\beta})_{\mu\nu} &= \sum_{i=1}^{n/2} (c_{\mu i}^{\alpha} c_{\nu i}^{\alpha*} + c_{\mu i}^{\beta} c_{\nu i}^{\beta*}) + \sum_{i=1}^{n/2} (c_{\mu i}^{\beta*} c_{\nu i}^{\beta} + c_{\mu i}^{\alpha*} c_{\nu i}^{\alpha}) \\
&= 2\text{Re}(\sum_{i=1}^{n/2} (c_{\mu i}^{\alpha} c_{\nu i}^{\alpha*} + c_{\mu i}^{\beta} c_{\nu i}^{\beta*})) = 2D_{\mu\nu;0}
\end{aligned} \tag{A.16}$$

De forma analoga se puede demostrar que las partes imaginarias de \mathbf{D} contribuyen a los terminos de intercambio mientras que la parte real contribuye pero sin el factor 2.

A.4 Algoritmo de Dirac-Fock

En esta sección se esboza el algoritmo para el cálculo de orbitales de Dirac-Fock usando algebra cuaterni'onica. Se denomina $\mathbf{H}\text{Core}$ a la parte de una partícula de la matriz de Fock ($\mathbf{F}^{[1]}$), y \mathbf{G} a la parte que contiene las integrales bi-electronicas ($\mathbf{F}^{[2]}$).

Algoritmo de Dirac Fock.

```

1. Genero matriz de Overlap(S );
2. Genero HCore;
3. Diagonalizo S, y obtengo la matriz X que ortonormaliza la base.
for(i=1,Nsteps)
{
Calculo G(DP);
F= G+ Hcore;
F'= XTFX;
Diagonalizo F' → C',e(energias)
C=XC;
calculo matriz densidad DP ;
}

```

En las siguientes secciones se entrará en más detalle de cada paso y la generación de las matrices que estan involucradas en el algoritmo que se muestra arriba.

A.4.1 Generación de Overlap y ortonormalización de la base

Como ya se mostró más arriba la matriz de Overlap que aparece en la ecuacion de Dirac-Fock en su versión en algebra de cuaterniones es :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S^{LL} & 0 \\ 0 & S^{SS} \end{pmatrix} \quad (\text{A.17})$$

La cual se calcula en la base atómica dada por gaussianas centradas en los núcleos tanto para Large como Small(recordar que la base Small se obtiene a partir de la base Large partiendo de que se debe cumplir el balance cinetico)

Dichas integrales pueden ser calculadas usando una rutina no relativista con algoritmo de Hermite[28] que calcule las integrales de acuerdo al siguiente algoritmo

:

Algoritmo de Calculo de Integrales de Overlap.

```
void GetOverlap(SL,SS,AOL,AOS) {
for(i=1;nlarge)
{
for(j=1;nlarge)
{
SL(i,j)=Overlap(AOL(i),AOL(j));
}
}
for(i=1;nsmall)
{
for(j=1;nsmall)
{
SS(i,j)=Overlap(AOS(i),AOS(j));
}
}
}
```

En el algoritmo `Overlap(A,B)` es la rutina que recibe los orbitales atómicos ⁴

⁴A debe ser una estructura conteniendo exponente, impulso,proyeccion de impulso y nucleo al que

y calcula la integral de solapamiento tal como indican las notas de Sostrup[28].

El paso de ortonormalización consiste en encontrar una matriz \mathbf{X} tal que :

$$\mathbf{X}^T \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{I} \quad (\text{A.18})$$

ya que \mathbf{S} es real y diagonal en bloques, es decir :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S^{LL} & 0 \\ 0 & S^{SS} \end{pmatrix} \quad (\text{A.19})$$

\mathbf{X} tambien lo sera lo cual transforma nuestro problema en la diagonalización de dos matrices reales. Se sabe que el problema de ortonormalizar \mathbf{S}^{XX} se resuelve diagonalizando \mathbf{S}^{XX} . Si \mathbf{s} es la matriz diagonal conteniendo los autovalores, entonces la matriz que ortogonaliza \mathbf{S}^{XX} será $\mathbf{X} = \mathbf{O} \mathbf{s}^{-1/2}$, siendo \mathbf{O} la matriz de transformación a la forma diagonal de la matriz \mathbf{S}^{XX} .

El algoritmo de ortonormalización es :

Algoritmo de Ortonormalizacion.

1. Genero Overlap \mathbf{S}^{LL} ;
2. Genero Overlap \mathbf{S}^{SS} ;
3. Diagonalizo $\mathbf{S}^{LL} \rightarrow (\mathbf{O}^{LL}, \mathbf{s}^{LL})$;
4. $\mathbf{X}^{LL} = \mathbf{O}^{LL} (\mathbf{s}^{LL})^{-1/2}$;
5. Diagonalizo $\mathbf{S}^{SS} \rightarrow (\mathbf{O}^{SS}, \mathbf{s}^{SS})$;
6. $\mathbf{X}^{SS} = \mathbf{O}^{SS} (\mathbf{s}^{SS})^{-1/2}$;
7. Juntar \mathbf{X}^{LL} y \mathbf{X}^{SS} formando la matriz \mathbf{X} block diagonal.

A.4.2 Calculo del Hamiltoniano HCore

El hamiltoniano HCore es el hamiltoniano de particula libre h_D de Dirac mas la atracción núcleo electrón V_{eN} .

$${}^Q\mathbf{HCore} = \begin{pmatrix} V^{LL} & 0 \\ 0 & W^{SS} \end{pmatrix} - ci \begin{pmatrix} 0 & d_z \\ d_z & 0 \end{pmatrix} - cj \begin{pmatrix} 0 & d_y \\ d_y & 0 \end{pmatrix} - ck \begin{pmatrix} 0 & d_x \\ d_x & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.20})$$

pertenece la funcion Gaussiana

En la práctica una matriz cuaternión puede ser representado por cuatro matrices, o bien por una matriz con componentes de cuatro variables (una estructura de datos podría ser útil).

Calculo de la matriz V y W

Se parte de las expresiones de dichas matrices :

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^{XY} &= \langle \chi_\mu | \hat{V}_{eN} | \chi_\nu \rangle \\ W_{\mu\nu}^{XY} &= \langle \chi_\mu | \hat{V}_{eN} - 2c^2 | \chi_\nu \rangle \\ W_{\mu\nu}^{XY} &= V_{\mu\nu}^{XY} - 2c^2 S_{\mu\nu}^{XX} \delta_{XY} \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Dado que ya se vió como calcular S^{XX} , se analizan las integrales de la interacción núcleo electrón. Esta interacción puede ser calculada con la aproximación de núcleo finito con una distribución gaussiana,

$$\begin{aligned} V_{eN} &= - \sum_I \int \frac{\rho(\mathbf{r}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_I|} d\mathbf{r}_I \\ \rho(\mathbf{r}_I) &= Z_N \left(\frac{\eta_N}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\eta|r_I|^2} \end{aligned}$$

El factor que lleva la gaussiana tiene que ver con el hecho de que la integral de $\rho(\mathbf{r}_I)$ en todo el espacio debe ser Z_I

La matriz V^{XX} se puede obtener como :

$$\begin{aligned} V_{ij}^{XX} &= - \sum_N Z_N \left(\frac{\eta_N}{\pi}\right)^{3/2} N_i N_j \int d\mathbf{r} \chi_i^X(\mathbf{r}) \chi_j^X(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_I|} d\mathbf{r}_I \\ &= - \sum_N Z_N (ij|nn) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

En la ecuación de arriba $(ij|nn)$ es una integral bielectrónica y n es el orbital atómico gaussiano

$$g_n(\mathbf{r}_I) = \left(\frac{\eta_N}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\eta/2|r_I|^2}$$

Ahora que se sabe como calcular los elementos de matriz de la energía potencial, a continuación se mostrará el algoritmo para calcular la matriz de $\mathbf{H}\text{Core}$. En dicho

algoritmo se utilizará un punto f.a para denotar la componente i del cuaternion f,

Algoritmo de Obtencion de HCore.

```

HCore=0;
// LL part
for(il=1,nl) {
for(jl=1,nl) {
for(nuc=1,natom) {
poner en N-> ( $\eta/2$ ,r(nuc),(ei,ej,ek));
HCore(il,jl).a -= Z(nuc) EeCoulomb(AO(il),AO(jl),N,N) ;
} } }
//SS part
for(is=1,ns) {
for(js=1,ns) {
for(nuc=1,natom) {
poner en N -> ( $\eta/2$ ,r(nuc),(ei,ej,ek));
HCore(nl+is,nl+js).a -= Z(nuc) EeCoulomb(AO(is+nl),AO(js+nl),N,N) ;
} } }
//SLi, LS parts
for(il=1,nl) {
for(js=1,ns) {
HCore(il,nl+js).b = -c* Derivative(AO(il),AO(nl+js),0,0,1);
HCore(il,nl+js).c = -c* Derivative(AO(il),AO(nl+js),0,1,0);
HCore(il,nl+js).d = -c* Derivative(AO(il),AO(nl+js),1,0,0);
} }
for(il=1,nl) {
for(js=1,ns) {
HCore(nl+js,is) = Conj(HCore(il,nl+js)) ;
} } // End

```

En el algoritmo se definió `nl` como el tamaño de la base Large y `ns` como el tamaño de la base Small. Los exponentes de la base atómica AO tiene en sus

primeros `n1` lugares la base `Large`, y a continuación la base `Small`.

La función `Derivative(A,B,nx,ny,nz)` calcula el elemento de matriz de la derivada multiple `nx,ny,nz` veces respecto de `x,y,z` respectivamente entre los orbitales gaussianos `A` y `B`. La función `EeCoulomb(A,B,C,D)` calcula la integral bi-electron entre las funciones gaussianas `A,B,C,D`

En este caso `N` representa un orbital atómico que esta relacionado con la densidad nuclear.

A.5 Matriz G

La matriz $\mathbf{F}^{[2]}$ o matriz `G` involucra integrales bi-electrónicas junto con la matriz densidad de una partícula (`Q D`)

Matriz Densidad D

La matriz densidad estaba definida como :

$$D_{\mu\nu}^{XY} = \sum_{i=1}^{noc} c_{\mu i}^X c_{\nu i}^{Y\dagger} \quad (\text{A.23})$$

En la expresión `c` es la matriz cuaterniónica de coeficientes moleculares y `noc` es el número de estados ocupados ($noc = n/2$, n numero de electrones).

Hay que notar que los estados moleculares que se obtienen deben ser ordenados en energía. Al hacerlo se tendrá que los primeros `nsmall` estados seran de energia menor $-2c^2$, luego los `noc` estados ligados y despues estados orbitales excitados.

Sea `noffset` la variable que indica el primer estado ligado ocupado del espectro molecular, entonces el algoritmo para obtener la matriz densidad es :

Algoritmo de Obtencion de Matriz Densidad D.
--

```
for(k=1,nsize) {
for(l=1,nsize) {
for(i=1,noc) {
D(k,l) += c(k,offset+i)*Conj(c(l,offset+i)) ;
} } }
// End
```

En la última expresión `nsize =nsmall+nlarge` es el tamaño de la base.

Matriz \mathbf{G} y las integrales bi-electrónicas

La expresion de \mathbf{G} es :

$$\mathbf{G} = \mathbf{J} - \mathbf{K}$$

siendo :

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}^{LL} & 0 \\ 0 & \mathbf{J}^{SS} \end{pmatrix}$$

$$J_{\mu\nu}^{LL} = \sum_{\lambda\kappa} 2D_{\lambda\kappa,0}^{LL}(\mu^L\nu^L|\lambda^L\kappa^L) + 2D_{\lambda\kappa,0}^{SS}(\mu^L\nu^L|\lambda^S\kappa^S)$$

$$J_{\mu\nu}^{SS} = \sum_{\lambda\kappa} 2D_{\lambda\kappa,0}^{LL}(\mu^S\nu^S|\lambda^L\kappa^L) + 2D_{\lambda\kappa,0}^{SS}(\mu^S\nu^S|\lambda^S\kappa^S)$$

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \mathbf{K}^{LL} & \mathbf{K}^{LS} \\ \mathbf{K}^{SL} & \mathbf{K}^{SS} \end{pmatrix}$$

$${}^Q\mathbf{K}_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\kappa} \begin{pmatrix} {}^QD_{\lambda\kappa}^{LL}(\mu^L\lambda^L|\nu^L\kappa^L) & {}^QD_{\lambda\kappa}^{LS}(\mu^L\lambda^L|\nu^S\kappa^S) \\ {}^QD_{\lambda\kappa}^{SL}(\mu^S\lambda^S|\nu^L\kappa^L) & {}^QD_{\lambda\kappa}^{SS}(\mu^S\lambda^S|\nu^S\kappa^S) \end{pmatrix}$$

En las últimas ecuaciones las variables griegas (λ , ν , μ , etc) pertenecen al conjunto de funciones **Large** o **Small** según indique el índice de arriba. Por ejemplo, en la expresión $D_{\mu\nu}^{LS}$ es claro que μ es un índice que pertenece al conjunto de las funciones **Large**, mientras que ν pertenece al conjunto de las funciones **Small**.

Ademas, La matriz \mathbf{J} es una matriz real, mientras que la componente ${}^Q\mathbf{K}$ se obtiene a partir de la componente Q de la matriz densidad \mathbf{D} .

A.5.1 Método directo y simetrías de las integrales bi-electrónicas

Debido al número de integrales bi-electrónicas a calcular, se elije el método directo y para calcular la matriz \mathbf{G} . En el método directo, las integrales bi-electrónicas se calculan cuando se necesitan, sin ningún tipo de almacenado previo en disco o en algun vector.

Una vez definida la metodología, se debe que tener en cuenta que una misma integral bi-electrónica contribuye seguramente a distintos términos en la matriz

G , y se desea calcularla solo una vez, y luego sumarla en todos los terminos de G para no recalcularla inútilmente. Por ejemplo, en el caso no-relativista la integral $(ij|kl)$ contribuye a $G(ij)$ como $G(ij) += 2D(kl)(ij|kl)$ (es decir, como término directo) mientras que también contribuye a $G(il)$ como $G(il) -= D(jk)(ij|kl)$ (es decir, como término de intercambio).

Dado que las matrices son reales, se mantienen las simetrías de permutación que se presentaban en el caso no-relativista, y por lo tanto, además del ejemplo de arriba se podría tener que la integral $(ij|kl)$ es igual a, por ejemplo $(kl|ij)$ (se intercambia las partículas y la integral es la misma). De ahí que la integral $(ij|kl)$ también contribuye en el término directo de $G(kl)$.

A continuación se especifica como son las simetrías de permutación, primero se muestra cual es la diferencia que aparece en el caso relativista respecto del no relativista, para despues mostrar como contribuyen las integrales a los elementos de matriz de G .

Simetrías de integrales bi-electrónicas

Se diferencian dos casos :

1. Integrales tipo $(XX | XX)$ (con $X \in \{L, S\}$)
2. Integrales tipo $(XX | YY)$ con $X, Y \in \{L, S\}$

La diferencia esta en el número de permutaciones que admiten. Empezaremos analizando el tipo 1.

Se partirá de un análisis puramente no-relativista para luego modificar lo que fuese necesario para obtener el algoritmo para el caso relativista.

En el tipo 1. Basicamente hay dos simetrias. La primera es el intercambio de partículas. Si se tiene la integral $(i(1)j(1)|k(2)l(2))$ intercambiando variables (1) y (2) dado que estas estan integradas y el operador de Coulomb es simetrico la integral es la misma. $(i(1)j(1)|k(2)l(2)) = (k(1)l(1)|i(2)j(2))$. La segunda es que con funciones reales se puede cambiar i por j o k por l . Por lo tanto, a partir de la integral $(ij|kl)$ es posible generar por intercambio de índice de la misma particula. cuatro integrales : $\{ (ij|kl), (ji|kl), (ij|lk), (ji|lk) \}$

. Si se cambia partículas se tendrán otras cuatro integrales $\{ (kl|ij), (kl|ji), (lk|ij), (lk|ji) \}$

Si los índices no se repitieran se tendrían entonces que el número total de integrales se reduce en un factor de aproximadamente 8.

Dado que los índices i, j, k, l pueden ser iguales se debe tener en cuenta que algunas permutaciones no generan integrales nuevas y por lo tanto hay que considerar estos casos por separado.

Para este tipo de integral se presentan las siguientes posibilidades :

1. Que un índice se repita cuatro veces $\rightarrow (aa|aa)$
2. Que un índice se repita tres veces $\rightarrow (aa|ab)$
3. Que dos índices se repitan dos veces $\rightarrow \{ (ab|ab), (aa|bb) \}$
4. Que dos índices sean distintos y otro se repita una vez $\rightarrow \{ (aa|bc), (ab|ac) \}$
5. Los índices son todos diferentes $\rightarrow (ab|cd)$

En las tablas **I**, **II** y **III** se muestran las integrales $(ab|cd)$ ($a>b>c>d$) (segunda columna) clasificadas de acuerdo al número de índices iguales (primera columna). En cada caso se genera la permutación indicando en la tercera columna a que término de G en la parte directa (J) contribuye y con que componente de la matriz densidad. En la cuarta columna, por otro lado, se indica a que componente de G en la parte de intercambio (K) y con que componente de matriz densidad.

Dado que $a>b>c>d$, se debe también generar las integrales que se obtienen permutando (a, b, c, d) de manera de obtener una integral que no sea equivalente por simetría. Por ejemplo, en la integral $(ab|cd)$ se presentan 24 posibles permutaciones. Generando las 8 que son iguales por simetría, quedan tres posibles permutaciones por cada integral, finalizando con las 24 integrales. En el caso de $(aa|bc)$ se tienen 12 permutaciones, de las cuales cuatro se obtienen a partir de simetría de integrales. Estas cuatro a su vez tienen intercambio de índices (3 por integral) hasta completar las 12 integrales. Para el caso de $(aa|ab)$ se presentan

cuatro integrales posibles, aunque cambiando a por b tienen otras cuatro, llegando a un total de 8.

Table I.

<i>Tipo</i>	<i>Integral</i>	G_J^{XX}	D^{XX}	G_X^{XX}	D^{XX}
1	(aa aa)	(aa)	(aa)	(aa)	(aa)
2	(aa ab)	(aa)	(ab)	(ab)	(aa)
	(ab bb)	(ab)	(bb)	(ab)	(bb)
	(aa ba)	(aa)	(ba)	(ab)	(ab)
	(ba bb)	–	–	(bb)	(ab)
	(ab aa)	(ab)	(aa)	(aa)	(ba)
	(bb ab)	(bb)	(ab)	(bb)	(ba)
	(ba aa)	–	–	–	–
	(bb ba)	(bb)	(ba)	–	–
	3	(ab ab)	(ab)	(ab)	(ab)
	(ab ba)	(ab)	(ba)	(aa)	(bb)
	(ba ab)	–	–	(bb)	(aa)
	(ba ba)	–	–	–	–
4	(aa bb)	(aa)	(bb)	(ab)	(ab)
	(bb aa)	(bb)	(aa)	–	–
5	(aa bc)	(aa)	(bc)	(ac)	(ab)
	(bb ac)	(bb)	(ac)	(bc)	(ba)
	(cc ab)	(cc)	(ab)	–	–
	(aa cb)	(aa)	(cb)	(ab)	(ac)
	(bb ca)	(bb)	(ca)	–	–
	(cc ba)	(cc)	(ba)	–	–
	(bc aa)	(bc)	(aa)	–	–
	(ac bb)	(ac)	(bb)	(ab)	(cb)
	(ab cc)	(ab)	(cc)	(ac)	(bc)
	(cb aa)	–	–	–	–
	(ca bb)	–	–	–	–
	(ba cc)	–	–	(bc)	(ac)

Table II.

<i>Tipo</i>	<i>Integral</i>	G_J^{XX}	D^{XX}	G_X^{XX}	D^{XX}
6	(ab ac)	(ab)	(ac)	(ac)	(ba)
	(ba bc)	—	—	(bc)	(ab)
	(ca cb)	—	—	—	—
	(aa ca)	(ab)	(ca)	(aa)	(bc)
	(ba cb)	—	—	(bb)	(ac)
	(ca bc)	—	—	(cc)	(ab)
	(ba ac)	—	—	bc	(aa)
	(ab bc)	(ab)	(bc)	(ac)	(bb)
	(ac cb)	(ac)	(cb)	(ab)	(cc)
	(ba ca)	—	—	—	—
	(ab cb)	(ab)	(bc)	(ab)	(bc)
	(ac bc)	(ac)	(bc)	(ac)	(cb)
	(ac ab)	(ac)	(ab)	(ab)	(ca)
	(bc ba)	(bc)	(ba)	—	—
	(ca cb)	—	—	—	—
	(ac ba)	(ac)	(ba)	(aa)	(cb)
	(bc ab)	(bc)	(ab)	(bb)	(ca)
	(ca bc)	—	—	(cc)	(ab)
	(ca ab)	—	—	—	—
	(cb ba)	—	—	—	—
	(bc ca)	(bc)	(ca)	—	—
	(ca ba)	—	—	—	—
	(cb ab)	—	—	—	—
	(bc ac)	(bc)	(ac)	(bc)	(ca)

Table III.

<i>Tipo</i>	<i>Integral</i>	G_J^{XX}	D^{XX}	G_X^{XX}	D^{XX}
7	(ab cd)	(ab)	(cd)	(ad)	(bc)
	(ac bd)	(ac)	(bd)	(ab)	(cb)
	(ad bc)	(ad)	(bc)	(ac)	(db)
	(ab dc)	(ab)	(dc)	(ac)	(bd)
	(ac db)	(ac)	(db)	(ab)	(cd)
	(ad cb)	(ad)	(cb)	(ab)	(cd)
	(ba cd)	—	—	(bd)	(ac)
	(ca bd)	—	—	(cd)	(ab)
	(da bc)	—	—	—	—
	(ba dc)	—	—	(bc)	(ad)
	(ca db)	—	—	—	—
	(da cb)	—	—	—	—
	(cd ab)	(cd)	(ab)	—	—
	(bd ac)	(bd)	(ac)	(bc)	(da)
	(bc ad)	(bc)	(ad)	(bd)	(ca)
	(cd ba)	(cd)	(ba)	—	—
	(bd ca)	(bd)	(ca)	—	—
	(bc da)	(bc)	(da)	—	—
	(dc ab)	—	—	—	—
	(db ac)	—	—	—	—
	(cb ad)	—	—	(cd)	(ba)
	(dc ba)	—	—	—	—
	(db ca)	—	—	—	—
	(cb da)	—	—	—	—

Para cada tipo de integral bi-electrónica (1 a 7), se tiene en la tercera columna un *array* de índices que dicen en que elementos de la matriz \mathbf{G}^{XX} intervienen y con que elemento de la matriz densidad \mathbf{D}^{XX} (Claro esta XX tiene sentido solo para el caso relativista, indicando que estas contribuciones se representan la parte diagonal Large o Small de la matriz \mathbf{G}). Para el caso de integrales (LLLL) o (SSSS) las simetrías son las mismas que se esquematizan en la tabla. El orden de los índices de la matriz densidad debe ser respetado, no obstante, ya que cambiar índices conjuga la matriz densidad (en el caso no-relativista la matriz densidad era real y entonces no importaba el orden de los índices). Por otro lado hay que notar que los elementos de la diagonal superior de la matriz \mathbf{G} no se calculan, ya que se tiene en cuenta la hermiticidad de \mathbf{G}

El algoritmo para este tipo de integrales es :

Algoritmo de integrales (XX XX).

```

void GMatrixXX(G,D,offset,n)
G=0;// ( o G=HCore;)
for(a=1+offset,n) {
I=(aa|aa);
for all (permutations do )
GJ.a += 2*D.a* I; // Type 1
GX -= D· I;
for(b=a+1,n) {
I=(aa|ab); //Type 2
for all (permutations do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
I=(ab|ab); //Type 3
for all (permutations do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
I=(aa|bb); // Type 4
for all (permutations do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
for(c=b+1,n) {
I=(aa|bc); // Type 5
for all (permutations do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
I=(ab|ac); // Type 6
for all (permutations do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
for(d=c+1,n) {
I=(ab|cd); // Type 7
for all (permutations do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
}}}}
// Pasamos G a la rutina que calcula integrales (XX|YY)

```

En el algoritmo se usó dot (".") para denotar el producto de un número por un cuaternión o cuaternión-cuaternión, mientras que se uso estrella ("*") para producto entre números.

Además, $G.a$ denota la componente real del cuaternión G (lo mismo para $D.a$). Con este algoritmo se generan solo las contribuciones XX a G^{XX} . Para generar G^{LS} , G^{SL} y las contribuciones LS a G^{XX} se debe recurrir claramente a las integrales $(XX|YY)$

Las variables `offset` y `n` serán 0 y `n1`(`nlarge`) para $X=L$ mientras que serán `n1` y `ns` respectivamente en el caso $X=S$.

Para el caso 2., se tendrá que las integrales tienen la forma $(a1,b1|cs,ds)$, que en efecto es igual a la integral $(cs,ds|a1,b1)$. Para este tipo de integrales :

1. Los índices large sean iguales y los small también $\rightarrow (a1,a1|bs,bs)$
2. Los índices large son iguales pero los Small no $\rightarrow (a1,a1|bs,cs)$
3. Los índices small son iguales pero los Large no $\rightarrow (a1,b1|cs,cs)$
4. Los índices son todos diferentes $\rightarrow (a1,b1|cs,ds)$

En la tabla **IV** se muestran a que elementos de la matriz G^{LL},G^{SS},G^{LS} contribuyen las integrales bi-electrónicas,

En este caso se considera que $a>b$ y $c>d$.

Table IV.

<i>Tipo</i>	<i>Integral(LL SS)</i>	G_J^{LL}	D^{SS}	G_J^{SS}	D^{LL}	G_X^{LS}	D_X^{LS}
1	$(al, al cs, cs)$	(aa)	(cc)	(cc)	(aa)	(ac)	(ac)
2	$(al, al cs, ds)$	(aa)	(cd)	(cd)	(aa)	(ad)	(ac)
	$(al, al ds, cs)$	(aa)	(dc)	(dc)	(aa)	(ac)	(ac)
3	$(al, bl cs, cs)$	(ab)	(cc)	(cc)	(ab)	(ac)	(bc)
	$(bl, al cs, cs)$	(ba)	(cc)	(cc)	(ba)	(bc)	(ac)
4	$(al, bl cs, ds)$	(ab)	(cd)	(cd)	(ab)	(ad)	(bc)
	$(bl, al cs, ds)$	(ba)	(cd)	(cd)	(ba)	(bd)	(ac)
	$(al, bl ds, cs)$	(ab)	(dc)	(cd)	(ab)	(ac)	(bd)
	$(bl, al ds, cs)$	(ba)	(dc)	(dc)	(ba)	(bc)	(ad)

Algoritmo de integrales (XX YY).

```

void GMatrixXY(G,D)
for(al=1,nl) {
for(cs=nl+1,ns) {
I=(aa|cc); //Type 1
for all (permutations and components XY de G do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
for(ds=nl+1,ns) {
I=(aa|dc); //Type 2
for all (permutations and components XY de G do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
}
for(bl=1,nl) {
I=(ab|cc); //Type 3
for all (permutations and components XY de G do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
for(ds=nl+1,ns) {
I=(ab|cd); //Type 4
for all (permutations and components XY de G do )
GJ.a += 2*D.a* I;
GX -= D· I;
}}}}
n=nl+ns; for(j=1,n){
for(i=j+1,n){
G(i,j)=Conj(G(j,i));
}}

```

A.5.2 Matriz G

Juntandos ahora los algoritmos en las secciones anteriores para formar el algoritmo que calcula G,

```
Algoritmo de matriz G completa.
```

```
G=HCore;
```

```
GMatrixXX(G,D,0,n1);
```

```
GMatrixXX(G,D,n1,ns);
```

```
GMatrixXY(G,D);
```