

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

TESIS DE DOCTORADO

**ANÁLISIS TEÓRICO DE LA ANISOTROPÍA
DEL TENSOR J DE RMN PARA COMPUESTOS
QUE CONTIENEN ÁTOMOS PESADOS**

AUTOR: JOSÉ ALEJANDRO GONZÁLEZ

**DIRECCIÓN: GUSTAVO ADOLFO AUCAR
RUBÉN HORACIO CONTRERAS**

1999

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi mayor agradecimiento a los doctores Gustavo Adolfo Aucar y Rubén Horacio Contreras, cuya guía y apoyo en todos los momentos han hecho posible la realización de esta tesis.

Además quiero agradecer a todos los integrantes del Grupo de Física Molecular del Dpto. de Física de la UNNE (a los que son y a los que fueron parte del mismo) por las discusiones, el intercambio de ideas y el apoyo, tanto académico como humano, que me han brindado a lo largo de esta tesis.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	1
TABLA DE CONTENIDOS.....	2
ABREVIATURAS.....	6
SÍMBOLOS.....	8
INTRODUCCIÓN.....	10
REFERENCIAS:	13
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS	15
1.1. EL TENSOR DE ACOPLAMIENTO INDIRECTO J . SU ANISOTROPÍA.	15
1.1.1. Acoplamiento total T entre espines nucleares:	15
Parámetros espectroscópicos de la RMN.	15
La interacción dipolar directa.....	19
1.1.2 - Acoplamiento indirecto entre espines nucleares: el parámetro anisotrópico ΔJ	20
El tensor de acoplamiento indirecto J	20
Dependencia del tensor J con la orientación: la anisotropía ΔJ	22
1.1.3. Sistema de espines AX y AX_2 para sólidos.	23
Sistema de espines AX	23
Sistema de espines AX_2	24
1.1.4. Medición del parámetro anisotrópico ΔJ	25
Medición de la anisotropía del tensor J en muestras sólidas.	25
Medición de la anisotropía del tensor de acoplamiento indirecto en líquidos anisótropos.....	27
1.2. CÁLCULO SEMIEMPÍRICO DE ORBITALES MOLECULARES:	29
1.2.1. Métodos semiempíricos.	30
Fundamentos de la teoría de orbitales moleculares.....	31

<i>Teoría de los OMs de campo autoconsistente. Ecuaciones de Hartree-Fock:</i>	35
<i>OMs a partir de la LCAO para sistemas de capa cerrada:</i>	38
<i>1.2.2. Métodos MNDO y AM1:</i>	40
<i>Métodos semiempíricos previos: CNDO, INDO, MINDO 3:</i>	40
<i>Métodos MNDO y AM1: Aproximaciones empleadas:</i>	42
1.3. MÉTODOS DE CÁLCULO EN SÓLIDOS:	45
<i>1.3.1. Fundamentos de la teoría de sólidos:</i>	45
<i>Teorema de Bloch:</i>	47
<i>Reducción a la zona de Brillouin:</i>	48
<i>Condiciones de contorno:</i>	48
<i>1.3.2. Método tight binding:</i>	50
<i>Hamiltoniano:</i>	50
<i>Función de onda:</i>	51
REFERENCIAS	53
CAPÍTULO 2: MÉTODO DE CÁLCULO Y ANÁLISIS DEL TENSOR J	56
2.1. INTERACCIONES QUE DEFINEN EL TENSOR DE ACOPLAMIENTO INDIRECTO J:	56
<i>2.1.1. El Hamiltoniano:</i>	56
<i>Hamiltoniano relativista:</i>	56
<i>Aproximación de Ramsey:</i>	57
2.2. EL PROPAGADOR DE POLARIZACIÓN:	58
<i>2.2.1. Funciones de Green:</i>	59
<i>Introducción:</i>	59
<i>Ecuación de movimiento:</i>	60
<i>Resolvente del Superoperador:</i>	60
<i>2.2.2. El propagador de polarización:</i>	62
<i>Definición:</i>	62
<i>Aproximación RPA (Random Phase Approximation):</i>	62
<i>2.2.3. Cálculo del tensor J empleando el propagador de polarización:</i>	62
<i>Relación entre el PP y el tensor J:</i>	62
<i>Términos que contribuyen al J:</i>	62

2.3. EL MÉTODO CLOPPA	65
2.3.1. Localización de OMs	65
2.3.2. Cálculo de las contribuciones de segundo orden al tensor J.....	67
Término de Contacto de Fermi (FC).....	68
Término Spin Dipolar (SD).....	68
Término Spin Orbital Paramagnético (PSO).....	69
Término cruzado Contacto de Fermi - Spin Dipolar (FC-SD).....	70
REFERENCIAS	71
CAPITULO 3 : APLICACIONES DEL METODO CLOPPA -AM1* PARA EL ANALISIS DE JISO Y AJ EN	
MOLECULAS.....	72
3.1. DETALLES SOBRE EL METODO CLOPPA UTILIZADO.....	73
3.1.1. Simplificaciones en el perturbador dipolar.....	73
3.1.2. Parámetros empleados para el Sn y el Pb	73
3.1.3. Efectos relativistas.....	74
3.1.4. Significado físico de los perturbadores.....	75
3.2. RESULTADOS Y DISCUSION.....	75
3.2.1. Tensores de acoplamiento reducidos.....	75
3.2.2. Primeras comparaciones entre valores experimentales y calculados.....	76
3.2.3. Acoplamientos $^1K(XY)$ en Me_3XY ($X = C, Si, Sn, Pb$; $Y = F, Cl$).....	77
<i>Parte isotrópica</i> : Valores experimentales y calculados. Contribuciones.....	78
<i>Parte anisótropa</i> : Valores experimentales y calculados. Contribuciones.....	80
Análisis CLOPPA del término FC.....	82
Análisis CLOPPA del término FC/SD.....	86
Conclusiones.....	91
3.2.4. Acoplamientos $^1J(Hg-X)$ ($X = C, Sn$) con diferentes aproximaciones.....	9
Resultados.....	9
Conclusiones.....	9
REFERENCIAS	9

CAPÍTULO 4 : APLICACIONES DEL METODO CLOPPA-MINDO EN POLÍMEROS.....	98
4.1. MÉTODOS EMPLEADOS PARA EL CÁLCULO.....	98
4.2. APLICACIÓN DE LA ANISOTROPÍA DEL TENSOR J EN LA DETERMINACIÓN DE DISTANCIAS INTERATÓMICAS	99
4.2.1. Resultados.....	100
4.2.2. Conclusiones.....	101
4.3. ACOPLAMIENTOS $^1J(\text{SN-F})$ EN $\text{NMe}_2\text{SN-F}_2$	105
4.3.1. Discusión de datos y resultados.....	110
4.3.2. Conclusiones.....	111
REFERENCIAS	116
ÍNDICE ALFABÉTICO.....	118

ABREVIATURAS

AMI - Austin Model 1

AVE - Approximation of Valence Electrons.

CHF - Coupled Hartree Fock

CLOPPA - Contributions from Localized Orbital within the Polarization Propagator Approach.

CNDO - Complete Neglect of Differential Overlap.

CS - Closed Shell.

CP - Cross Polarization.

DSO - Diamagnetic Spin Orbital.

FC - Fermi contact.

GF - Green Function.

HF - Hartree Fock.

HPD - High Power Decoupling.

INDO - Intermediate Neglect of Diatomic Overlap.

IPPP - Inner-Projection Polarization Propagator.

LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals.

MAS - Magic Angle Spinning.

MAR - Magic Angle Rotation.

MNDO - Modified Neglect of Diatomic Overlap.

MINDO/3 - Modified Intermediate Neglect of Diatomic Overlap. Version 3.

NDDO - Neglect of Diatomic Differential Overlap.

OAs - Orbitales atómicos

OMLs - Orbitales Moleculares Localizados.

OMs - Orbitales Moleculares.

PAS - Principal Axis System.

PM3 - Parametric Method number 3.

PSO - Paramagnetic Spin Orbital.

REX - Relativistic Extended (Huckel).

RHF - Restricted Hartree Fock.

RMN - Resonancia Magnética Nuclear.

RPA - Random Phase Approximation.

SA - Shielding Anisotropy.

SD - Spin Dipolar.

STO - Slater - Type Orbitals.

TDA - Tamm-Dancoff Approximation.

TDHF - Time Dependent Hartree Fock approximation.

OS - Open Shell.

XRD - X - Ray Diffraction.

SÍMBOLOS

- C_k Parámetro estructural que determina la orientación de la molécula respecto del eje óptico de un cristal líquido.
- D_{NM} Tensor de acoplamiento dipolar Directo entre los núcleos N y M.
- $E_{N,M}$ Energía de interacción entre los núcleos N y M.
- F** Operador de Fock.
- g** vector de traslación correspondiente a la celda recíproca.
- ψ función de onda electrónica.
- φ función de onda base.
- h Constante de Planck .
- \hat{H} Hamiltoniano.
- H^{elect} Hamiltoniano electrónico.
- $H^{core}(p)$ Hamiltoniano del "core", correspondiente a la interacción del electrón p con los núcleos sin electrones.
- $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ Integral de interacción bielectrónica general sobre los OAs μ , ν , λ y σ .
- I_N Momento angular de espín del núcleo N.
- $J = J_{iso}$ Constante de acoplamiento isotrópica.
- J_{ij}^{anis} componente anisótropa ij del tensor de acoplamiento.
- J** Tensor de acoplamiento indirecto.
- $J_{N,M}$ Constante de acoplamiento isotrópica entre los núcleos N y M.
- $J_{N,M}$ Tensor de acoplamiento indirecto entre los núcleos N y M.
- $J^{(N)}$ Tensor de orden N.
- J^t Matriz traspuesta de **J**.
- $J_{//}$ Componente de **J** longitudinal o paralela al campo.
- J_{\perp} Componente de **J** transversal o perpendicular al campo.
- m_x Número cuántico correspondiente a la proyección de espín sobre el eje z.
- $P_{\mu\nu}$ Elemento $\mu\nu$ de la matriz densidad.
- R** Constante de acoplamiento dipolar directo.
- Q** Tensor dipolar directo.
- T** Tensor de acoplamiento entre espines.
- $Tr(\mathbf{A})$ Trazo de **A**.
- ΔJ Anisotropía del tensor **J**.
- μ_N Momento magnético nuclear del núcleo N.

- μ_0 Permeabilidad magnética en el vacío.
- σ Tensor de apantallamiento magnético.
- σ_A^{iso} Constante isotrópica de apantallamiento magnético para el núcleo A.
- $\sigma_{// \Lambda}$ Componente longitudinal o paralela al campo, del apantallamiento magnético para el núcleo A.
- $\sigma_{iso \Lambda}$ Componente transversal o perpendicular al campo, del apantallamiento magnético para el núcleo A.
- σ_A^{eff} Tensor de apantallamiento efectivo para el núcleo Λ .
- $S_{\mu\eta}$ Integral de solapamiento entre las funciones atómicas ϕ_μ y ϕ_η .
- $V(\rho)$ potencial efectivo sobre un electrón debido al núcleo y los demás electrones.
- Z_Λ Número atómico del átomo Λ .
- ∇_ρ^2 Laplaciano en ρ .

INTRODUCCIÓN

La energía de interacción entre núcleos que poseen espín diferente de cero se compone de un término que depende de la distancia entre los núcleos considerados, y de otro relacionado con la transmisión de la interacción a través de los electrones moleculares. El primer término es exclusivamente dependiente de la geometría molecular mientras el segundo depende también de factores estereoelectrónicos. Este hecho hace a que el parámetro espectroscópico J o tensor de acoplamiento indirecto entre espines nucleares, sea de gran utilidad tanto para la determinación de conformaciones moleculares como para analizar la estructura electrónica molecular y su dependencia con distintos factores geométrico-electrónicos.

El tensor J se puede descomponer en una parte isotrópica y otra anisotrópica. La constante isotrópica ha sido la más estudiada, tanto experimental como teóricamente, desde los orígenes de la RMN. Por su parte el estudio de la componente anisotrópica se lleva a cabo con menor impulso debido a que la misma se obtiene sólo en fase sólida o en cristales líquidos y en general su efecto es muy inferior al debido al acoplamiento directo por lo que su valor resulta muy difícil de obtener.

El desarrollo experimental de la RMN en sólidos, cuyos primeros espectros de alta resolución fueron obtenidos por Andrew¹, y la primera determinación del parámetro de anisotropía ΔJ por Vander-Hart², ha sido vertiginoso en las últimas tres décadas y media, dejando atrás los aspectos teóricos que expliquen los resultados experimentales. Desde estas primeras determinaciones se han desarrollado técnicas experimentales que permiten determinar el valor de las componentes de los tensores J , para ciertos acoplamientos, a partir del espectro de monocristales³⁻⁶, de muestras de sólidos en polvo⁷⁻⁹ o muestras orientadas en solventes de cristales líqui-

dos¹⁰⁻¹². En particular, para determinar las componentes de un tensor \mathbf{J} en un sólido a partir de RMN los estudios se deben realizar sobre monocristales. Dichos estudios son aún escasos en la literatura debido a que consumen mucho tiempo, requieren monocristales relativamente grandes (del orden de 1 mm de lado o mayores) y la interpretación de los resultados de una investigación por difracción de neutrones o rayos X para determinar su geometría molecular.

La disposición de espectrómetros de RMN con mayor sensibilidad y el desarrollo actual de experimentos de RMN con monocristales hacen que se pueda suponer que en el futuro inmediato se obtendrá un mayor número de valores experimentales más precisos que en la actualidad. Para el caso especial de moléculas que contienen átomos pesados, los valores experimentales pueden ser determinados con mayor precisión. Los desarrollos computacionales por su parte también son importantes, pero el cálculo del tensor \mathbf{J} con métodos *ab-initio* para un sólido, polímero o cristal líquido conteniendo átomos pesados está fuera de las posibilidades actuales y aún de las de un futuro inmediato. Esto hace a que se deban descartar métodos *ab initio* y orientarse hacia métodos teóricos denominados semiempíricos.

En la bibliografía actual se encuentran cálculos de ΔJ (anisotropía de \mathbf{J}) para compuestos pequeños utilizando métodos teóricos tipo *ab initio* y semiempíricos¹²⁻¹⁴. Estos contienen átomos de la primera y segunda fila de la Tabla Periódica. Para el caso de tratar con átomos pesados, hasta antes de la realización de esta tesis sólo se calculó ΔJ con el método relativista denominado REX^{15,16}. Esto permite vislumbrar un amplio campo de investigación para los métodos semiempíricos: En nuestro caso particular: los métodos CLOPPA-X (X = AMI, MNDO) (Contributions from Localized Orbitals within the Polarization Propagator Approach)¹⁷. Estos esquemas se aplicaron hasta años recientes sólo al cálculo de la constante de acoplamiento iso-

trópica, J , de compuestos medidos en fase líquida isotropa¹⁸. Permiten establecer importantes relaciones entre J y la estructura molecular¹⁹.

El cálculo teórico de ΔJ con el método CLOPPA fue desarrollado por M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras²⁰. Este esquema sólo es aplicable a moléculas con átomos livianos, cuyos valores de ΔJ son pequeños (del orden de 100 Hz o menos) y difíciles de medir. El desarrollo de un formalismo relativista para el cálculo del tensor J por Pekka Pyykkö²¹ confirmó^{16,22} que ΔJ aumenta con el número atómico.

Lo anterior sugiere que los resultados experimentales requieren del desarrollo de nuevos métodos teóricos que permitan no sólo el cálculo, sino también el análisis de los mecanismos electrónicos subyacentes al parámetro ΔJ para compuestos que contengan átomos pesados. Valores medidos recientemente para compuestos conteniendo átomos de Sn y Hg en polímeros^{5,6,23} y Hg en cristales líquidos²⁴ así lo indican.

El esquema de análisis CLOPPA¹⁷ permite el cálculo teórico del valor isotrópico de J para compuestos conteniendo sólo átomos livianos (CLOPPA-INDO)²⁵ o para compuestos con átomos pesados (CLOPPA-X, X=MNDO²⁶, AM1²⁷ y PM3²⁸). Para el caso de compuestos con átomos livianos se desarrolló también el esquema CLOPPA a fin de incluir el análisis del parámetro ΔJ ²⁰.

De este modo surgen en forma natural los tres objetivos de esta tesis:

- Extender el esquema CLOPPA-X (X=MNDO y AM1) al cálculo del parámetro ΔJ de muestras sólidas conteniendo átomos pesados.

- Aplicar dicho esquema a fin de analizar la estructura electrónica molecular en series de compuestos de los cuales existen datos experimentales, obteniendo nueva información que no aparece en el término isótropo.
- Determinar la posibilidad de emplear el cálculo del parámetro ΔJ como auxiliar en el laboratorio para la determinación de configuraciones y parámetros geométricos.

REFERENCIAS:

1. E. R. Andrew; L. F. Farnell y T. D. Gledhill, *Phys. Rev. Lett.* (1967) **19**, 6.
2. D. L. VanderHart, H. S. Gutowsky y T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.* (1969) **50**, 1058.
3. A. Nolle, *Z. Phys. B* (1979) **34**, 175.
4. K. Eichele, G. Wu, R. E. Wasylshen y J. F. Britten, *J. Phys. Chem.* (1995) **99**, 1030.
5. M. D. Lumsden, R. E. Wasylshen y J. F. Britten, *J. Phys. Chem.* (1995) **99**, 16602.
6. M. D. Lumsden, K. Eichele, R. E. Wasylshen, T. S. Cameron y J. F. Britten, *J. Am. Chem. Soc.* (1994) **116**, 11129.
7. U. Haubenreisser, U. Sternberg y A. R. Grimmer, *Mol. Phys.* (1987) **60**, 151.
8. W. P. Power, M. D. Lumsden y R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113**, 8257.
9. G. Wu y R. E. Wasylshen, *J. Phys. Chem.* (1993) **97**, 7863.
10. J. W. Emsley y J. C. Lindon, "NMR Spectroscopy using liquid crystal solvents", Pergamon, Oxford, 1975.
11. J. Lunila y J. Jokisaari, *Prog. NMR Spectrosc.* (1982) **15**, 249.
12. J. Kaski, P. Lantto, J. Vaara y J. Jokisaari, *J. Am. Chem. Soc.* (1998) **120**, 3993.
13. R. Ditchfield y L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* (1972) **56**, 5823.
14. J. C. Facelli y M. Barfield, *J. Magn. Reson.* (1984) **59**, 468.

15. P. Diehl, J. Jokisaari, J. Amrein, T. Vaananen y P. Pyykko, *J. Magn. Reson.* (1982) **48**, 495.
16. P. Pyykkö y L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.* (1981) **43**, 557.
17. R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. Lobayan, *J. Mol. Struct., Theochem* (1993) **284**, 249.
18. R. H. Contreras, y J. C. Facelli, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* (1993) **27**, 255.
19. Tesis doctoral de M. C. Ruiz de Azúa, Univ. de Buenos Aires, 1990.
20. P. Pyykkö, *Chem. Phys.* (1977) **22**, 289.
21. A. Viste, M. Hotokka, L. Laaksonen y P. Pyykkö, *Chem. Phys.* (1982) **72**, 225.
22. H. Bai y R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* (1992) **96**, 24.
23. A. Pulkkinen, Y. Hiltunen y J. Jokisaari, *Liq. Crystals*(1988) **3**, 737.
24. A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.* (1990) **37**, 663.
25. M. C. Ruiz de Azúa, A. C. Diz, C. G. Giribet, R. H. Contreras y I. D. Rae, *Int. J. Quantum Chem.* (1986) **20S**, 585.
26. G. A. Aucar y R. H. Contreras, *J. Magn. Reson.* (1991) **93**, 413.
27. G. A. Aucar, Edith Botek, S. Gomez, E. Sproviero y R. H. Contreras, *J. of Organomet.* (1998) **524**, 1.
28. R. M. Lobayan y G. A. Aucar, *J. Mol. Struct., Theochem* (1998) **452**,1.
R. M. Lobayan y G. A. Aucar, *J. Mol. Struct., Theochem* (1998) **452**,13.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS

En este capítulo se presentan los conceptos básicos necesarios que se emplean a lo largo del desarrollo de esta tesis. Primero se define el parámetro anisotrópico ΔJ , su relación con otros parámetros espectroscópicos de RMN y cómo se obtienen sus valores experimentales. Por último se estudian los métodos semiempíricos de cálculo de orbitales moleculares, tanto para moléculas aisladas como para sólidos.

1.1. EL TENSOR DE ACOPLAMIENTO INDIRECTO J. SU ANISOTROPÍA.

Antes de definir la anisotropía del tensor de acoplamiento indirecto J, se presentan generalidades de los parámetros espectroscópicos de RMN, luego el acoplamiento entre espines nucleares y sus componentes. A continuación se profundiza sobre el acoplamiento indirecto entre espines nucleares, definiéndose por fin, la anisotropía de dicho tensor, para luego analizar el acoplamiento entre dos núcleos A y X, así como el de un sistema AX_2 . Finalmente se presentan los conceptos fundamentales sobre la medición del parámetro ΔJ , tanto en sólidos como en líquidos anisótropos.

1.1.1. Acoplamiento total T entre espines nucleares:

Parámetros espectroscópicos de la RMN.

Se presenta aquí una breve introducción sobre los parámetros espectroscópicos de la RMN y en particular sobre el acoplamiento entre espines nucleares. Mayores detalles pueden encontrarse en libros de texto sobre RMN ¹⁻⁵.

Los núcleos que tienen asociado un momento magnético nuclear, en presencia de un fuerte campo magnético, interactúan con el mismo. Dicha interacción, llamada interacción Zeeman, es la que da lugar al fenómeno de la RMN.

Los núcleos, además del campo magnético externo, experimentan otros campos magnéticos internos mucho más pequeños que modifican el campo neto actuante sobre ellos: el campo inducido por el movimiento de los electrones vecinos sobre el núcleo y el de otros núcleos vecinos. El primero da origen al apantallamiento del núcleo o corrimiento químico. El segundo genera el acoplamiento entre los espines de los núcleos involucrados.

Dos núcleos con momento magnético nuclear no nulo interactúan entre sí generando un tensor de acoplamiento total T a través de dos mecanismos fundamentales: El acoplamiento directo D y el acoplamiento indirecto J . El acoplamiento directo o interacción dipolar directa es el que se produce entre ambos núcleos en forma análoga a la interacción de dos pequeños imanes. Esta interacción depende de la inversa del cubo de la distancia internuclear. En cambio, el acoplamiento indirecto se da entre los dos núcleos a través de los electrones moleculares, por lo que contiene abundante información sobre la estructura electrónica de la molécula en cuestión. Ambas interacciones de acoplamiento dan lugar a términos bilineales en función de los operadores nucleares de espín (ver Ec. 1-1).

Las primeras investigaciones mediante la RMN se hicieron en moléculas con protones, más fáciles de detectar debido a su gran momento magnético nuclear y su abundancia isotópica relativa grande, así como también por su importante presencia en compuestos químicos, sobre todo orgánicos. El acoplamiento directo es el que predomina en compuestos sólidos, siendo el principal responsable de los espectros de RMN en dichos materiales, caracterizados por líneas muy anchas de baja resolución (ver fig. 1a). La primera aplicación importante de la RMN en la Física Molecular fue la determinación de la distancia H-H a través del acoplamiento directo ^1H - ^1H en una molécula de agua en gypsum⁶.

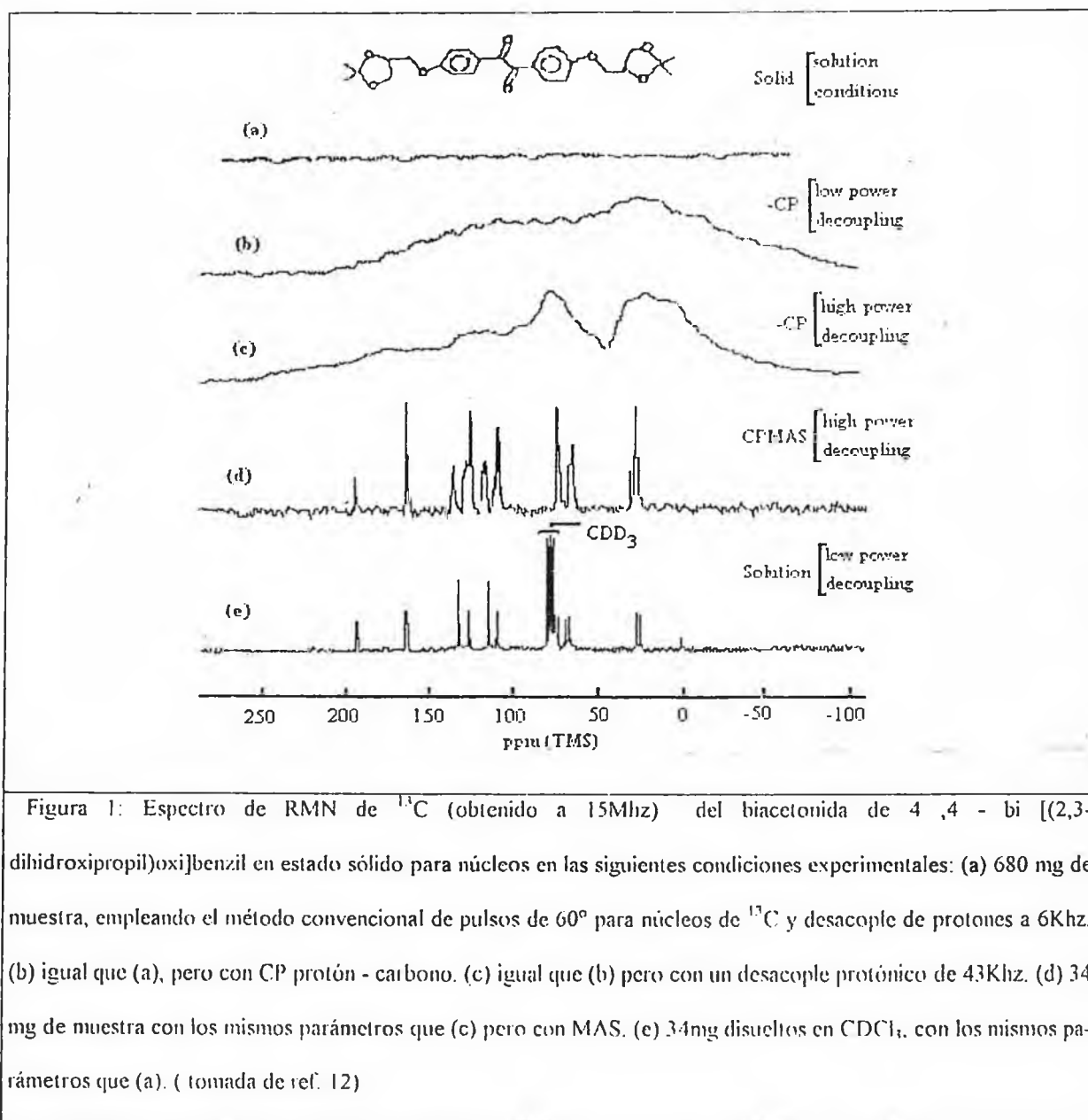
El acoplamiento indirecto se observó inicialmente como una separación independiente del campo magnético aplicado en muestras líquidas⁷⁻⁹. En los líquidos el movimiento aleatorio de las moléculas promedia el acoplamiento directo a cero, siendo la interacción indirecta la más importante. Hann y Maxwell⁹ propusieron que el hamiltoniano que describe la interacción en un líquido debe ser de la forma $J_{N,M} \cdot \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_M$. Ramsey¹⁰ propuso más tarde que el hamiltoniano para núcleos que no se mueven rápidamente en un fluido isótropo debe depender de las orientaciones relativas de los espines. En general es:

$$E_{N,M} = h \cdot \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{J}_{N,M} \cdot \mathbf{I}_M + h \cdot J_{N,M} \cdot \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_M \quad (1.1)$$

donde $\mathbf{J}_{N,M}$ es un tensor de segundo orden cuya traza es cero y $J_{N,M}$ es la constante de acoplamiento isotrópico.

En sólidos, el acoplamiento indirecto no se observó sino hasta 1969¹¹, con la aparición de nuevas técnicas como la Polarización Cruzada (CP) y el Ángulo Mágico (MAS). Si consideramos por ejemplo un espectro RMN de ^{13}C como el de la figura 1, la técnica CP desacopla los

protones que se acoplan a los núcleos de ^{13}C , mejorando substancialmente el espectro (ver fig. 1b y 1c)¹². La técnica del ángulo mágico, a través de una rápida rotación sobre un eje ubicado a un ángulo de $54^{\circ} 44'$ respecto de la dirección del campo magnético exterior, permite obtener espectros de muy alta resolución para sólidos (ver fig. 1d), similares a los obtenidos en solución (ver fig. 1e).



La interacción dipolar directa

El acoplamiento dipolar directo **D** considera la interacción directa entre ambos dipolos nucleares μ_1 y μ_2 (ver Fig.2),

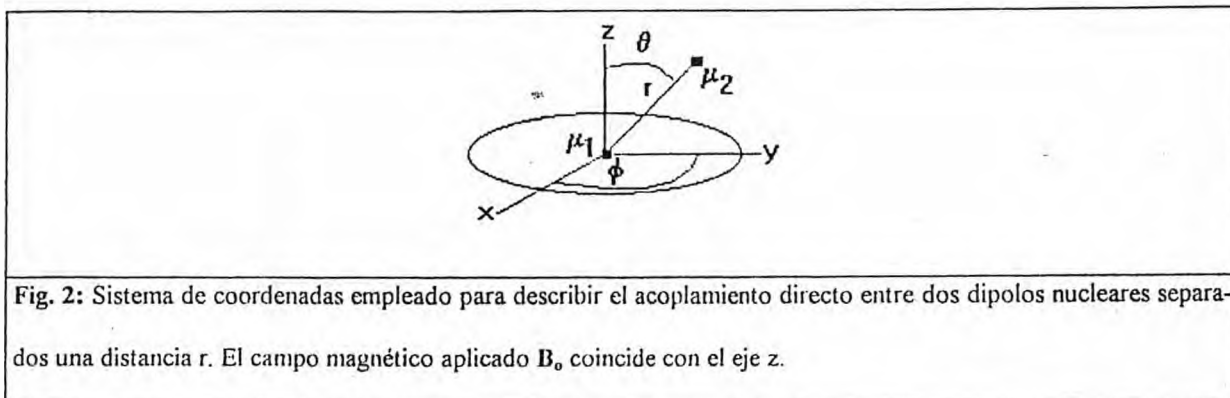


Fig. 2: Sistema de coordenadas empleado para describir el acoplamiento directo entre dos dipolos nucleares separados una distancia r . El campo magnético aplicado B_0 coincide con el eje z .

cuya energía es :

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} [(\mu_1 \mu_2) r^{-3} - 3(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) r^{-5}] = -h \cdot R \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta) = h R \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I}_2 \quad (1-2)$$

donde θ es el ángulo entre el radio vector internuclear r y el eje z (coincidente con el campo magnético aplicado B_0), Q es el tensor dipolar directo, y R es la constante de acoplamiento dipolar directo dada por:

$$R = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{h}{4\pi^2} \gamma_1 \gamma_2 r^{-3} \quad (1-3)$$

El tensor dipolar directo Q en (1-2) queda diagonalizado cuando se alinea el radio vector r con el campo magnético aplicado B_0 , tomando la forma:

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \quad (1-4)$$

Dicho sistema de coordenadas se denomina PAS (Principal Axis System) del tensor dipolar. Puede observarse que el tensor dipolar es simétrico y su traza es nula. Este último hecho indica que la interacción dipolar directa no influye en los espectros de RMN en líquidos isótropos.

1.1.2 - Acoplamiento indirecto entre espines nucleares: el parámetro anisotrópico ΔJ .

El tensor de acoplamiento indirecto J .

El acoplamiento indirecto J considera la interacción entre los dipolos nucleares transmitida a través de los electrones de la molécula y por lo tanto depende de los detalles de su estructura electrónica. El hamiltoniano que describe el acoplamiento indirecto entre dos espines nucleares I_N e I_M puede expresarse como:

$$\hat{H}_J = h \cdot \hat{\mathbf{I}}_N \cdot \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}}_M \quad (1-5)$$

donde J es el tensor de acoplamiento indirecto, que es un tensor de segundo orden de la forma:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} J_{11} & J_{12} & J_{13} \\ J_{21} & J_{22} & J_{23} \\ J_{31} & J_{32} & J_{33} \end{bmatrix} \quad (1-6)$$

Contrariamente al tensor de acoplamiento directo, \mathbf{J} posee traza no nula.

Un tensor de segundo orden puede descomponerse en una suma de tensores irreducibles de orden $l = 0, 1, 2$ ^{13,14}:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(0)} + \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)} \quad (1-7)$$

En la ec. (1-7), el tensor de orden $l = 0$ corresponde a la parte isotrópica del tensor:

$$\mathbf{J}^{(0)} = \left(\frac{1}{3} \text{Tr}(\mathbf{J}) \right) = J_{iso} \mathbf{1} \quad (1-8)$$

donde $\text{Tr}(\mathbf{J}) = (J_{11} + J_{22} + J_{33})$ y $\mathbf{1}$ es el tensor unidad. El segundo término de (1-7), el tensor de orden $l = 1$ corresponde a la parte antisimétrica del tensor:

$$\mathbf{J}^{(1)} = \frac{1}{2} (\mathbf{J} - \mathbf{J}^t) \quad (1-9)$$

donde \mathbf{J}^t es la matriz traspuesta de \mathbf{J} . Como los elementos diagonales de \mathbf{J} y \mathbf{J}^t son iguales, los elementos diagonales de la parte antisimétrica son nulos. El tercer término corresponde a la parte simétrica del tensor:

$$\mathbf{J}^{(2)} = \frac{1}{2} (\mathbf{J} + \mathbf{J}^t) - J_{iso} \cdot \mathbf{1} \quad (1-10)$$

La traza del tensor simétrico es cero, aunque sus elementos diagonales en general son diferentes de cero.

En una muy buena aproximación, sólo los tensores de orden 0 y 2 afectan al espectro de RMN¹⁴. La existencia de componentes antisimétricas en el tensor de acoplamiento nunca ha sido comprobada experimentalmente¹⁵.

Existe un sistema de ejes (PAS), para el cual J es diagonal; el cual frecuentemente está determinado por la simetría molecular. En nuestro caso particular, se consideró únicamente el acoplamiento entre dos núcleos situados sobre el eje de simetría molecular. En estos casos sólo existen dos componentes independientes: J_{\perp} y J_{\parallel} , componentes perpendicular y paralela al eje internuclear del acoplamiento respectivamente. El número de componentes independientes para otros tipos de simetría ha sido tabulado por Buckingham¹⁵ y Robert y Wiesenfeld¹⁶.

Dependencia del tensor J con la orientación: la anisotropía ΔJ .

En la descripción de la dependencia con la orientación de los parámetros de RMN, es frecuente definir la anisotropía de estos parámetros. La misma da una medida de la máxima dependencia del parámetro a estudiar con la orientación. Para el tensor de acoplamiento indirecto entre espines, la anisotropía se define como:

$$\Delta J = J_{zz} - \frac{1}{2} (J_{xx} + J_{yy}) = \frac{3}{2} (J_{zz} - J_{iso}) \quad (1-11)$$

En el caso de simetría axial es:

$$\Delta J = J_{//} - J_{\perp} \quad (1-12)$$

y puede demostrarse que:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} J_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & J_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & J_{//} \end{bmatrix} = J_{iso} \mathbf{1} + \begin{bmatrix} -\Delta J / 3 & 0 & 0 \\ 0 & -\Delta J / 3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\Delta J / 3 \end{bmatrix} = J_{iso} \cdot \mathbf{1} + \mathbf{J}' \quad (1-13)$$

En soluciones isotópicas el movimiento molecular promedia a cero el acoplamiento dipolar directo (1-2), por lo que sólo se puede medir el acoplamiento indirecto (1-5). La traza de \mathbf{J}' es nula, por lo que ΔJ no influye en el espectro de RMN.

En el caso de cristales, muestras sólidas pulverizadas, u orientadas en cristales líquidos (líquidos anisótropos), se deben considerar tanto el acoplamiento directo como el indirecto, así como también el corrimiento químico, que también presenta anisotropía y no puede ser separado directamente de los demás parámetros, sino a través de consideraciones de simetría y otras mediciones de parámetros isotópicos.

1.1.3. Sistema de espines AX y AX₂ para sólidos.

Sistema de espines AX.

Dado un par de espines heteronucleares "A" y "X" cuyos acoplamientos directo e indirecto se representan por los tensores axialmente simétricos \mathbf{D} y \mathbf{J} respectivamente; y cuyo apantalla-

miento magnético se expresa mediante un tensor σ axialmente simétrico, las transiciones de energía del núcleo A están dadas por (para un análisis más extenso ver Ref. 17):

$$\nu_A = \nu_A^o \left[1 - \left\{ \sigma_A^{iso} + (\sigma_A/2) (3\cos^2\theta - 1) \right\} \right] - J_{AX}^{iso} m_X + D' (3\cos^2\theta - 1) m_X \quad (1-14)$$

donde m_X es el número cuántico correspondiente a la proyección del espín X sobre el eje z, R es la constante del acoplamiento dipolar directo dada por (1-3), σ_A^{iso} es la constante isotrópica de apantallamiento de A; σ_A es la anisotropía del apantallamiento expresada como $\sigma_{//A} - \sigma_{isoA}$, y D' se define como:

$$D' = R - (\Delta J/3). \quad (1-15)$$

La ecuación (1-14) se puede escribir en forma reducida, como:

$$\nu_A = \nu_A^{iso} - \frac{1}{2} \nu_A^o \sigma_A^{eff} (3\cos^2\theta - 1) - J_{AX}^{iso} m_X \quad (1-16)$$

donde σ_A^{eff} es un tensor de apantallamiento efectivo dado por:

$$\sigma_A^{eff} = \sigma_A - \frac{2 \cdot D'}{\nu_A^o} m_X \quad (1-17)$$

Sistema de espines AX_2 .

La extensión de la teoría dada más arriba al caso AX_2 es inmediata, pues sólo existe un tensor J_{AX} , resultando tres bandas centrales con sus correspondientes grupos de líneas laterales de rotación. El tensor de apantallamiento efectivo es:

$$\sigma_A^{eff} = \sigma_A - \frac{2 \cdot D'}{\nu_0} \Sigma m_X \quad (1-18)$$

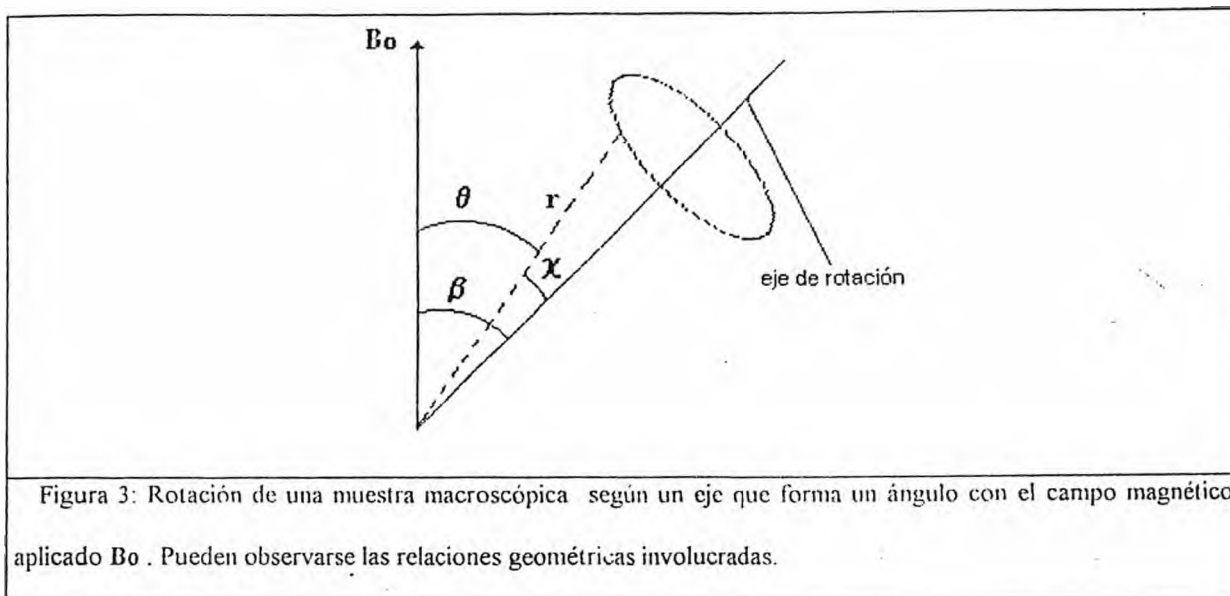
donde $\Sigma m_X = 1, 0$ o -1 , y está asociada con las bandas centrales en $\nu_A^{ISO} - J_{AX} \Sigma m_X$ (como puede deducirse de la Ec. 1-16).

1.1.4. Medición del parámetro anisotrópico ΔJ .

Medición de la anisotropía del tensor J en muestras sólidas.

En sólidos predomina el acoplamiento directo produciéndose múltiples desdoblamientos de las líneas del espectro que, superpuestas al acoplamiento indirecto y al corrimiento químico, hacen que el espectro de RMN resulte complejo. Esto hace necesaria la aplicación de ciertas técnicas para simplificarlo, como la denominada *Rotación del ángulo mágico (MAS - Magic Angle Spinning)*, aplicada por primera vez por E. R. Andrew¹¹. Esta técnica produce un *desacople geométrico* entre el acoplamiento directo D y el indirecto J , al hacer rotar a alta velocidad la muestra sólida según un eje que forma un ángulo de $54^\circ 44'$ (el ángulo mágico) con respecto al campo magnético aplicado. Como resultado se obtiene $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 0$, lo cual elimina del espectro tanto el acoplamiento dipolar directo, como la anisotropía del corrimiento químico, como se deduce de (1-2) y (1-14).

A fin de comprender con más precisión esta técnica consideremos la fig.3, donde pueden observarse los ángulos implicados en el método MAS.



Si tomamos en cuenta la rotación de la muestra sobre un eje que forma un ángulo β con la dirección del campo aplicado, pueden verse otros dos ángulos involucrados: el ángulo χ del radio vector r entre los núcleos involucrados con el eje de rotación y el θ ya conocido entre r y el campo magnético aplicado.

El promedio de $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ sobre el camino cónico indicado por el vector r en la figura 3, da:

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1) \cdot (3\cos^2\chi - 1) \quad (1-19)$$

Los ángulos θ y χ están fijados por el sólido rígido, tomando todos los valores posibles si la muestra está pulverizada. El término $(3\cos^2\beta - 1)$ actúa como un factor de escala sobre la interacción directa de la muestra. Afortunadamente el ángulo β está bajo el control del experimentalista. El valor más conveniente para β es el de $54,7^\circ$ donde $\cos \beta = 1/\sqrt{3}$ y $\frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1) = 0$,

con lo cual resulta que $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 0$. De este modo la interacción dipolar se promedia a cero y se elimina el ensanchamiento dipolar de las líneas, obteniéndose una alta resolución.

Para estudiar experimentalmente la parte anisotrópica del tensor de acoplamiento J se aplica la técnica del MAS pero con una velocidad de rotación menor, lo que hace que la influencia del término $3\cos^2\theta - 1$ aparezca en el espectro de RMN como una distribución de picos entre las líneas o bandas laterales de rotación (ver fig.4), cuyo análisis permite la determinación de la magnitud de σ_A y D' (Ec. 1-18) y sus signos (para el caso particular del compuesto Me_3SnF ver Ref. 17).

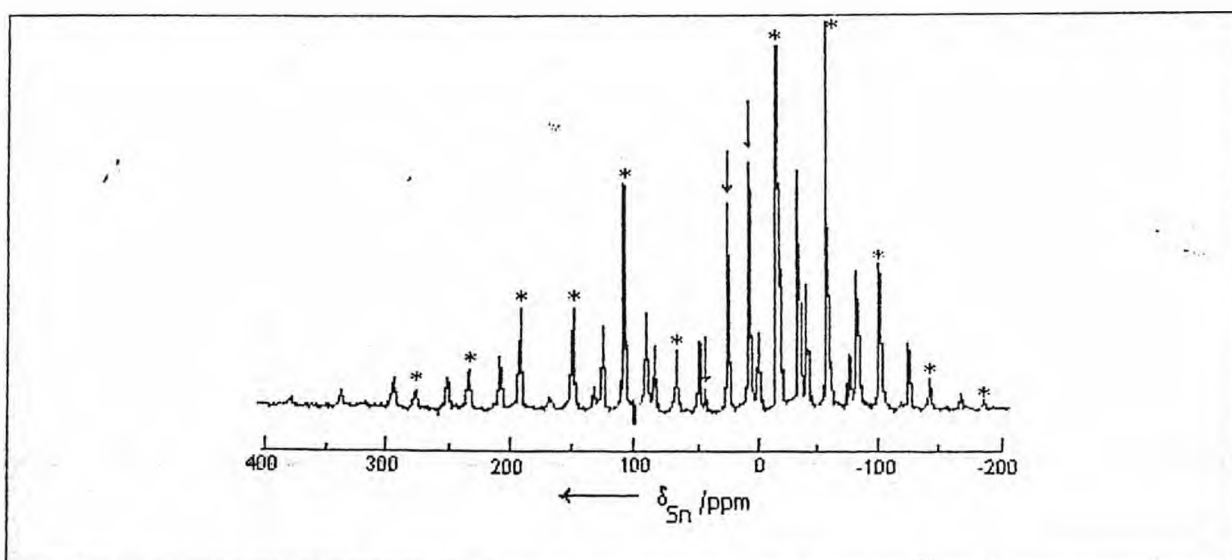


Fig.4: Espectro CP/MAS /HPD (High Power Decoupling) del Me_3SnF para el núcleo ^{119}Sn (74,63 MHz). Las flechas indican las tres bandas centrales, mientras los asteriscos señalan los grupos de bandas laterales de rotación. (tomado de Ref. 17)

Medición de la anisotropía del tensor de acoplamiento indirecto en líquidos anisótropos.

La determinación cuantitativa de la anisotropía del tensor de acoplamiento en líquidos anisótropos es una tarea experimental sumamente complicada, como podrá apreciarse luego de le-

er esta sección. Saupe y Englert¹⁸ fueron los primeros que obtuvieron espectros de RMN con una buena resolución para moléculas disueltas en un cristal líquido, surgiendo así un valioso método para obtener información de las propiedades moleculares. Aquí sólo se dará una idea básica de cómo se mide la anisotropía del tensor de acoplamiento, pudiéndose consultar para más detalles la bibliografía correspondiente^{19, 20}.

Los acoplamientos D_{NM}^{exp} entre los núcleos N y M medidos en un espectro de RMN, en realidad contienen información acerca del acoplamiento directo D_{NM} , el acoplamiento indirecto J_{NM} y unos parámetros C_k , que determinan el grado de orientación de la molécula respecto del eje óptico del cristal líquido, siendo:

$$D_{NM}^{\text{exp}} = \sum_{k=1}^K C_k [D_{NMk} + J_{NMk}] \quad (1-20)$$

donde K es el número total de parámetros C_k . A fin de determinar las componentes del tensor de acoplamiento se debería realizar un número suficiente L de experimentos de RMN para resolver el sistema de ecuaciones (1-20), puesto que el número de datos se incrementa más rápidamente que el número de incógnitas. Para que pueda resolverse (1-20) se necesita que las razones de los C_k en los distintos experimentos sean diferentes, lo que raramente se logra cuando se emplea un único cristal líquido como solvente²¹ (por ejemplo, con diferentes concentraciones y temperaturas). Por otro lado, si se emplean diferentes solventes, es poco probable que ello mantenga inalterada la geometría molecular; por ende los elementos del tensor J en experimentos separados²².

Usualmente se utiliza una orientación única, suponiendo, sobre una base ya sea teórica o experimental, que algunos de los acoplamientos J_{NMk} son tan pequeños que se pueden despreciar. Si el número de incógnitas aún no se reduce suficientemente por este camino, se emplean estu-

dios geométricos previos para calcular los D_{NMk} . En los casos favorables el número de experimentos L puede ser $L \geq K + N'$ (número de parámetros C_k + el número de J_{NMk} no despreciables), siendo posible la determinación del valor de J_{NM}^{anis} . Aún así, hay que considerar que normalmente es el acoplamiento directo el término claramente dominante en D_{NM}^{exp} y por lo tanto hay que determinarlo con mucha precisión a fin de obtener el valor de J_{NM}^{anis} o la anisotropía del tensor de acoplamiento indirecto.

Existen además otros efectos que pueden ser de importancia crucial en las mediciones, como, por ejemplo, los cambios de la estructura molecular en los diferentes experimentos^{21,22}, las correcciones vibracionales por el movimiento intramolecular²³, las interacciones entre núcleos de relación giromagnética muy diferente²⁴ (donde sólo puede deducirse del espectro la suma $|2D_{NM}^{exp} + J_{NM}|$), las perturbaciones con dependencia direccional producidas por el entorno anisotrópico^{25,26}, y otros efectos, como el explicado por la teoría de los sitios múltiples²⁷, que da cuenta de los resultados anómalos obtenidos para varios compuestos^{27,28,29}.

Cabe aclarar que las distancias internucleares determinadas por medio de estos espectros son las distancias promedio no sobre una estructura en equilibrio (r_e) sino sobre una estructura r_α que es un promedio sobre el movimiento intramolecular de los núcleos en cuestión, considerando sólo los armónicos involucrados.

1.2. CÁLCULO SEMIEMPÍRICO DE ORBITALES MOLECULARES:

Las funciones de onda de los Orbitales Moleculares (OMs) y el hamiltoniano utilizado son factores fundamentales que influyen en la calidad de los resultados obtenidos para el cál-

culo del tensor de acoplamiento indirecto J . En esta sección se dará un breve repaso de los métodos de cálculo semiempíricos de OMs, comenzando con los primeros métodos desarrollados como el CNDO^{42,43} y el INDO⁴⁴, para luego ver con más detalles los que se utilizan en la determinación del tensor J : el MNDO⁴⁶ y el AM1⁴⁶. Finalmente se verán los métodos empleados en sólidos, particularmente el método Tight binding y el de cluster acoplados.

1.2.1. Métodos semiempíricos.

El estudio de las propiedades moleculares puede realizarse básicamente por medio de tres clases de métodos teóricos:

- Los métodos *ab initio*, que se caracterizan por partir de primeros principios, realizando todos los cálculos necesarios. Sus resultados son, en muchos casos, de una gran precisión, comparables en la actualidad con los resultados experimentales. Su principal desventaja es el costo en términos de recursos computacionales disponibles, lo cual limita el cálculo a sistemas pequeños.
- Los métodos de la Mecánica Molecular, que son rápidos y pueden aplicarse con gran facilidad a moléculas muy grandes, como enzimas enteras. Los resultados obtenidos en algunos casos, son comparables a los mejores métodos *ab initio* para la determinación de calores de formación y geometrías moleculares en hidrocarburos. Su desventaja es la parametrización que usualmente sólo se hace para sistemas en el estado fundamental.
- Los métodos semiempíricos³⁰ (intermedios entre los *ab initio* y los de la Mecánica Molecular), que son básicamente mecano-cuánticos, pero emplean en forma extensiva aproximaciones y parámetros determinados, o bien experimentalmente, o en algunos casos por resultados *ab*

initio. Esto evita la necesidad de evaluar los numerosos términos empleados en un trabajo *ab initio*, mientras el uso de parámetros experimentales le da una precisión aceptable.

Los métodos semiempíricos han evolucionado rápidamente durante las últimas tres décadas desde un tópico de interés puramente académico, hasta una herramienta de uso común en la industria y en los laboratorios. En particular, estos métodos permiten calcular el tensor J para moléculas relativamente grandes, e incluso para polímeros lineales.

Aquí vamos a hacer referencia sólo a los últimos métodos semiempíricos desarrollados, esto es a los de campo autoconsistente para moléculas tridimensionales (los métodos iniciales sólo calculaban los orbitales moleculares π , como el PMO desarrollado por Dewar³¹ o el Hückel³², el cual luego se extendió a orbitales σ , dando origen al Hückel extendido³³, aún en uso actualmente).

Fundamentos de la teoría de orbitales moleculares.

(Para más detalles sobre la teoría de orbitales moleculares se recomienda ver la referencia 34).

La ecuación de Schrödinger para un sistema de N núcleos y n electrones es:

$$H^{total}(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n) \cdot \psi(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n) = E \cdot \psi(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n) \quad (1-21)$$

donde $\psi(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n)$ es la función de onda completa para todas las partículas (N núcleos y n electrones) en la molécula, E es la energía total del sistema, y H^{total} es el hamiltoniano dado por :

$$H^{total} = T_N + T_e + V_{N-e} + V_{N-N} + V_{e-e} \quad (1-22)$$

Esto es la suma de las energías cinéticas de los núcleos T_N y de los electrones T_e , de las energías de interacción eléctrica entre núcleos V_{N-N} , núcleo - electrón V_{N-e} y de electrones entre sí V_{e-e} . Aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer³⁵ se puede separar la energía cinética nuclear y la interacción entre núcleos del H^{total} resultando el Hamiltoniano electrónico H^{elect} (expresado en unidades atómicas):

$$H^{elect} = -\sum_p \frac{1}{2} \cdot \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p Z_A \cdot r_{Ap}^{-1} + \sum_{p < q} r_{pq}^{-1} \quad (1-23)$$

Para un sistema de n electrones se toma como solución la correspondiente a un modelo de electrones independientes, esto es, la función de onda total $\psi(1, \dots, n)$, correspondiente al hamiltoniano electrónico (1-23), se expresa como el producto de n funciones monoeléctricas $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$:

$$\psi(1, \dots, n) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdots \psi_n(n) \quad (1-24)$$

donde cada función ψ_i se llama orbital y el producto (1-24) es el producto Hartree³⁶.

Como el hamiltoniano electrónico contiene operadores de repulsión electrónica que dependen de las coordenadas instantáneas de los dos electrones i y j involucrados, suele emplearse en lugar de él, un operador Hamiltoniano polielectónico modificado $F(1, \dots, n)$ el que puede escribirse como una suma de operadores monoeléctricos "efectivos" $f(i)$:

$$F(1, \dots, n) = \sum_p f(p) = \sum_p \left[-\frac{1}{2} \nabla_p^2 + V(p) \right] \quad (1-25)$$

donde $V(p)$ es la energía potencial del electrón al interactuar con el núcleo y los restantes electrones, para los cuales se considera el campo promedio que producen éstos sobre el electrón p . Así la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano (1-25) da una solución del tipo (1-24), donde cada una de las funciones monoeléctricas son soluciones de:

$$f(1) \cdot \psi_i(1) = \epsilon_i \cdot \psi_i(1) \quad (1-26)$$

donde ϵ_i es la energía orbital.

Para determinar el potencial efectivo $V(p)$ es necesario conocer las funciones de onda de los orbitales moleculares. Si el orbital molecular se determina a partir de las ecuaciones (1-26) y con ellos se determina $V(p)$, a estos orbitales se los denomina AUTOCONSISTENTES, pues son consistentes con su propio campo potencial. Para la determinación de los orbitales autoconsistentes se emplea el principio variacional que minimiza la energía $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$, siendo H el hamiltoniano correcto (1-23) y ψ una función de prueba con ciertos parámetros respecto de los cuales se minimiza la energía. Es muy usual que las funciones de prueba tengan la forma:

$$\psi(c_1, c_2, \dots) = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots \quad (1-27)$$

donde las funciones ϕ_i comúnmente se denominan bases o funciones base.

Si las funciones base son linealmente independientes el método variacional da un conjunto de energías y funciones de onda, siendo esta aproximación la base del cálculo aproximado de las funciones de onda por medio de la teoría de OMs. En particular si las funciones φ_i son orbitales atómicos, la expresión (1-27) recibe el nombre de combinación lineal de orbitales atómicos³⁷ (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals). Se pueden tomar diferentes funciones para representar Orbitales Atómicos como los orbitales tipo Slater (STO = Slater Type Orbital), las funciones hidrogenoides, las funciones gaussianas o las funciones lobulares.

Si para completar la descripción electrónica consideramos el espín del electrón, cada función monoeléctrica se toma como el producto de una función espacial $\psi_i(1)$ y una función de espín $\eta(\xi)$ (la que puede estar asociada a un estado α o β), llamada función espín orbital. La solución (1-24) ya no es válida en este caso, pues no cumple con el principio de exclusión de Pauli³⁸ o principio de la antisimetría de los electrones. Para que se cumpla dicho principio se construye una matriz formada por las funciones de onda de la forma:

$$\Psi(1, \dots, n) = \mathcal{N} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \dots & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \dots & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (1-28)$$

con el factor de normalización debidamente ajustado. Esta función se denomina función de onda determinantal o determinante de Slater³⁹ y suele representarse por el producto de los elementos diagonales de la matriz (1-28):

$$\Psi(1, \dots, n) = |\psi_1 \cdot \tilde{\psi}_1 \cdots \psi_n \tilde{\psi}_n| \quad (1-29)$$

La manera en que los orbitales calculados están ocupados o no por electrones constituye lo que se conoce como configuración electrónica. Si todos los orbitales tienen el número máximo de electrones (es decir, dos por cada orbital), hablamos de una configuración de capa cerrada (closed shell). Si el número total de electrones es impar siempre hay algún orbital no totalmente ocupado, por lo cual se habla de una configuración de capa abierta (OS: Open Shell), la cual es una característica de los radicales libres. En particular, para el cálculo del tensor \mathbf{J} siempre se emplean configuraciones de capa cerrada (CS: Closed Shell).

Teoría de los OMs de campo autoconsistente. Ecuaciones de Hartree-Fock:

Se tratará aquí sobre el cálculo de los OMs para un sistema de capa cerrada. Para realizar la minimización del valor medio de la energía $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$, a fin de luego aplicar el teorema de variaciones, primero se separa el hamiltoniano H^{elect} en una parte monoeléctrica y otra bielectrónica:

$$H^{elect} = H_1 + H_2 = \sum_{p=1}^{2N} H^{core}(p) + \sum_{p>q} \sum_{r_{pq}} r_{pq}^{-1} \quad (1-30)$$

donde es

$$H^{core}(p) = -\frac{1}{2} \cdot \nabla_p^2 - \sum_A Z_A \cdot r_{pA}^{-1} \quad (1-31)$$

El operador $H^{core}(p)$ corresponde al hamiltoniano del electrón p en el campo de los núcleos atómicos sin electrones. Para determinar el valor medio de la energía, se procede a tratar cada hamiltoniano en forma separada.

Reemplazando Ψ por su expresión completa (1-29), el término monoeléctrico resulta:

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = 2 \cdot \sum_{i=1}^n H_{ii} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(1) \cdot H^{core} \cdot \psi_i(1) \cdot d\tau_1 \quad (1-32)$$

donde H_{ii} es el valor esperado del hamiltoniano de core para el orbital molecular ψ_i . De forma análoga para la parte bielectrónica resulta:

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j(i \neq j)}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1-33)$$

donde J_{ij} son las integrales de Coulomb, que se interpretan como la repulsión entre las distribuciones de carga correspondientes a los OMs i y j ; y K_{ij} son las integrales de intercambio. Como $K_{ii} = J_{ii}$, se puede escribir:

$$\varepsilon = 2 \cdot \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1-34)$$

De este modo queda determinada la energía del sistema. Para determinar los orbitales espaciales aplica el método variacional, que cuando no se imponen restricciones a las funciones (salvo la ortogonalidad), nos llevan a ecuaciones diferenciales, deducidas primero por Fock⁴⁰ a partir de los trabajos de Hartree³⁶. La aplicación del principio variacional, usando el método de los multiplicadores indeterminados, nos lleva a la función:

$$G = \varepsilon - 2 \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \cdot S_{ij} \quad (1-35)$$

de cuya minimización ($\delta G=0$) resulta la ecuación diferencial:

$$\mathbf{F} \cdot \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \cdot \psi_j \quad i = 1, \dots, n \quad (1-36)$$

donde \mathbf{F} es el hamiltoniano de Fock dado por:

$$\mathbf{F} = \mathbf{H}^{core} + \sum_j (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \quad (1-37)$$

con

$$\mathbf{J}_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad \text{y} \quad \mathbf{K}_j(1) = \int \psi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (1-38)$$

Las ecuaciones (1-36) no tienen solución única, pues dada una solución, si a esta le aplicamos una transformación unitaria se obtiene otra solución. Para evitar esta ambigüedad suele elegirse el sistema para el cual la matriz ε_{ij} sea diagonal, con lo cual resulta:

$$\mathbf{F} \cdot \psi_i = \varepsilon_i \cdot \psi_i \quad (1-39)$$

ecuación conocida como de Hartree-Fock.

OMs a partir de la LCAO para sistemas de capa cerrada.

Se hallarán las ecuaciones de Hartree-Fock correspondientes al caso en que los orbitales moleculares están dados por la expresión (1-27). La condición de ortonormalidad exige que:

$$\sum_{\mu\eta} c_{\mu i}^* \cdot c_{\eta j} S_{\mu\eta} = \delta_{ij} \quad (1-40)$$

donde $S_{\mu\eta}$ es la integral de solapamiento entre las funciones atómicas ϕ_{μ} y ϕ_{η} dada por

$$S_{\mu\eta} = \int \phi_{\mu}(1) \cdot \phi_{\eta}(1) \cdot d\tau_1 \quad (1-41)$$

En particular, en el cálculo de J se empleó una base de valencia, esto es, aquella formada por los orbitales atómicos de valencia de cada átomo. Si se sustituye la expansión LCAO en la expresión del valor medio de la energía se obtiene

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \cdot H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} \cdot P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (1-42)$$

donde $P_{\mu\nu}$ es la matriz densidad dada por:

$$P_{\mu\nu} = 2 \cdot \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* \cdot c_{\nu i} \quad (1-43)$$

$H_{\mu\nu}$ es la matriz del hamiltoniano del core respecto a los orbitales atómicos y $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ es la integral de interacción bielectrónica general sobre los orbitales atómicos:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1) \cdot \phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \cdot \phi_\lambda(2) \cdot \phi_\sigma(2) \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2 \quad (1-44)$$

Aplicando la minimización de la función G resultan las ecuaciones de Roothaan³⁷, obtenidas en forma independiente por Roothaan y por Hall⁴¹:

$$\sum_\nu (F'_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}) \cdot c_{\nu\mu} = 0 \quad (1-45)$$

donde los elementos matriciales del operador de Hartree Fock son

$$F'_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \cdot [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (1-46)$$

donde las ecuaciones (1-45) son algebraicas y no diferenciales como (1-39).

El procedimiento es el siguiente: Con un conjunto inicial de coeficientes de expansión $c_{\mu i}$ del desarrollo (1-45) se genera la primera matriz densidad y luego el operador de Fock, para obtener nuevamente otro conjunto de coeficientes $c_{\mu i}$. El proceso vuelve a repetirse hasta que el cambio de los coeficientes sea menor que un valor preestablecido entre dos iteraciones sucesivas. En particular, para el cálculo del tensor J consideraremos que a dos electrones en el mismo orbital con diferente espín les corresponde el mismo orbital espacial, por lo cual decimos que trabajamos con el método Hartree Fock Restringido (RHF). Por lo tanto no se hará ninguna diferencia entre orbitales espaciales de electrones de diferente espín en toda la tesis.

1.2.2. Métodos MNDO y AM1.

En esta sección se dará un breve repaso de los primeros métodos semiempíricos y luego se verán las aproximaciones y parámetros que utilizan los métodos MNDO⁴⁶ y AM1⁴⁶, que son los empleados para el cálculo del tensor \mathbf{J} , así como las ventajas y desventajas que ello conlleva.

Métodos semiempíricos previos: CNDO, INDO, MINDO/3.

El primer método de campo autoconsistente tridimensional fue el que desprecia en forma completa los solapamientos diferenciales (CNDO = Complete Neglect of Differential Overlap)^{42,43}. Las principales aproximaciones consistían en:

- Despreciar aquellas integrales de solapamiento entre orbitales diferentes y las integrales bielectrónicas multicéntricas donde las cargas se debían a orbitales atómicos diferentes.
- Igualar todas las integrales bielectrónicas bicéntricas a un parámetro γ_{AB} que es función de los átomos A y B y de la distancia interatómica R_{AB} ; así como todas las interacciones electrón-core para un par dado de átomos.
- Las integrales monoelectrónicas no diagonales (integrales de resonancia) son proporcionales a la integral de solapamiento, siendo el factor de proporcionalidad un parámetro dependiente de la naturaleza de los átomos A y B.

En el método CNDO, dos átomos neutros a una distancia de varios Angstroms pueden atraerse uno a otro. Esta deficiencia resulta de un desequilibrio entre la atracción electrón-core y la repulsión electrón-electrón. Se modificó esto incorporando a la interacción entre los núcleos un término de atracción núcleo-electrón. Otro cambio introducido en el CNDO fue la

forma de la integral unicéntrica monoeléctronica, definida a partir del potencial de ionización. Se la definió a partir de un promedio entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica. Estas fueron las principales modificaciones del CNDO que llevaron al CNDO/2.

El método CNDO no puede obtener diferencias entre los estados de espín para radicales, lo que fue corregido por el método del desprecio intermedio de solapamientos diferenciales (INDO = Intermediate Neglect Differential Overlap)⁴⁴. En este método las integrales bielectrónicas monocéntricas ya no son todas iguales, existiendo cinco que son:

$$\begin{array}{lll}
 G_{ss} = \langle ss|ss\rangle & G_{sp} = \langle ss|pp\rangle & G_{pp} = \langle pp|pp\rangle \\
 G_{p_2} = \langle pp|p'p'\rangle & \text{con } p \neq p', & H_{sp} = \langle sp|sp\rangle
 \end{array} \quad (1-47)$$

Sin embargo ninguno de los métodos ya citados pudo reproducir la repulsión entre dos pares libres, para lo cual se desarrolló el esquema NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)⁴², que considera todas las interacciones, excepto los solapamientos diferenciales atómicos. Aún así, este método presentó dos grandes deficiencias: por un lado, la optimización de la geometría o no podía realizarse o no daba buenos resultados; y por otro lado, cuando los parámetros eran optimizados para problemas específicos, sólo podía emplearse el método para pocas clases de sistemas. Esta era la situación cuando Dewar y colaboradores publican el MINDO/3⁴⁵, donde la forma básica de las ecuaciones era la del INDO, pero con parámetros diferentes, cuidadosamente determinados, además de cambiar los orbitales atómicos empleados hasta ese momento. Este programa fue realmente versátil, exacto y rápido, siendo un suceso en ese momento, a pesar de lo cual tiene sus limitaciones, particularmente su extensión a otros elementos de la tabla periódica (como por ejemplo, los de la segunda fila en adelante), lo cual lleva a errores tanto en la optimización de la geometría, como en la determinación del calor de formación.

Métodos MNDO y AM1: Aproximaciones empleadas.

El MNDO/3 no puede reproducir la repulsión entre dos pares libres pues se basa en el INDO. Para corregir esto, Dewar y Thiel desarrollaron y parametrizaron un nuevo método basado en el NDDO, llamado MNDO (Modified Neglect Diatomic Overlap)⁴⁶. Este método fue aplicado con éxito al cálculo de cargas atómicas, polarizabilidades, momentos dipolares, potenciales de ionización y ordenes de enlace. Sin embargo produce una repulsión espúrea que no le permite reproducir los enlaces de hidrógeno, lo cual fue resuelto para el dímero de agua con el método AM1. Ambos métodos se han utilizado con éxito para el cálculo de la constante de acoplamiento J en líquidos isotrópicos, pretendiéndose extenderlos al cálculo de los elementos del tensor de acoplamiento J tanto para líquidos anisótropos como para sólidos, por lo cual se verá con más detalles las aproximaciones que se realizan en estos métodos, aprovechando su similitud para una descripción comparativa de ambos.

- Ambos métodos se basan en la aproximación NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), por lo cual al considerar más integrales que en los métodos anteriores, el operador de Fock adopta una forma más compleja, aumentando el número de integrales bielectrónicas en un factor de 100 por cada par de átomos no hidrogenoides en el sistema. El conjunto de base normal para cualquier átomo consta de un orbital s y tres orbitales p .

- Se desprecian todas las integrales bielectrónicas relacionadas con solapamientos de diferentes átomos (esto es. todas las integrales de tres o cuatro centros), con lo cual los elementos de la matriz de Fock, diagonales y no diagonales respectivamente, resultan:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \cdot \left[\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \cdot \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \right] + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \quad (1-48)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \cdot P_{\mu\nu} \cdot \left[3 \cdot \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \right] + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (1-49)$$

• La mayoría de las integrales bielectrónicas monocéntricas se extrajeron del trabajo de Oleari⁴⁷ sobre datos experimentales de átomos aislados, optimizándose unas pocas para reproducir datos experimentales. Para cada átomo se consideran las cinco integrales bielectrónicas monocéntricas indicadas en (1-47), empleándose la misma notación.

• Cada integral bielectrónica bicéntrica es la resultante de la interacción de una distribución de carga (dada por el primer par de OA) con otra determinada por el segundo par de OA. Dichas distribuciones de carga se aproximan por monopolos, dipolos, cuadrupolo lineal y cuadrupolo cuadrado. A fin de cumplir las condiciones de borde, la energía de interacción se define como

$$\langle ss | ss \rangle = \frac{27.21}{\sqrt{(R + c_A + c_B)^2 + \frac{1}{4} \left[\frac{1}{A_A} + \frac{1}{A_B} \right]^2}} \quad (1-50)$$

donde c representa la distancia de la carga del multipolo con respecto a su núcleo, y es una función simple de los OAs. Los valores de A se determinan al aplicar la condición R=0.0, donde las integrales bielectrónicas toman el valor de las integrales monocéntricas correspondientes, dándosele nombres especiales que se indican a continuación :

TÉRMINOS PARA LAS INTEGRALES BIELECTRÓNICAS BICÉNTRICAS		
Multipolo	Nombre	Equivalente monocéntrico
Monopolo	AM	G_{ss}
Dipolo	AD	H_{sp}
Cuadrupolo	ΛQ	H_{pp}

• Las integrales monocéntricas pueden dividirse en dos clases: las $H_{\mu\mu}$, que representan la energía de un electrón en el OA ϕ_μ en ausencia de los restantes electrones, y las $H_{\mu\nu}$ o integrales de resonancia. Las primeras integrales se aproximan a la energía monoeléctrica $U_{\mu\mu}$ (que se obtiene paramétricamente) del OA en el átomo sin electrones más el potencial debido a los otros núcleos del sistema.

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\mu | \dot{B}B \rangle \quad (1-51)$$

donde la integral de electrones del core es:

$$\langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \cdot \langle \mu\mu | ss \rangle \quad (1-52)$$

mientras las integrales de resonancia se aproximan mediante

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \cdot \frac{1}{2} \cdot [\beta_\mu + \beta_\nu] \quad (1-53)$$

donde $S_{\mu\nu}$ es la integral de solapamiento dada por (1-41) y β_μ y β_ν son las contribuciones correspondientes a los OAs μ y ν respectivamente.

- El término core-core entre el MNDO y el AM1 es diferente. En el MNDO está dado por

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \cdot \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle \cdot [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] \quad (1-54)$$

donde se tiene en cuenta el apantallamiento decreciente de los núcleos por parte de los electrones al disminuir la distancia interatómica. α_A es un parámetro atómico. Para el AM1 hay que considerar un término adicional de atracción de Van Der Waals, quedando:

$$E_N(A, B) = E_N^{\text{MNDO}}(A, B) + Z_A Z_B \cdot R_{AB}^{-1} \cdot \left[\sum_k a_{kA} \exp[-b_{kA} (R_{AB} c_{kA})^2] + \sum_k a_{kB} \exp[-b_{kB} (R_{AB} c_{kB})^2] \right] \quad (1-55)$$

donde a, b y c son parámetros ajustables.

1.3. MÉTODOS DE CÁLCULO EN SÓLIDOS.

Antes de desarrollar los métodos empleados en sólidos se verán los fundamentos que los sostienen, luego se estudiará a continuación el método tight binding que es el empleado por el MO-PAC para la optimización de geometrías en sólidos cristalinos.

1.3.1. Fundamentos de la teoría de sólidos.

El modelo más sencillo para representar un sólido consiste en considerar una estructura que se repite periódicamente formando una red cristalina regular. Dicha suposición simplifica enormemente el problema de N cuerpos al considerar una simetría translacional. La estructura mínima que se repite periódicamente se conoce como celda unitaria, existiendo un vector de traslación \mathbf{a} que permite reconstruir la red aplicándolo sobre dicha celda. Cualquier propiedad física dependiente de las coordenadas va a ser una función periódica del vector posición que cumple:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a} \cdot l) = f(\mathbf{r}) \quad (1-56)$$

donde l es un número entero y \mathbf{a} es el vector de traslación cuyo módulo nos da la longitud del período (que corresponde físicamente al tamaño de la celda unitaria elegida). La función (1-56) puede desarrollarse en serie de Fourier:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} \cdot e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (1-57)$$

donde \mathbf{g} es el vector de traslación en el espacio de Fourier (espacio recíproco) de una celda unitaria denominada celda recíproca; el cual está dado por:

$$\mathbf{g}_i = 2 \cdot \pi \cdot n_i \cdot \mathbf{b}_i \quad \text{con} \quad (1-58)$$

$$\mathbf{b}_i = \frac{\mathbf{a}_j \wedge \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \quad (\text{ los subíndices } i, j \text{ y } k \text{ permutan cíclicamente}). \quad (1-59)$$

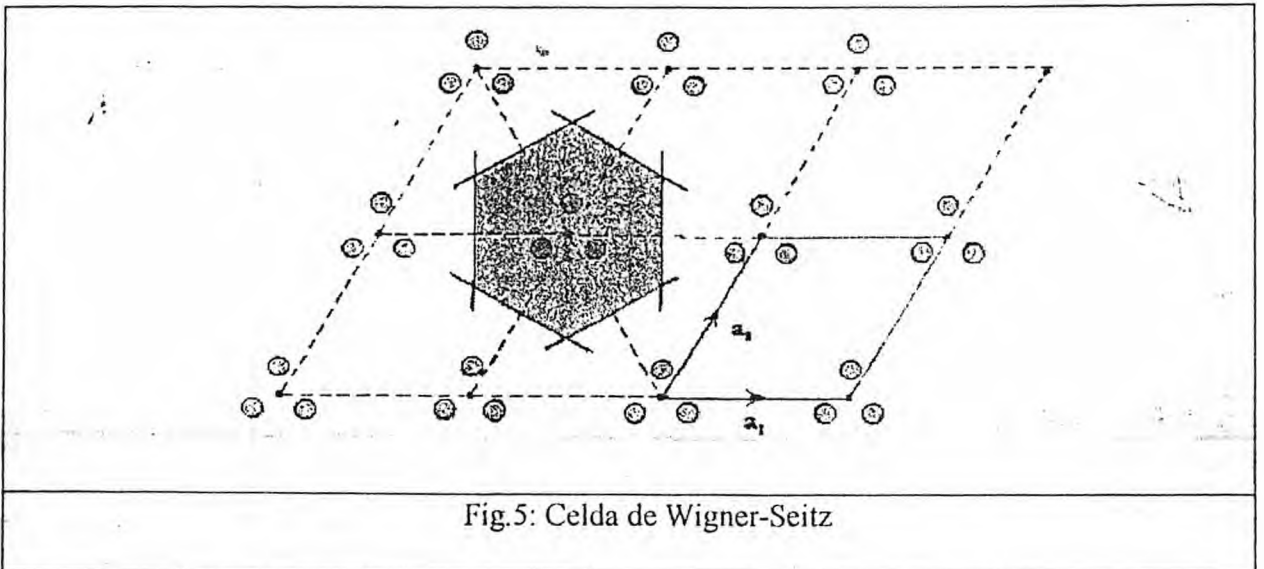
y $A_{\mathbf{g}}$ es el coeficiente de Fourier dado por:

$$A_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\Omega} \int_V f(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r \quad (1-60)$$

donde la integración se realiza sobre todo el volumen V de la celda unitaria.

Además de la celda unitaria y su recíproca, existen otras dos celdas que nos van a interesar en forma particular: la celda de Wigner-Seitz y la zona de Brillouin:

La celda de Wigner-Seitz es la que resulta de considerar los planos bisectores perpendiculares al vector de traslación a partir de un punto de intersección de celdas equivalentes como centro (ver fig. 5).



La zona de Brillouin es la celda de Wigner-Seitz de la celda recíproca.

Teorema de Bloch

Si planteamos la ecuación de Schrödinger para un sólido cristalino (con celdas equivalentes e indistinguibles), el potencial será periódico, verificándose el teorema de Bloch; el cual establece

que para cualquier función de onda o de estado que satisfaga la ecuación de Schrödinger existe un vector \mathbf{k} tal que la traslación por un vector de red $\mathbf{l} = \mathbf{l} \cdot \mathbf{a}$ es equivalente a multiplicar la función por el factor de fase $\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{l})$. Esto es:

$$|\mathbf{l}\rangle = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \cdot |0\rangle \quad (1-61)$$

Para el caso en que exista degeneración, la función solución va a ser una combinación lineal de las diferentes autofunciones que tienen la misma energía, pero que tendrán un valor diferente de \mathbf{k} cada una.

Reducción a la zona de Brillouin.

En el caso más general una función periódica tendrá $\mathbf{k} = \mathbf{g} + \mathbf{k}'$. Si se elige \mathbf{g} de tal modo que \mathbf{k}' sea la menor posible, este último vector siempre se encontrará dentro de la región que corresponde a la zona de Brillouin. Esto ocurre para cualquier vector \mathbf{k} . Por lo tanto puede *reducirse* cualquier vector \mathbf{k} a un vector \mathbf{k}' en la zona de Brillouin. El esquema resultante de dicha reducción se denomina *esquema de zona reducida*. De esta forma el uso del esquema de zona reducida no permite que asignemos más de un valor de \mathbf{k} para cada estado. Debe tenerse en cuenta que en algunos casos (como en el de una partícula libre) es más natural emplear el *esquema de zona extendida*, donde cada estado está representado por su “verdadero” valor de \mathbf{k} .

Condiciones de contorno.

A fin de evitar el estudio de un cristal limitado por superficies finitas (con las complicaciones que eso implica) o de un cristal infinito, es más correcto y ventajoso emplear condiciones de contorno periódicas, cíclicas o de Born-von Karman. Estas condiciones de contorno fijan que la función de onda que corresponde a la última celda es la misma que corresponde a la primera celda, lo cual para el caso unidimensional corresponde a un cristal en forma de anillo, esto es cerrado en un círculo. Si consideramos en cada dirección j , el cristal posee L_j celdas, el vector k de la condición de Bloch tendrá componentes:

$$k_j = \frac{2 \cdot \pi \cdot m_j}{L_j} \cdot b_j \quad (1-62)$$

donde m_j son números enteros y b_j son los vectores de la red recíproca de la celda de vector de traslación de componentes a_j , ambos relacionados por (1-59). Los m_j darán valores diferentes de los números de onda reducidos para:

$$-\frac{1}{2} \cdot L_j < m_j \leq \frac{1}{2} \cdot L_j \quad (1-63)$$

lo cual nos da un paralelepípedo centrado en el origen como celda unitaria. Pero es mejor considerar como celda unitaria la zona de Brillouin, que posee el mismo volumen que el paralelepípedo (como se muestra en la fig. 6 para una red bidimensional) y el mismo número de valores permitidos de k , el cual coincide exactamente con el número de celdas unitarias presentes en todo el cristal ($N = L_1 \times L_2 \times L_3$).

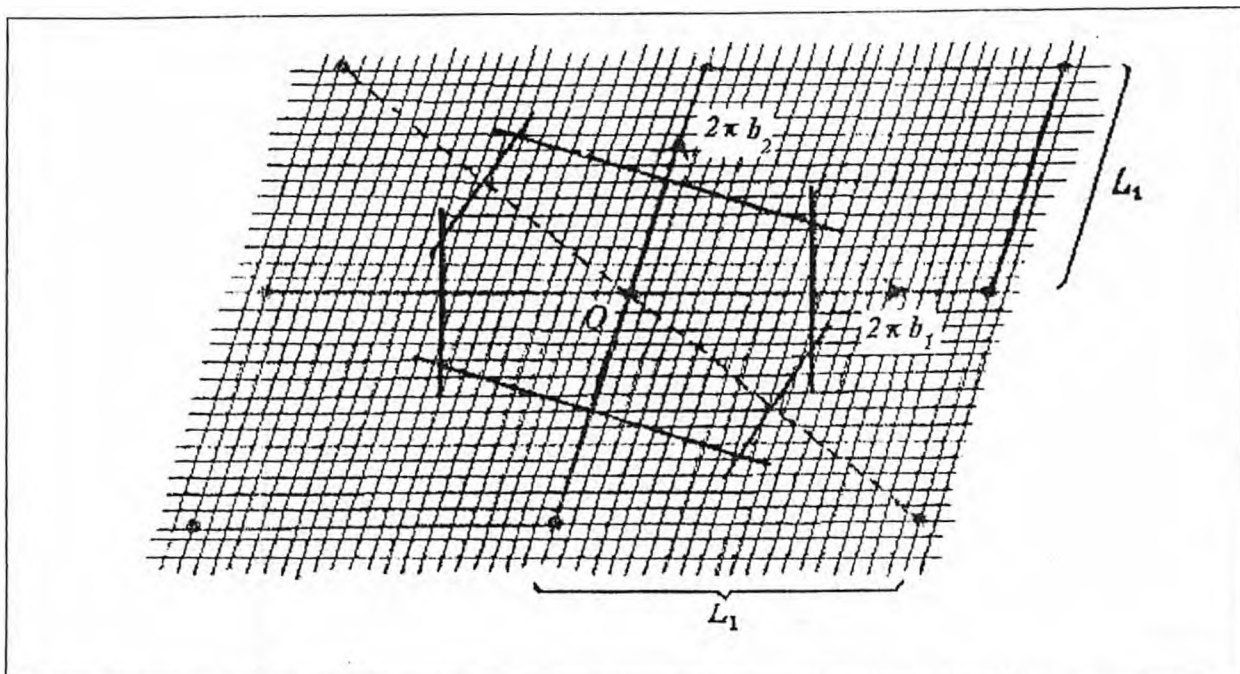


Fig.6: La zona de Brillouin cubre la misma superficie que el paralelepípedo celda unitaria de la red recíproca, y contiene exactamente N 'vectores permitidos k '.

1.3.2. Método tight binding.

La aproximación tight binding trata el caso en que el solapamiento entre OAs de diferentes átomos requiere correcciones a la situación de átomos aislados, pero no tan importantes como para que la descripción atómica se vuelva irrelevante. Esta aproximación es más usada para describir la estructura electrónica de aislantes y las bandas de energía producidas por las capas parcialmente llenas de los metales de transición.

Hamiltoniano.

Se supone que el hamiltoniano en la vecindad de un punto de la red de todo el cristal puede aproximarse al de un átomo aislado localizado en ese punto, H_{at} . También se considera que los niveles ligados del hamiltoniano atómico están bien localizados, lo cual implica que la autofun-

ción $\Psi_n(\mathbf{r})$ sea muy pequeña cuando r excede una distancia del orden de la constante de red, conocida como "rango" de $\Psi_n(\mathbf{r})$. Si consideramos el caso extremo en que el hamiltoniano difiere del H_{at} (esto ocurre para r mayores al rango de $\Psi_n(\mathbf{r})$), esta autofunción será una excelente aproximación a la autofunción del hamiltoniano del cristal completo con autovalor E_n . Pero en esa región deberemos corregir el hamiltoniano del cristal:

$$H = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}) \quad (1-64)$$

donde ΔU contiene todas las correcciones al potencial atómico para reproducir el potencial periódico del cristal completo. Esta corrección ΔU debe ser despreciable cuando $\Psi_n(\mathbf{r})$ toma valores apreciables y viceversa.

Función de onda.

El hamiltoniano (1-64) nos dará N niveles en el potencial periódico para cada nivel atómico, con funciones $\Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ para cada uno de los N sitios \mathbf{R} en la red. Para preservar la descripción de Bloch requerimos la combinación lineal:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \cdot \Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (1-65)$$

donde k toma los valores posibles en la zona de Brillouin, de acuerdo con las condiciones de contorno de Born-von Karman. Sin embargo, estas funciones de onda dan niveles de energía ϵ , que corresponden a los niveles atómicos E_n (que equivale a considerar los átomos aislados - e caso de la fig. 7(a), o 7(b) cuando r se aproxima al eje de ordenadas). En este caso cada nivel atómico sería N veces degenerado. Por ello se considera que $\Psi_n(\mathbf{r})$ es pequeña pero no precisa

mente cero cuando $\Delta U(\mathbf{r})$ comienza a ser apreciable (lo que se aproxima más a la realidad). Esto lleva a que se tome $\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ en lugar de $\Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ en (1-65), expandida en un número relativamente pequeño de funciones de onda atómicas localizadas:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n h_n \cdot \Psi_n(\mathbf{r}) \quad (1-66)$$

Considerando las ecuaciones (1-64), (1-65) y (1-66), y la ortonormalidad de las funciones de onda atómicas, se llega a una ecuación de autovalores que permite determinar los coeficientes $b_n(\mathbf{k})$ y las energías de Bloch $\varepsilon(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \cdot h_m = & -(\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \cdot \sum_n \left(\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \Psi_m^*(\mathbf{r}) \cdot \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \cdot d\mathbf{r} \right) \cdot h_n + \\ & + \sum_n \left(\int \Psi_m^*(\mathbf{r}) \cdot \Delta U(\mathbf{r}) \cdot \Psi_n(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \right) \cdot h_n + \\ & + \sum_n \left(\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \Psi_m^*(\mathbf{r}) \cdot \Delta U(\mathbf{r}) \cdot \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \cdot d\mathbf{r} \right) \cdot h_n \end{aligned} \quad (1-67)$$

El primer término del segundo miembro es pequeño comparado con la unidad debido a nuestra hipótesis de niveles atómicos bien localizados (la integral de solapamiento es muy pequeña), así como el tercer término que contiene el producto de dos OAs centrados en diferentes lugares y el segundo, en el cual para valores apreciables de ΔU debemos considerar valores pequeños de las funciones de onda atómicas. Por lo tanto el primer miembro de (1-67) también será pequeño, de lo cual puede deducirse que $\varepsilon(\mathbf{k})$ estará muy próximo al nivel atómico E_m , y los b_n serán grandes o viceversa. Este hecho se utiliza para estimar el segundo miembro cuando la suma sobre n se realiza sobre niveles con energías muy próximas a E_m . Ahora cada nivel atómico no será N veces degenerado, sino que presentará N niveles de energía muy próximos que formarán una

“banda de energía” (como puede verse en la figura 7(b)). Si el nivel atómico no es degenerado pueden obtenerse expresiones para la energía de la banda producida desde dicho nivel. También pueden incluirse en la suma correspondiente a un cierto nivel atómico los orbitales de otros niveles atómicos obteniéndose mezclas o “hibridaciones”.

Para el caso particular de moléculas, el método tight binding se aplica de la misma forma que en átomos, pero en lugar de considerar una combinación lineal de OAs (ec. (1-66)), se toma una expansión en funciones de OMs.

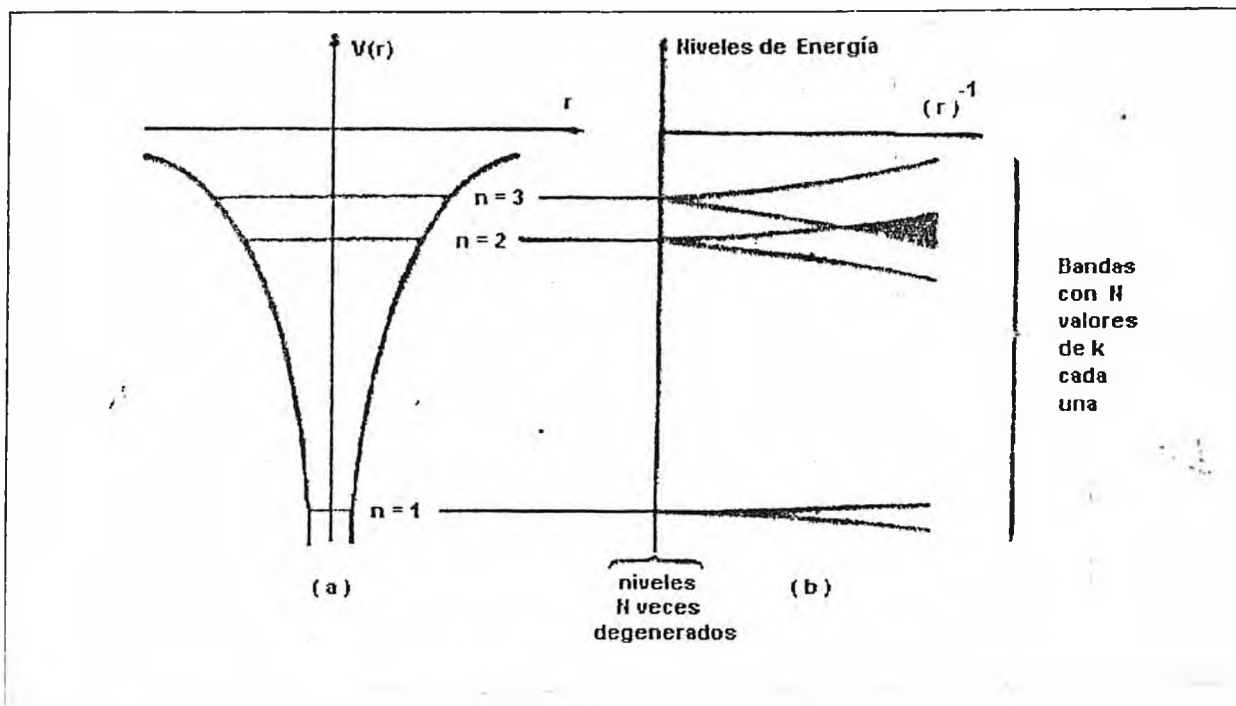


Fig. 7 : (a) Representación esquemática de los niveles no degenerados en un potencial atómico. (b) Niveles de energía para N átomos en un arreglo periódico, dibujados como una función de la inversa del espacio interatómico. Cuando los átomos se encuentran alejados los niveles son aproximadamente no degenerados, pero cuando los átomos se encuentran muy próximos (las integrales de solapamiento toman valores importantes), los niveles forman bandas.

REFERENCIAS

1. R. K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Longman, Burnt Mill, 1986.
2. C. J. Jameson, "Multinuclear NMR", ed. J. Mason, Plenum, New York, 1987.

3. C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", 3^{ra} edición, Springer, Berlin, 1989.
4. M. Mehring, "High Resolution NMR in Solids", 2^{da} edición, Springer, Berlin, 1983.
5. Colin A. Fyfe, "Solid State NMR For Chemists", C.F.C. Press, Guelp, Ontario, 1983.
6. G. E. Pake, J.Chem. Phys. (1948) 16, 327.
7. W. G. Proctor y F. C. Yu, Phys. Rev. (1951) 81,20.
8. H. S. Gutowsky y D. W. McCall, Phys.Rev. (1951) 82, 748.
9. E. L. Hann y D. E. Maxwell, Phys. Rev. (1951) 84, 1246.
10. N. F. Ramsey, Phys. Rev. (1953) 91, 303.
11. E. R. Andrew, L. F. Farnell y T. D. Gledhill, Phys. Rev. Lett. (1967) 19, 6.
12. C. S. Yanoni, Acc. Chem. Res. (1982) 15,201.
13. R. F. Schneider, J.Chem.Phys. (1968) 48, 4905.
14. H. W. Spiess, NMR, Basic Principles Prog. (1978) 15,55.
15. A. D. Buckingham, P. Pykkö, J. B. Robert y L. Wiesenfeld, Mol. Phys. (1982) 46,177.
16. J. B. Robert, y L. Wiesenfeld, Phys. Rep. (1982) 86, 363.
17. H. Bai, y R. K. Harris, J. Magn. Reson (1992) 96, 24.
18. A. Saupe y G. Englert, Phys. Rev. Lett. (1963) 11, 462.
19. J. C. Emsley y J. C. Lindon, "NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents", Pergamon Press, 1975.
20. J. Lounila y J. Jokisaari, Prog. in NMR Spect. (1982) 15, 249.
21. G. H. Penner, W. P. Power y R. E. Wasylshen, Can. J. Chem. (1988) 66, 1821.
22. J. Gerritsen y C. MacLean, J. Magn. Reson. (1971) 5, 44.
23. S.Sykora, J. Vogt, H. Bösiger y P. Diehl, J. Magn. Reson. (1979) 36,53.
24. J. Jokisaari y K. Käisänen, Mol. Phys. (1978) 36, 113.
25. P. Diehl, H. Bösiger y H. Zimmermann, J. Magn. Reson. (1979) 33, 113.
26. J. Bulthuis y C. A. Lange, J. Magn. Reson. (1974) 14, 13.

27. P. Dielh, S. Sykora, W. Niederberger y E. E. Burnell (1974) **14**, 260.
28. P. Dielh, M. Reinhold, A. S. Tracey y E. Wullschleger, *Mol. Phys.* (1975) **30**, 1781.
29. E. E. Burnell, J. R. Council y S. E. Elrich, *Chem. Phys. Lett.* (1975) **31**, 395.
30. W. Thiel, *Tetrahedron* (1988) **44**, 7393.
31. M. S. J. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* (1952) **74**, 3341.
32. E. Hückel, *Z. Physik* (1931) **70**, 204.
33. R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* (1963) **39**, 1397.
34. J. A. Pople y D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbitals Theory", McGraw-Hill, New York, 1970.
35. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* (1927) **84**, 457.
36. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (1928) **24**: 89, 111, 426.
37. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* (1951) **23**, 69.
38. W. Pauli, *Z. Physik* (1925) **31**, 765.
39. J. C. Slater, *Phys. Rev.* (1930) **35**, 509; (1929), **34**, 1293.
40. V. Fock, *Z. Physik* (1930) **61**, 126.
41. G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* (1951) **A205**, 541.
42. J. A. Pople, D. P. Santry y G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* (1965) **43**, s129.
43. J. A. Pople y G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* (1965) **43**, s136.
44. J. A. Pople, D. L. Beveridge y P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* (1967) **47**, 2026.
45. R. C. Bingham, M. S. J. Dewar y D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* (1975) **97**, 1285.
46. M. S. J. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* (1977) **99**, 4899.
47. L. Oleari, L. DiSipio y G. DeMichellis, *Mol. Phys.* (1966) **10**, 97.

CAPÍTULO 2: MÉTODO DE CÁLCULO Y ANÁLISIS DEL TENSOR J

En este capítulo se tratan los diferentes mecanismos que contribuyen al acoplamiento indirecto J , así como los fundamentos de la técnica empleada para calcularlos, el método para localizar los OMs y asignarles contribuciones, pudiendo de esta forma analizar efectos geométricos, electrónicos, de sustituyentes, etc.

2.1. INTERACCIONES QUE DEFINEN EL TENSOR DE ACOPLAMIENTO INDIRECTO J .

2.1.1. El Hamiltoniano.

Hamiltoniano relativista.

El hamiltoniano (1-1) es puramente fenomenológico, correspondiendo al que describe los niveles nucleares debido a la interacción con el campo magnético externo, con los espines de los demás núcleos (acoplamiento directo), con el movimiento orbital electrónico y con el spin de los electrones. Experimentalmente se miden las transiciones nucleares; desde el punto de vista teórico se estudia cómo las interacciones que definen los niveles nucleares dependen de la estructura electrónica. Para estudiar cómo J_{NM} depende de las propiedades moleculares se debe considerar la interacción entre el momento dipolar magnético nuclear y el sistema electrónico molecular. Según la teoría relativista de Dirac, el hamiltoniano de un electrón (de masa m y carga e) en un campo electromagnético de potencial vector A y potencial escalar ϕ es¹:

$$H = c\alpha \cdot (\mathbf{p} + e \cdot \mathbf{A}) + \beta \cdot m \cdot c^2 - e \cdot \phi \quad (2-1)$$

donde $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ y β son las matrices de Dirac, \mathbf{p} el operador momento y c es la velocidad de la luz. Considerando que el potencial vector producido por el momento magnético dipolar nuclear μ_N es de la forma

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\mu_N \wedge \mathbf{r}_N}{r_N^3} \quad (2-2)$$

donde \mathbf{r}_N es el vector con origen en el núcleo N y extremo en el punto \mathbf{r} (donde se halla el electrón) y que $\mu_N = \gamma_N \cdot \hbar \cdot \mathbf{I}_N$, el hamiltoniano de la interacción de nuestro interés toma la forma:

$$H' = ec\alpha \cdot \mathbf{A} = \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{K}_N \quad (2-3)$$

donde el operador tensorial hermítico \mathbf{K}_N está definido por

$$\mathbf{K}_N = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot ec\hbar\gamma_N \alpha \wedge \nabla \left(\frac{1}{r_N} \right) \quad (2-4)$$

Pyykkö² formuló una teoría del acoplamiento entre espines nucleares que tiene en cuenta las ventajas del hamiltoniano relativista (2-3).

Aproximación de Ramsey.

En nuestro caso empleamos el límite no relativista del hamiltoniano para realizar los cálculos del tensor J (para más detalles véase Blinder³ y Ramsey⁴). La primera aproximación consiste en eliminar las componentes pequeñas de las funciones de onda en la ecuación de Dirac, manteniendo las componentes del espinor ψ_1 , empleando para ello la representación standard de las matrices de Dirac¹. Por último se halla el límite cuando $c \rightarrow \infty$, con lo cual el hamiltoniano (2-3) se transforma en:

$$H'' = H_{1a} + H_{1b} + H_2 + H_3 \quad (2-5)$$

donde H_{1a} y H_{1b} son las contribuciones debidas a la interacción del momento angular orbital electrónico y los espines nucleares, o acoplamiento Spin Orbital (Paramagnética -PSO- y Diamagnética -DSO-, respectivamente). Los hamiltonianos H_2 y H_3 consideran la interacción entre el espín electrónico y los espines nucleares (acoplamiento Spin-Dipolar -SD- y de Contacto de Fermi -FC-, respectivamente). El hamiltoniano (2-5) fue deducido por primera vez por Ramsey, empleando para ello consideraciones no relativistas⁴.

2.2. EL PROPAGADOR DE POLARIZACIÓN.

En esta sección se da en primer lugar una introducción a la función de Green (GF) en Mecánica cuántica y cómo llegar a una expresión que nos permita el cálculo de la misma⁵. A continuación se trata el propagador de polarización propiamente dicho y su cálculo empleando la aproximación TDHF (Time Dependent Hartree-Fock), también conocida como RPA⁶. Por último se ve la relación entre el cálculo de J y el PP, dándose las expresiones de las diferentes contribuciones en función del PP.

2.2.1. Funciones de Green.

Introducción.

Se define a una GF⁷ correspondiente al estado de referencia $|0\rangle$ como

$$\langle\langle A(t); B \rangle\rangle = \pm \frac{i}{\hbar} \cdot \theta(t) \cdot \langle 0 | A(t) B | 0 \rangle + \frac{i}{\hbar} \cdot \theta(-t) \cdot \langle 0 | B A(t) | 0 \rangle \quad (2-6)$$

donde $\theta(t)$ es la función de Heaviside

$$\theta(t) = \begin{cases} 1; & t > 0 \\ 0; & t < 0 \end{cases} \quad (2-7)$$

y A y B son operadores arbitrarios expresados en forma segundo-cuantizada. $\Lambda(t)$ es la representación de Heisenberg de A,

$$A(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} \cdot A \cdot e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \quad (2-8)$$

y B es la representación de Heisenberg de B para $t = 0$. El signo positivo (+) se lo utiliza para bosones y el negativo (-) para el caso de fermiones. Si a la GF se le aplica la resolución de la identidad involucrando un conjunto completo de autoestados $|n\rangle$ de H y luego se determina su transformada de Fourier, se obtiene la representación espectral de la GF

$$\langle\langle A(t); B \rangle\rangle_t = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_n \frac{\pm \langle 0 | A | n \rangle \langle n | B | 0 \rangle}{E_0 - E_n + E + i\eta} + \sum_n \frac{\langle 0 | B | n \rangle \langle n | A | 0 \rangle}{E_0 - E_n + E + i\eta} \quad (2-9)$$

donde η es una cantidad positiva pequeña y real. De esta expresión pueden deducirse dos conclusiones importantes: Los polos de la GF nos dan diferencias de energías $E_n - E_0$ (energías de excitación electrónica) mientras los residuos nos dan amplitudes de solapamiento, que cuando A y B corresponden al operador momento eléctrico dipolar, se refieren a probabilidades de transición dipolar eléctrica.

Ecuación de movimiento.

Una vez definida la GF se trata de calcularla. Para ello, se deriva respecto del tiempo la expresión (2-6) y, considerando que A(t) cumple con la ecuación del movimiento de Heisenberg y que la derivada de la función de Heaviside es la delta de Dirac, se determina la transformada de Fourier del resultado, llegándose a la ecuación de movimiento de la GF

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle 0 | BA \pm AB | 0 \rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_E \quad (2-10)$$

Esta ecuación puede resolverse empleando el álgebra de superoperadores, obteniéndose series infinitas que truncadas dan lugar a valores calculables de la GF.

Resolvente del Superoperador.

Definiendo el superoperador H como⁸

$$\hat{H}A \equiv [H; A] \quad (2-11)$$

y el producto binario entre dos operadores C y D como

$$(C|D) \equiv \langle 0|C^{**}D|0\rangle \pm \langle 0|D|C^{**}|0\rangle \quad (2-12)$$

la GF puede escribirse como

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = (B^+|(E\hat{I} + \hat{H})^{-1}|A) \quad (2-13)$$

de donde surge que la GF está escrita como un elemento de la supermatriz del superoperador resolvente $(E\hat{I} + \hat{H})^{-1}$. La evaluación de dicho elemento se basa en operadores que forman un conjunto completo^{9,10} designado como $\{\mathbf{T}^+\} = \{\mathbf{T}_1^+; \mathbf{T}_2^+; \mathbf{T}_3^+; \dots\}$, donde \mathbf{T}_j^+ representa al conjunto de los operadores formados por j operadores de creación y/o aniquilación monoeléctricos. Con este conjunto de operadores se generaliza la condición de completitud y el producto binario, obteniéndose para la GF la siguiente expresión¹¹:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = (B^+|\mathbf{T}^+)(\mathbf{T}^+|E\hat{I} + \hat{H}|\mathbf{T}^+)^{-1}(\mathbf{T}^+|A) \quad (2-14)$$

que es la que se utiliza para realizar cálculos aproximados de la GF, para lo cual debe hacerse una elección justificada físicamente de un estado de referencia $|0\rangle$ de exactitud razonable y un conjunto finito de operadores del $\{\mathbf{T}^+\}$.

2.2.2. El propagador de polarización

Definición.

Si en (2-6) se eligen como operadores A y B al operador momento dipolar eléctrico \mathbf{r} , la parte real de la GF queda expresada como

$$\text{Re}\langle\langle\mathbf{r};\mathbf{r}\rangle\rangle_E = -\sum_m \frac{2(E_m - E_0)|\langle 0|\mathbf{r}|m\rangle|^2}{E^2 - (E_m - E_0)^2} \quad (2-15)$$

que es idéntica a la expresión convencional para la dependencia del tensor de polarizabilidad con la frecuencia (la cual está representada por E). El cálculo del propagador mediante la ecuación (2-14) debe hacerse en forma aproximada, en particular aplicamos la aproximación de HF dependiente del tiempo (TDHF)⁶.

Aproximación RPA (Random Phase Approximation).

Esta aproximación es conocida también como TDHF⁶. Se elige como estado de referencia $|0\rangle$ una función de onda de HF. El manifold de operadores $\{\mathbf{T}^+\}$ se toma como el conjunto de operadores partícula-agujero de excitación y desexcitación (\mathbf{Q}^+ y \mathbf{Q} respectivamente). En esta situación el propagador toma la forma

$$\langle\langle\mathbf{r};\mathbf{r}\rangle\rangle_E = \begin{pmatrix} \langle\mathbf{r}|\mathbf{Q}^+\rangle & \langle\mathbf{r}|\mathbf{Q}\rangle \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} SE + A_{11} & B_{11} \\ B_{11} & -SE + A_{11} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \langle\mathbf{Q}^+|\mathbf{r}\rangle \\ \langle\mathbf{Q}|\mathbf{r}\rangle \end{pmatrix} \quad (2-16)$$

donde es

$$S_{ra,rs} = \delta_{rs} \delta_{a\beta} \cdot (v_a - v_r) \quad (2-17)$$

$$A_{ii} = (Q|H|Q) \text{ y } B_{ii} = (Q|H|Q^*) = (Q^*|H|Q) \quad (2-18)$$

y v_k es el número de ocupación del espín orbital ϕ_k . De este modo el propagador puede calcularse computacionalmente al nivel RPA.

2.2.3. Cálculo del tensor J empleando el propagador de polarización.

Todos los términos del hamiltoniano (2-5), excepto el H_{ib} (DSO), dan contribuciones a **J** al ser tratados en el segundo orden. La expresión de estos términos con el PP es lo que se trata en esta sección.

Relación entre el PP y el tensor J.

Los términos PSO, SD y FC del hamiltoniano (2-5) se consideran como una perturbación de segundo orden de la forma:

$$V = \sum_N \vec{V}_N \cdot \vec{I}_N \quad (2-19)$$

donde
$$\vec{V}_N = \vec{V}_N^{FC} + \vec{V}_N^{SD} + \vec{V}_N^{PSO} \quad (2-20)$$

Dentro del formalismo del PP, la corrección de segundo orden a la energía del sistema electrónico molecular puede escribirse como

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \cdot \text{Re} \langle\langle V; V \rangle\rangle_{E=0} = \text{Re} \left\{ \sum_{N>M} I_{N\alpha} \cdot I_{M\beta} \cdot \langle\langle V_{N\alpha}; V_{M\beta} \rangle\rangle_{E=0} \right\} \quad (2-21)$$

donde α y β se refieren a las diferentes interacciones (PSO, SD o FC).

$$\text{Por lo tanto resulta que } J_{NM, \alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \cdot \text{Re} \{ \langle \langle V_{N\alpha}; V_{M\beta} \rangle \rangle |_{E=0} \} \quad (2-22)$$

Términos que contribuyen al J.

Desarrollando la expresión (2-22) se obtiene (omitimos la notación “Re” y “E=0” para aligerar la notación):

$$J_{NM, \alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \cdot \left[\begin{aligned} &\langle \langle V_{N\alpha}^{FC}; V_{M\beta}^{FC} \rangle \rangle + \langle \langle V_{N\alpha}^{FC}; V_{M\beta}^{PSO} \rangle \rangle + \langle \langle V_{N\alpha}^{FC}; V_{M\beta}^{SD} \rangle \rangle + \\ &\langle \langle V_{N\alpha}^{PSO}; V_{M\beta}^{FC} \rangle \rangle + \langle \langle V_{N\alpha}^{PSO}; V_{M\beta}^{PSO} \rangle \rangle + \langle \langle V_{N\alpha}^{PSO}; V_{M\beta}^{SD} \rangle \rangle + \\ &\langle \langle V_{N\alpha}^{SD}; V_{M\beta}^{FC} \rangle \rangle + \langle \langle V_{N\alpha}^{SD}; V_{M\beta}^{PSO} \rangle \rangle + \langle \langle V_{N\alpha}^{SD}; V_{M\beta}^{SD} \rangle \rangle \end{aligned} \right] \quad (2-23)$$

Los términos cruzados de la interacción PSO con FC y SD son nulos si el $|0\rangle$ es un estado CS, pues relacionan dicho estado sólo con estados excitados singuletes y tripletes respectivamente. De los términos cruzados, sólo el FC/SD (tercer y séptimo términos) da un valor no nulo, caracterizándose por ser anisótropo y de traza nula (no contribuye al Jiso). Los términos restantes son el de Contacto de Fermi (FC), el Paramagnético Spin Orbital (PSO) y el Spin Dipolar (SD), todos de traza no nula (contribuyen a la constante de acoplamiento Jiso) y no simétricos.

Además de estos términos debemos considerar el DSO, que al ser de primer orden no puede calcularse con PP, debiendo determinarse por otros métodos. Dicho término no será tratado en esta tesis por lo que en adelante será obviado.

2.3. EL MÉTODO CLOPPA.

El método CLOPPA consta fundamentalmente de tres etapas :

- a) Cálculo de los OMs empleando un método determinado (INDO, MNDO, AM1 - métodos semiempíricos - o métodos ab-initio con funciones SCF o MCSCF). De esta etapa se obtienen los orbitales canónicos e integrales bielectrónicas.
- b) Localización de los OMs a través del método desarrollado por Engelman¹², que es a su vez una modificación del de Verwoerd¹³. De esta etapa se obtienen los OMLs.
- c) Cálculo del tensor de acoplamiento total entre los distintos núcleos y de las contribuciones de los diferentes mecanismos y "camino de acoplamiento". Para esta última etapa se emplea el método del propagador de polarización y su proyección sobre los OMLs.

En esta sección vemos las dos últimas etapas del método CLOPPA con más detalle (la primera etapa corresponde a la sección anterior), así como las expresiones de los diferentes mecanismos de acoplamiento para este método.

2.3.1. Localización de OMs.

Los OMs calculados (llamados orbitales canónicos) se hallan completamente deslocalizado y abarcan por lo general, gran parte de la molécula. A fin de estudiar efectos locales (entendidos como los representados por los electrones de una cierta región del espacio o que corresponden a ciertas propiedades dinámicas particulares, por ejemplo, los electrones π) una determinada propiedad molecular, se hace necesario trabajar con OMLs. Los OMLs ya han sido empleados con éxito en la interpretación de mecanismos de reacción¹⁴ y propiedades re

cionadas con el enlace químico¹⁵. Existen dos tipos de métodos que obtienen OMLs a partir de OMs canónicos, empleando para ello transformaciones unitarias (que mantienen invariante el determinante de Slater): los métodos que se basan en criterios físicos y los que se basan en criterios químicos. Entre estos últimos existen varios métodos conocidos¹⁶⁻¹⁸, empleándose en nuestro caso el desarrollado por Engelman¹². Los OMs subtienden un espacio determinado que puede dividirse en dos subespacios S y \bar{S} . Los OMs Ψ_L pueden localizarse a través de una transformación unitaria :

$$|\Psi_L\rangle = |\Psi\rangle U$$

donde $|\Psi\rangle$ es una combinación lineal de OA: $|\Psi\rangle = |\phi\rangle C$; siendo C la matriz de coeficientes y $|\phi\rangle$ el vector fila que contiene a los OMs canónicos.

El método de Engelman consiste en buscar los OMLs representados por $|\Psi_L\rangle$ cuya proyección sobre S sea máxima, esto es que si :

$$|\Psi_L\rangle = |\Psi_L^S\rangle + |\Psi_L^{\bar{S}}\rangle, \text{ entonces}$$

$$W|\Psi_L\rangle = |\Psi_L^S\rangle \text{ y } (1-W)|\Psi_L\rangle = |\Psi_L^{\bar{S}}\rangle \quad (2-24)$$

Para determinar la transformación W es necesario definir el proyector T que selecciona s de los n OAs como:

$$T = \begin{bmatrix} 1_s & \\ & 0_{n-s} \end{bmatrix} \quad (2-25)$$

luego de lo cual resulta

$$W = T \cdot P_S \cdot T \quad (2-26)$$

donde P_S es el proyector sobre el espacio S .

Por lo tanto, dado el proyector W , los autovectores cuyos autovalores sean próximos a 1 corresponden al espacio S y forman el conjunto de OMLs buscado.

2.3.2. Cálculo de las contribuciones de segundo orden al tensor J.

Las diferentes contribuciones (de segundo orden) al tensor J se obtienen del desarrollo de la ecuación (2-23) considerando los OMLs^{19,20}. Resultan expresiones generales del tipo :

$$J_{NM} = \sum_{\alpha, \beta, m, n} J_{\alpha, \beta, m, n} \quad (2-27)$$

donde $J_{\alpha, \beta, m, n}$ es la contribución al tensor J debida a los OMLs α, β, m y n (los dos primeros OMs son ocupados y los otros OMs vacantes). A su vez cada elemento se descompone en contribuciones debidas a los mecanismos de FC, SD, PSO y FC/SD. Se desarrollarán a continuación las expresiones de cada contribución. Se verá con más detalle la contribución correspondiente a los términos “cruzado” FC/SD, SD y PSO que contribuyen al parámetro anisotrópico ΔJ . Para más detalles véase ref. 19-22.

Término de Contacto de Fermi (FC).

Desarrollando el primer término de (2-23) con el formalismo del PP en la aproximación RPA se obtiene finalmente como contribución de los OMLs α, β, m y n :

$$J_{\alpha n, \beta l}^{FC} = k^{FC} \cdot U_{\alpha n}^{FC}(N) \cdot \left({}^3A-{}^3B\right)_{\alpha n, \beta l}^{-1} \cdot U_{\beta l}^{FC}(M) \quad (2-28)$$

donde $U_{\beta l}^{FC}(M)$ son los elementos del perturbador y $\left({}^3A-{}^3B\right)_{\alpha n, \beta l}^{-1}$ son los elementos del propagador triplete. Los perturbadores se determinan a partir de la aproximación monocéntrica²¹. k^{FC} es una constante.

Término Spin Dipolar (SD).

Desarrollando el último término de (2-23) con el formalismo del PP en la aproximación RPA se obtiene finalmente como contribución de los OMLs α, β, m y n :

$$J_{\alpha n, \beta l}^{SD, \sigma, \lambda} = k^{SD} \cdot U_{\alpha n}^{SD, \sigma, \lambda}(N) \cdot \left({}^3A-{}^3B\right)_{\alpha n, \beta l}^{-1} \cdot U_{\beta l}^{SD, \sigma, \lambda}(M) \quad (2-29)$$

donde $U_{\beta l}^{SD, \sigma, \lambda}(M)$ son los elementos del perturbador y $\left({}^3A-{}^3B\right)_{\alpha n, \beta l}^{-1}$ son los elementos del propagador triplete. σ y λ representan las coordenadas cartesianas. k^{SD} es una constante. Los perturbadores se determinan a partir de la aproximación monocéntrica²¹ como :

$$U_{\beta l}^{SD, \sigma, \lambda}(N) = \left\langle \beta \left| \frac{3n_{M\sigma} \cdot n_{M\lambda} - \delta_{\sigma\lambda}}{r_M^3} \right| n \right\rangle \Rightarrow \quad (2-30)$$

donde $C_{Z,N}^\beta$ y $C_{Z,N}^n$ son los coeficientes de la LCAO de los OMLs ocupado β y vacante n , correspondientes a los OAs p_z del núcleo N (Hemos considerado como ejemplo particular el caso en que $\sigma = \lambda = Z$). Además se incluyó otra aproximación en (2-30), que consiste en tomar $\langle r_N^{-3} \rangle$ como una cantidad dependiente sólo del átomo.

La matriz triplete del PP se escribe como :

$$(-^3I')_{\alpha n, \beta n}^{-1} = (\epsilon_m - \epsilon_\alpha) \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} - \langle mn | \alpha\beta \rangle - \langle m\alpha | n\beta \rangle \quad (2-31)$$

Término Spin Orbital Paramagnético (PSO).

Desarrollando el quinto término de (2-23) con el formalismo del PP en la aproximación RPA se obtiene finalmente como contribución de los OMLs α, β, m y n :

$$J_{\alpha n, \beta n}^{PSO, \sigma, \lambda} = k^{PSO} U_{\alpha n}^{PSO, \sigma, \lambda}(N) \cdot ({}^1A+{}^1B)_{\alpha n, \beta n}^{-1} \cdot U_{\beta n}^{PSO, \sigma, \lambda}(M) \quad (2-32)$$

donde $U_{\beta n}^{PSO, \sigma}(M)$ son los perturbadores y $({}^1A+{}^1B)_{\alpha n, \beta n}^{-1}$ es el propagador singulete. σ representa una coordenada cartesiana. k^{PSO} es una constante. Los perturbadores se determinan a partir de la aproximación monocéntrica²¹ según :

$$U_{\alpha n}^{PSO, \sigma}(N) = \left\langle \alpha \left| \frac{L_N^\sigma}{i\hbar r_N^3} \right| m \right\rangle \quad (2-33)$$

y la matriz del PP singulete esta dada por :

$$(-^1P)_{\alpha m, \beta n}^{-1} = (\varepsilon_m - \varepsilon_\alpha) \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} - \langle m\beta | n\alpha \rangle + \langle mn | \alpha\beta \rangle \quad (2-34)$$

Término cruzado Contacto de Fermi - Spin Dipolar (FC-SD).

Desarrollando el tercer y séptimo términos de (2-23) con el formalismo del PP en la aproximación RPA se obtiene finalmente como contribución de los OMLs α, β, m y n :

$$J_{\alpha m, \beta n}^{FC\&SD, \sigma, \lambda} = k^{FC\&SD} \cdot \left[U_{\alpha n}^{FC}(N) \cdot \left({}^3A-{}^3B \right)_{\alpha m, \beta n}^{-1} \cdot U_{\beta n}^{SD, \sigma, \lambda}(M) + \right. \\ \left. + U_{\beta n}^{SD, \sigma, \lambda}(N) \cdot \left({}^3A-{}^3B \right)_{\alpha m, \beta n}^{-1} \cdot U_{\alpha n}^{FC}(M) \right] \quad (2-35)$$

donde $U_{\alpha n}^{FC}(N)$ y $U_{\beta n}^{SD, \sigma, \lambda}(M)$ son los elementos del perturbador FC y SD respectivamente.

$\left({}^3A-{}^3B \right)_{\alpha m, \beta n}^{-1}$ es un elemento del propagador triplete determinado por (2-31). Los perturbadores se determinan de la misma forma que se indicó en los términos anteriores²¹; siendo (2-30) la expresión para el perturbador SD, mientras que el de FC toma la forma :

$$U_{\alpha n}^{FC}(N) = \langle \alpha | \delta(r_N) | m \rangle \Rightarrow h_{\alpha n}^{FC}(N) = C_{S, N}^{\alpha} C_{S, N}^m S_N^2(0) \quad (2-36)$$

donde $C_{S, N}^{\alpha}$ y $C_{S, N}^m$ son los coeficientes de la LCAO de los OMS ocupado α y vacante m correspondientes a los OAs centrados en el núcleo N. $S_N^2(0)$ es la densidad electrónica en la posición del propio núcleo N. Para este último factor se hace otra aproximación : se lo considera como parámetro atómico.

REFERENCIAS.

1. M. E. Rouse, "Relativistic Electron Theory", John Wiley & Sons (1961).
2. P. Pyykkö, Chem. Phys. (1977) **22**, 289.
3. S. M. Blinker, Advances in Quantum Chemistry, Vol. 2, 47; Ed. P. O. Löwdin, Academic Press (1965).
4. N. F. Ramsey, Phys. Rev. (1952) **91**, 303.
5. P. Jørgensen y J. Simons, "Second Quantization - Based Methods in Quantum Chemistry", Academic Press, New York (1981).
6. P. Jørgensen, Annu. Rev. Phys. Chem. (1975) **26**, 359.
7. J. Linderberg y Y. Öhrn, "Propagators in Quantum Chemistry", Academic Press, New York (1973).
8. B. T. Pickup y O. Goscinski, Mol. Phys. (1973) **26**, 1013.
9. R. Manne, Chem. Phys. Lett. (1977) **45**, 470.
10. E. Dalgaard, Int. J. Quantum Chem. (1979) **15**, 169.
11. J. Simons, J. Chem. Phys. (1976) **64**, 4541.
12. A. R. Engelman y R. H. Contreras, Int. J. of Quantum Chem. (1983) **23**, 1033.
13. W. S. Verwoerd, Chem. Phys. (1979) **44**, 151.
14. C. Trindle y O. Sinanoglu, J. Am. Chem. Soc. (1969) **91**, 4054.
15. J. P. Daudey, J. P. Malrieu y O. Rojas, en "Localization y delocalization in quantum chemistry". Eds. O. Chalvet, R. Daugel, S. Diner y J. P. Malrieu. Reidel. Dodrech Boston. Pag. 155 (1975).
16. D. Caldwell y H. Eyring, en "Advances in Quantum Chemistry", Vol. 11. Ed. P. O. Löwdin. Academic Press. New York, pp 93-113 (1978).
17. S. F. Boys, Rev. Mod. Phys. (1960) **32**, 300.

18. M. Rajzmann, B. Brenier y K. F. Purcell, *Theor. Chim. Acta* (1987) **72**, 13.
19. M. C. Ruiz de Azua, A. C. Diz, C. G. Giribet, R. H. Contreras y I. D. Rae, *Int. J. Quantum Chem.* (1986) **20S**, 585.
20. G. A. Aucar y R. H. Contreras, *J. Magn. Reson.* (1991) **93**, 413.
21. H. M. Mc Connell, *J. Chem. Phys.* (1956) **24**, 460.
22. J. A. González, G. A. Aucar, R. H. Contreras y Ruiz de Azúa, M. C., *Int. J. Quantum Chem.* (1997) **61**, 823-833.-

CAPITULO 3 : APLICACIONES DEL METODO CLOPPA -AM1* PARA EL ANALISIS DE J_{iso} Y ΔJ EN MOLECULAS.

En este capítulo se tratan en primer lugar, las aproximaciones empleadas en el método CLOPPA-AM1*^{1,2}; en segundo lugar, su aplicación al análisis de la serie de compuestos Me3XY¹ y por último, un estudio comparativo de CLOPPA-X (X=AM1*, MNDO) con aproximaciones TDA³ (Tamm Dancoff Approximation) y RPA⁴ en una serie de compuestos con Hg.

3.1. DETALLES SOBRE EL METODO CLOPPA UTILIZADO.

En esta sección se analizan algunas aproximaciones que, en particular, se hacen en el método CLOPPA-AM1* empleado.

3.1.1. Simplificaciones en el perturbador dipolar.

En la ecuación (2-30) puede agregarse otra simplificación para el acoplamiento $J(X-Y)$ a un enlace. Si el eje z se considera a lo largo del enlace X-Y, el término más importante es el $J_{\alpha m m}$ donde el orbital $|\alpha\rangle$ corresponde al enlace X-Y, y el $|m\rangle$ a su orbital antienlazante. En este caso, la ecuación (2-30) puede escribirse

$$U_{\alpha m}^{SD,Z,Z}(N) = \frac{2}{5} \langle r_N^{-3} \rangle \left(2C_{Z,N}^{\alpha} C_{Z,N}^m - C_{X,N}^{\alpha} C_{X,N}^m - C_{Y,N}^{\alpha} C_{Y,N}^m \right) \cong \frac{4}{5} \langle r_N^{-3} \rangle C_{Z,N}^{\alpha} C_{Z,N}^m \quad (3-1)$$

donde hemos considerado sólo los coeficientes que le corresponden al orbital p_z , puesto que los asociados con p_x y p_y son despreciables.

3.1.2. Parámetros empleados para el Sn y el Pb.

Para las funciones de onda del estado fundamental se ha empleado una versión ligeramente modificada del método AM1⁵, denominada AM1*, en donde los parámetros del Sn se reemplazaron por los correspondientes al método MNDO^{5,6}.

Estos cambios permiten evitar las “cuasi-inestabilidades” tipo no singulete que aparecen en las funciones de onda del estado fundamental AM1 de compuestos que contienen ^{119}Sn ^{7,8}, debido a que la parametrización original⁹ no modifica los términos de repulsión “core-core”, observándose una diferencia notable para el parámetro β ¹⁰.

Un procedimiento similar se ha empleado para los compuestos que contienen Pb. Los cálculos se realizaron con el programa AMPAC¹¹ adecuadamente modificado.

Las estructuras geométricas fueron optimizadas usando la misma aproximación que para los OMs con que se calcularon las constantes de acoplamiento.

3.1.3. Efectos relativistas.

Cuando se hacen cálculos con átomos pesados ($Z \gg 1$), los efectos relativistas deben tenerse en cuenta^{12,13}.

Los efectos relativistas indirectos se hallan incluidos en las funciones de onda AMI del estado fundamental, puesto que este método se parametrizó por comparación con valores experimentales y dichos efectos se toman en cuenta de una forma promediada¹². En la región de valencia los electrones son tratados en forma no relativista, por lo que el PP se calcula en forma no relativista como puede deducirse de las ecuaciones (2-31) y (2-34), donde las integrales bielectrónicas se determinan en forma consistente con la aproximación AMI.

Por otro lado, en las regiones donde tienen lugar las interacciones entre el núcleo y los electrones, hay efectos relativistas directos, los que se consideran en los perturbadores donde se toman valores relativistas de $S_V^2(0)$ y $\langle r^{-3} \rangle$ obtenidos del artículo de Pyykkö y Wiesenfeld¹⁴. Cabe aclarar que este procedimiento es consistente con la aproximación de Pitzer et al^{15,16}.

3.1.4. Significado físico de los perturbadores.

En particular se tratan los perturbadores de FC y SD, que permiten explicar la interacción “cruzada” FC/SD, que es la más importante¹⁷ en la definición de la anisotropía de muchos de los tensores J .

Los perturbadores $U_{nm}^{l\lambda}(N)$, de acuerdo a la expresión (2-36), corresponden al solapamiento de los orbitales α y m en la posición del núcleo N .

Los perturbadores $U_{nm}^{Nl,\alpha,\lambda}(N)$ de la expresión (2-30) pueden visualizarse¹⁸ como elementos de un momento cuadrupolar $Q_{\sigma,\lambda}$ de una “distribución de cargas” determinada por el producto de los orbitales $|\alpha\rangle$ y $|n\rangle$.

3.2. RESULTADOS Y DISCUSION.

En esta sección se discuten los resultados obtenidos para las series de compuestos XH_4 , XMe_4 y Me_3XY ($X = C, Si, Sn$ y Pb ; $Y = F, Cl$)¹.

3.2.1. Tensores de acoplamiento reducidos.

Los tensores de acoplamiento \mathbf{J} son proporcionales a las razones giromagnéticas de los dos núcleos involucrados, que pueden ser positivas o negativas, dependiendo esto último del isótopo en cuestión. Por este motivo, cuando se analizan los tensores de acoplamiento a lo largo de la tabla periódica, para poder comparar los distintos acoplamientos, se emplea el tensor de acoplamiento reducido \mathbf{K} , que se define como :

$$\mathbf{K}(N, M) = 4\pi^2 (\hbar \gamma_N \gamma_M)^{-1} \mathbf{J}(N, M) \quad (3-1)$$

3.2.2. Primeras comparaciones entre valores experimentales y calculados.

Con el fin de mostrar la capacidad para lograr una buena reproducción de los valores experimentales de las constantes de acoplamiento por parte del método CLOPPA-AMI*, se calcularon los acoplamientos $^1K(XC)$ y $^1K(XH)$ para el XH_4 y el $X(Me)_4$ (donde X es un átomo del grupo IV). Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 3-1.

Puede observarse que se reproduce satisfactoriamente la tendencia experimental de los valores, al grado de poder realizarse análisis semicuantitativos.

Tabla 3-1: Constantes de acoplamiento isotrópico $K(XC)$ y $K(XH)$ en Me_4X y XH_4 ($X = C, Si, Sn, Pb$) experimentales y calculadas al nivel RPA AMI ^a.

COMPUESTO	K calculado	K experimental	Referencia
CH ₄	54.3	41.3	19
SiH ₄	205.2	84.8	20a
SnH ₄	579.9	430	20b
PbH ₄	972.1	938	20c
		(en Me ₂ PbI ₂)	
C(CH ₃) ₄	35.03	49	19
Sn(CH ₃) ₄	308.4	300	20c
Pb(CH ₃) ₄	316.7	396	20d

a) Todos los valores de $K(XC)$ y $K(XH)$ están en $10^{19} J^2 J^{-1}$.

En la tabla 3-2 se comparan los valores calculados de la constante de acoplamiento J mediante las aproximaciones MNDO y AMI* con los experimentales para compuestos SnY_4 con $Y = F, Cl$ y Br .

Tabla 3-2: Constantes de acoplamiento isotrópico $K(Sn-Y)$ en SnX_4 ($Y = F, Cl, Br$) experimentales y calculadas con las aproximaciones RPA AMI y MNDO ^a.

Y	K calculada (MNDO)	K calculada (AMI)	K Experimental
F	-702.1	-590.8	-545.6(b)
Cl	-189.4	-206.9	-849.9(c)
Br	-343.0	-845.3	-715.7(c)

a) Todos los valores de $K(Sn-Y)$ están en $10^{19} J^2 J^{-1}$. b) Tomado de la Ref. 21. c) tomado de la Ref. 22.

En todos los casos que se muestran en la tabla 3-2, los cálculos a nivel RPA-AMI* dan los resultados más próximos a los experimentales para el acoplamiento $K(Sn-Y)$, aunque cabe desta-

car que no se reproduce la tendencia experimental para $Y = \text{Cl}$, cuya medición es sumamente difícil y con poca precisión, debido a que ambos isótopos del Cl poseen momento cuadrupolar. Por este motivo se ha preferido este método al RPA-MNDO para el análisis de $K(\text{XY})$ en los compuestos que se tratan en la sección siguiente.

3.2.3. Acoplamientos $^1K(\text{XY})$ en Me_3XY ($X = \text{C, Si, Sn, Pb}$; $Y = \text{F, Cl}$)

En esta sección se estudian los acoplamientos $^1K(\text{XY})$ en compuestos de la serie Me_3XY ($X = \text{C, Si, Sn, Pb}$; $Y = \text{F, Cl}$).

Parte isotrópica : Valores experimentales y calculados. Contribuciones.

En el gráfico 1 y en la tabla 3-3 (en la página siguiente) pueden observarse los valores experimentales y calculados para los acoplamientos $^1J(\text{XY})$ en la serie de compuestos $\text{Me}_3\text{X-Y}$, con $X = \text{C, Si, Sn, Pb}$ e $Y = \text{F, Cl}$.

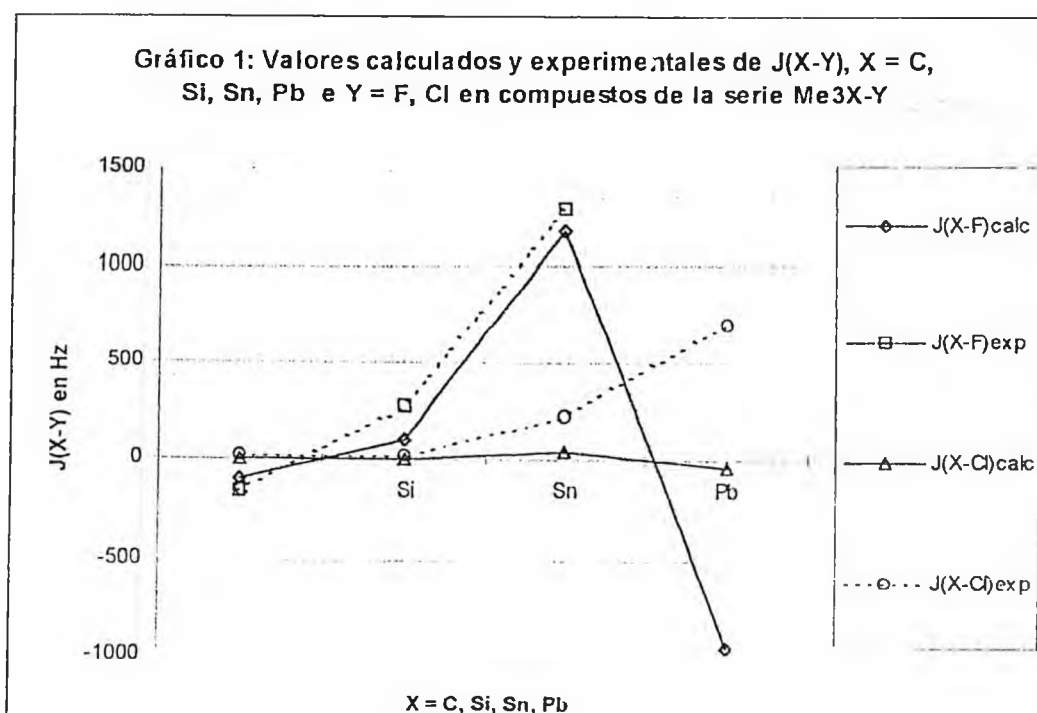


Tabla 3-3 : Valores calculados y experimentales de los acoplamientos $^1J(XY)$ y $^1K(XY)$ en Me_3XY ($X = C, Si, Sn, Pb$; $Y = F, Cl$) ^a

	K(XY)calc	J(XY)calc	J(XY)exp
Y = F			
C	-33,5	-95,2	-160,77 ^(b)
Si	-46,6	104,7	274 ^(c)
Sn	-279,2	1182,2	1300 ^(d)
Pb	-404,4	-947	desconocido
Y = Cl			
C	1,8	0,5	23,3 ^(e)
Si	-24,5	5,7	25 ^(f)
Sn	-89,7	39,6	220 ^(g)
Pb	-138,5	-33,8	705 ^(h)

a) Todos los valores de $^1K(XY)$ están en $10^{19} T^2 J^{-1}$ y los de $J(XY)$ en Hertz. b) Tomado de la ref. 23. c) Tomado de la ref. 24. d) Este valor corresponde a la estructura de un polímero lineal del Me_3SnF de la ref. 25. e) En $CHCl_3$, tomado de la ref. 26. En este compuesto también ha sido reportado un valor de 45 Hz (ref. 27). f) En $SiCl_3H$, tomado de la ref. 28. g) Tomado de la ref. 29. h) En $PbCl_4$, tomado de la ref. 30.

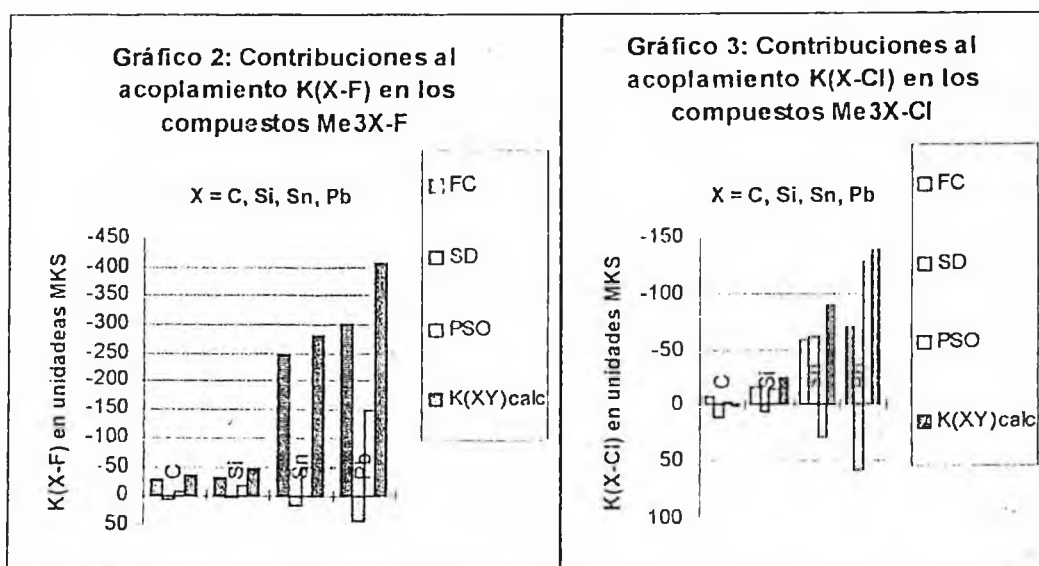
Al comparar los valores calculados con los experimentales deben tenerse en cuenta las siguientes características :

- Algunos valores experimentales corresponden a compuestos diferentes a los estudiados en este trabajo.
- Los cálculos se realizaron empleando geometrías optimizadas que pueden diferir de las reales. Se debe tener en cuenta también que los acoplamientos calculados por RPA-AMI* dependen fuertemente de la geometría empleada.

La tendencia experimental se reproduce satisfactoriamente, mostrándose algunas tendencias definidas, como el decrecimiento algebraico de $^1K(XF)$ y $^1K(XCl)$ cuando se baja a lo largo del

grupo IV, excepto para el acoplamiento J(PbCl) en el Me₃PbCl. Estos resultados nos permiten asegurar que es factible realizar un análisis semicuantitativo mediante el método CLOPPA-AMI*.

A fin de establecer si existe algún mecanismo predominante en estos acoplamientos se calcularon las contribuciones de los términos FC, SD y PSO, obteniéndose los resultados¹ que se muestran en los gráficos 2 y 3.



La tendencia experimental se origina en el término FC. Para X = Pb e Y = Cl, la contribución PSO es una de las más importantes.

Parte anisótropa : Valores experimentales y calculados. Contribuciones.

La tabla 4 muestra los valores calculados de $\Delta^1 K(X-Y)$, $\Delta^1 J(X-Y)$, la anisotropía relativa R definida como

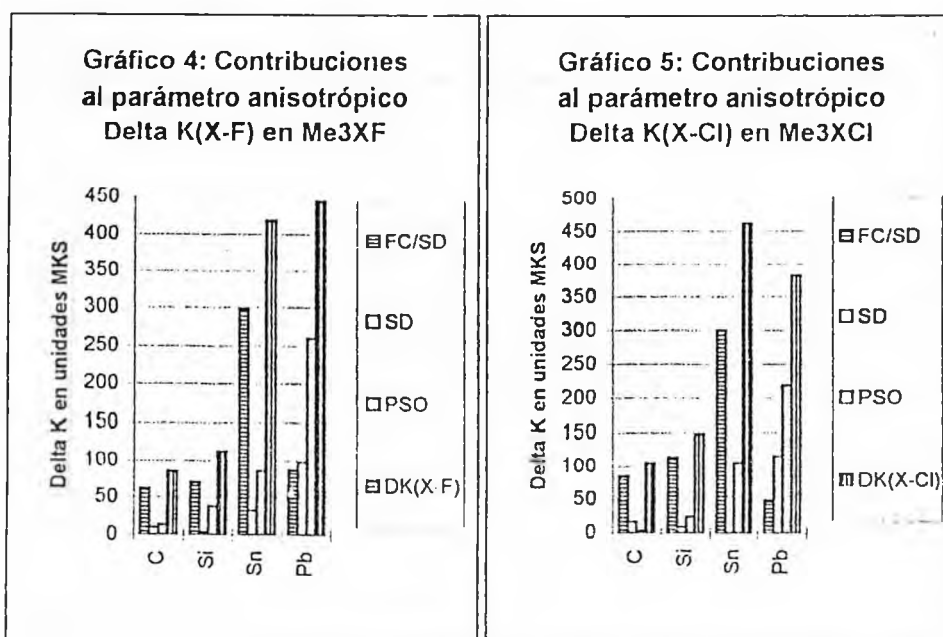
$$R = \frac{\Delta^1 K(X-Y)}{{}^1 K(X-Y)} \quad (3-2)$$

y los datos experimentales de $\Delta^1J(X-Y)$ que se obtuvieron de la bibliografía. En los gráficos 4 y 5 pueden verse las contribuciones al parámetro anisotrópico $\Delta^1K(X-Y)$.

Tabla 3-4 : Valores calculados de $\Delta^1K(X-Y)$, $\Delta^1J(X-Y)$, la anisotropía relativa R y los valores experimentales que existen en la bibliografía ^a.

	$\Delta^1K(X-Y)$	R	$\Delta^1J(X-Y)$	Exp.
X=F				
C	85.1	-2.5	242.0	404.0 ^(b)
Si	113.0	-2.4	-253.9	desconocido
Sn	417.8	-1.5	-1769.6	-4020.0 ^(c)
Pb	444.5	-1.1	1040.7	desconocido
X=Cl				
C	105.6	58.6	31.3	desconocido
Si	148.3	-6.1	-34.7	desconocido
Sn	461.7	-5.2	-203.8	-438.0/-710 ^(d)
Pb	382.7	-2.8	93.4	desconocido

a) Todos los valores de $\Delta^1K(X-Y)$ están en $10^{19} T^2 J^{-1}$ y los de $\Delta^1J(X-Y)$ en Hertz.
 b) Tomado de la ref. 23. c) Tomado de la ref. 25. d) Tomado de la ref. 29.



Es destacable señalar que se predijeron tendencias definidas (debe recordarse que los factores magnetogíricos del Si y del Sn son negativos, mientras que para el C y el Pb son positivos). No se cuenta con los datos experimentales suficientes como para hacer una comparación precisa. Además, los valores experimentales conocidos presentan errores de precisión hasta del orden del 10 por ciento^{25,31}. Sin embargo se puede considerar que existe una concordancia suficiente como para establecer un análisis de las tendencias.

De los gráficos 4 y 5 pueden destacarse dos tendencias importantes :

- i) En todos los casos, excepto para $X = \text{Pb}$, la mayor contribución corresponde al término cruzado FC/SD, como ya se ha establecido en otros acoplamientos¹⁷.
- ii) El parámetro anisotrópico $\Delta^1K(X-Y)$ aumenta su valor a lo largo del grupo IV, nuevamente con excepción del caso en que $X = \text{Pb}$ e $Y = \text{Cl}$.

Puede verse que el origen de la tendencia ii) está en el término cruzado FC/SD. Para $X = \text{I b}$ la contribución PSO es la más importante y este es el único caso de los aquí estudiados en que eso ocurre.

A fin de profundizar en las causas de estas tendencias se llevó a cabo una descomposición CLOPPA tanto para los términos FC como para los cruzados FC/SD correspondientes a $^1K(XY)$ y $\Delta^1K(X-Y)$ respectivamente, empleándose las ecuaciones (2-27), (2-28) y (2-35). Dicha descomposición se trata en las dos próximas secciones .

Análisis CLOPPA del término FC.

Ya se ha realizado un análisis CLOPPA detallado del término FC correspondiente a acoplamientos ${}^1J(XH)$ a lo largo de los elementos del grupo IV para compuestos de las series XH_4 y XH_3^- ³², donde la suma correspondiente a la ecuación (2-27) se halla determinada por pocos términos $J_{\alpha m, \beta n}$. En particular para los compuestos de la serie XH_4 estos términos son:

- i) El término ${}^1J_{\alpha m, \alpha m}$, denominado “diagonal”, donde α es el OML que corresponde al enlace X-H conteniendo los dos núcleos acoplados, y m es el orbital antienlazante (X-H). Este término se denomina “contribución del enlace” (“bond contribution”), ${}^1J_1^b$, y siempre aporta valores positivos al acoplamiento ${}^1K(XH)$.
- ii) El término ${}^1J_{\alpha m, \beta n}$ donde α es el OML correspondiente al enlace que relaciona a los dos núcleos involucrados, m es el orbital antienlazante correspondiente, y β corresponde a un enlace X-H cualquiera, distinto del que involucra a los dos núcleos acoplados. Este término siempre contribuye con valores negativos al acoplamiento ${}^1K(XH)$, y lo representaremos por ${}^1J_1^{nb}$. Se lo denomina “contribución de otro enlace” (“other bond contribution”).

Cuando el átomo X posee un par libre en lugar de un enlace, como en el caso del XH_3^- , aparece otro tipo de término importante además de los dos citados anteriormente:

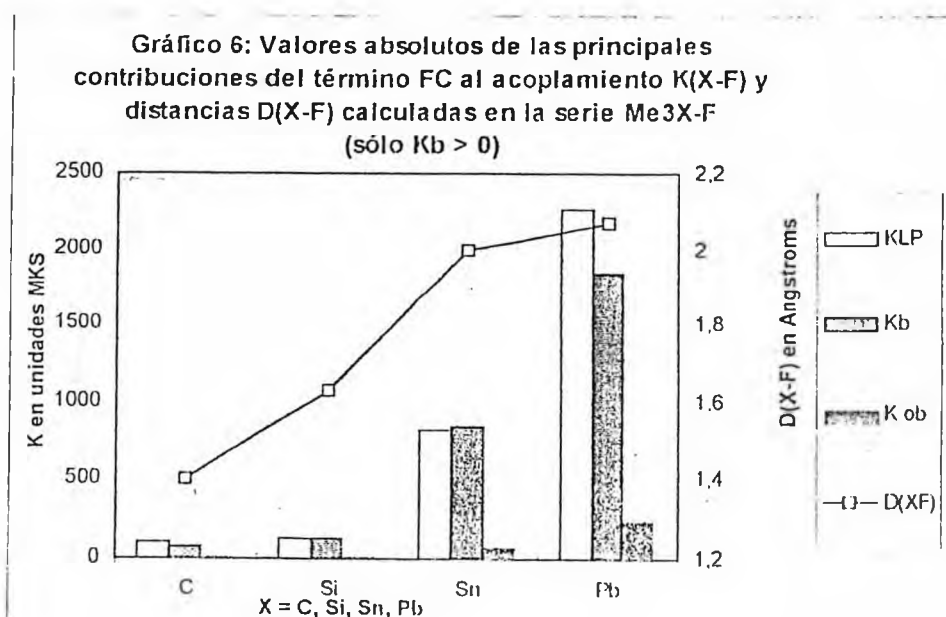
El término ${}^1J_{\alpha m, \beta n}$ donde “ α ” y “ m ” corresponden a los mismos elementos que citamos antes, y “ β ” representa al par libre. Esta contribución se denomina “contribución del par libre”

("lone pair contribution"), ${}^1J_1^{lp}$, y siempre aporta valores negativos al acoplamiento ${}^1K(XH)$. En general $|{}^1J_1^{lp}| \gg |{}^1J_1^{ob}|$ aunque depende fuertemente del carácter "s" del par libre.

Es factible que contribuciones similares a las ya citadas puedan aparecer para los términos FC del acoplamiento ${}^1K(XY)$ en los compuestos Me_3XY que estamos analizando. La diferencia principal en este caso es que el átomo terminal Y posee tres pares libres.

Los elementos del PP asociados a ${}^1K^b$, ${}^1K^{ob}$ y ${}^1K^{lp}$ se representaran por P^b , P^{ob} y P^{lp} respectivamente. Los "perturbadores" correspondientes siempre involucran al orbital antienlazante $(X-Y)^*$, y se los puede identificar sólo por el correspondiente OML ocupado y el centro atómico considerado: U_1^{lp} designa al "perturbador" entre el orbital antienlazante $(X-Y)^*$ y el par libre, en el átomo Y.

Las principales contribuciones ${}^1K^b$, ${}^1K^{ob}$ y ${}^1K^{lp}$ a ${}^1K^{FC}(XF)$ en los compuestos de la serie Me_3X-F se muestran en el gráfico 6, así como también las distancias $D(X-F)$ optimizadas mediante el método AMI:



Es importante recordar que el proceso de localización nos da, para este caso particular, tres pares libres correspondientes al F, dos de ellos con carácter p y el restante con carácter sp. Este último es el que se considera en el término ${}^1K^{1,p}$. En la tabla 3-5 se indica la descomposición de los términos ${}^1K^b$, ${}^1K^{ob}$ y ${}^1K^{1,p}$ en “perturbadores” y el propagador correspondientes.

Tabla 3-5 : Propagador y “perturbadores” correspondientes a los términos ${}^1K^b$, ${}^1K^{ob}$ y ${}^1K^{1,p}$ de ${}^1K(XF)$ en compuestos Me_3X-F (X = C, Si, Sn, Pb) ^a.

X	P^b	$P^{1,p}$	U_F^b	U_X^b	$U_F^{1,p}$
C	-2.475	-0.736	0.496	-0.256	-2.049
Si	-2.103	-0.826	-0.907	0.275	2.106
Sn	-2.872	-1.114	-0.885	1.322	2.226
Pb	-3.63	-1.26	0.5	-3.7	-1.9

a) ${}^1K^b$ es proporcional al producto $P^b \cdot U_F^b \cdot U_X^b$ y ${}^1K^{1,p}$ es proporcional a $P^{1,p} \cdot U_F^{1,p} \cdot U_X^{1,p}$.

Mientras el signo de los elementos diagonales de la matriz del PP es determinado unívocamente como negativo (por ejemplo, $P^b < 0$), el de los elementos no diagonales depende de la transformación unitaria empleada en el proceso de localización.

En el caso que nos ocupa, la transformación unitaria se elige de tal forma que $P^{1,p} < 0$. Como $U_X^{1,p}$ representa el solapamiento del par libre del átomo de flúor y el orbital (X-Y) en el lugar del núcleo acoplado X, resulta muy pequeño y puede despreciarse.

El signo de ${}^1K^{1,p}$ está determinado por el producto de “perturbadores” $U_F^{1,p} \cdot U_X^b$. Como estos perturbadores presentan siempre el mismo signo, el término ${}^1K^{1,p}$ es siempre negativo.

Por otro lado, ${}^1K^b$ es siempre positiva, pues los orbitales $(X-F)$ y $(X-F)^*$ no pueden tener la misma fase en las posiciones de ambos núcleos acoplados.

Por lo tanto las dos contribuciones principales ${}^1K^{lp}$ y ${}^1K^b$ son de signos opuestos y sus magnitudes relativas dependen fuertemente del carácter s tanto del enlace como del par libre. Como ${}^1K^{lp}$ y ${}^1K^{ob}$ son del mismo signo, todos los acoplamientos estudiados en esta sección son negativos (excepto en el SnI4).

El aumento de ${}^1K^{lc}$ cuando X varía desde el C hasta el Sn tiene relación con el valor del parámetro $S_N^2(0)$. Este aumento es una consecuencia directa del comportamiento de los electrones de la capa de valencia en las vecindades de núcleos pesados con número atómico Z: para un tratamiento no relativista, este parámetro aumenta como $Z^{1/2}$. Dentro de una aproximación relativista, este incremento es siempre el más importante, siendo de un orden de magnitud mayor cuando pasamos del $S_C^2(0)$ al $S_{Sn}^2(0)$. Los valores experimentales dan apoyo a estas conclusiones.

Análisis CLOPPA del término FC/SD.

Se obtuvieron contribuciones CLOPPA importantes para ${}^1K_{\pm}^{FC/SD}$ del mismo tipo que las ya encontradas para ${}^1K^{FC}$. Estas son:

- i) La "contribución del enlace" ("bond contribution", ${}^1K_{\pm}^b$).

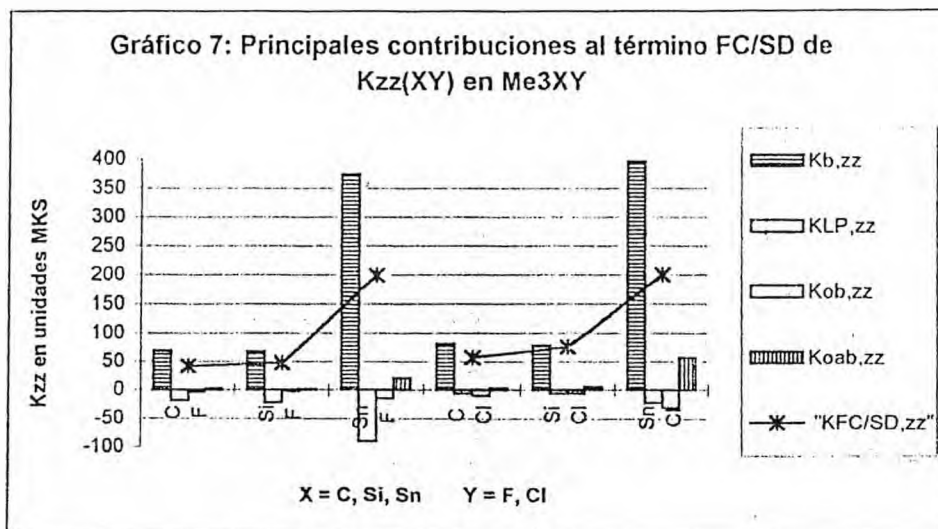
ii) la “contribución de otro enlace” (“other bond contribution”, ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{ob}$).

iii) la “contribución del par libre” (“lone-pair contribution”, ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{LP}$).

iv) la “contribución de otro antienlace” (“other antibond contribution”, ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{oab}$).

No se pone el supraíndice FC/SD a fin de simplificar la notación.

En el gráfico 7 se muestran las contribuciones de los términos citados en el párrafo anterior a la componente K_{zz} , así como también se los compara con el valor total de dicha componente.



Cabe aclarar que para las contribuciones ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{ob}$ y ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{oab}$ se considera la suma de las contribuciones de los tres términos equivalentes.

La descomposición de ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{ob}$ y ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{LP}$ en el propagador y “perturbadores” (ec. 2-35) se indica en la tabla 3-6 y los coeficientes p_r de la LCAO más relevantes en la tabla 3-7.

Tabla 3-6 : Propagadores y "perturbadores" correspondientes a las contribuciones principales ${}^1K_{\pm}^b$ y ${}^1K_{\pm}^{LP}$ al ${}^1K_{\pm}^{FC/SD}$ en Me_3XY (X = C, Si, Sn e Y = F, Cl) ^a

X	Y	P^b	P^{LP}	$U_Y^{b^{FC}}$	$U_X^{b^{SD}}$	$U_X^{b^{FC}}$	$U_Y^{b^{SD}}$	$U_Y^{LP^{FC}}$	$U_Y^{LP^{SD}}$
C	F	-2.48	-0.74	-0.496	-2.60	0.256	-13.10	2.050	-5.26
Si	F	-2.10	-0.83	-0.907	-2.76	0.275	-9.98	2.110	-5.62
Sn	F	-2.87	-1.11	-0.885	-9.41	1.322	-10.00	2.230	-5.61
C	Cl	-4.30	-0.74	-0.079	-2.68	0.228	-12.80	0.855	-2.07
Si	Cl	-3.34	-0.83	-0.127	-2.75	0.319	-11.10	0.876	-2.24
Sn	Cl	-4.03	-1.11	0.102	-9.96	1.343	-11.40	0.910	-2.12

a) ${}^1K_{\pm}^b$ es proporcional a $P^b \cdot (U_X^{b^{FC}} \cdot U_Y^{b^{SD}} + U_Y^{b^{FC}} \cdot U_X^{b^{SD}})$ y ${}^1K_{\pm}^{LP}$ es proporcional a $P^{LP} \cdot (U_X^{b^{FC}} \cdot U_Y^{LP^{SD}} + U_Y^{LP^{FC}} \cdot U_X^{b^{FC}})$, donde el producto de los "perturbadores" con los núcleos intercambiados se desprecia.

Tabla 3-7 : Valores absolutos de los coeficientes C_N^k de la LCAO, correspondientes a los OAs p_z del átomo N del OML k, representando b, el enlace X-Y, b* el antienlace X-Y, y LP el par libre sp_z in $\text{Me}_3\text{X-Y}$ (X = C, Si, Sn e Y = F, Cl)

X - Y	$C_N^{b^*}$	C_X^b	C_X^{LP}	$C_Y^{b^*}$	C_Y^b	C_Y^{LP}
C - F	0.738	0.520	0.010	0.585	0.740	0.298
Si - F	0.837	0.403	0.008	0.422	0.785	0.442
Sn - F	0.841	0.400	0.012	0.436	0.764	0.426
C - Cl	0.727	0.546	0.003	0.631	0.749	0.121
Si - Cl	0.827	0.407	0.006	0.489	0.836	0.169
Sn - Cl	0.805	0.443	0.007	0.548	0.770	0.143

Los signos de los elementos no diagonales del PP se consideran de igual forma que en el análisis isotrópico. Nuevamente los OMs correspondientes al enlace y antienlace X-Y no pueden tener el mismo signo en la posición de ambos núcleos a la vez. Por lo tanto, los "perturbadores"

${}^1U_X^b$ y ${}^1U_Y^b$ presentan signos opuestos cuando corresponden a diferentes mecanismos de interacción, por ejemplo, FC o SD. Como P^b es negativo, entonces ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^b$ es siempre positiva.

Por otro lado, el signo de ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{LP}$ no está determinado directamente. Teniendo en cuenta que los OMLs que representan los pares libres del átomo Y poseen una contribución despreciable de los OAs del átomo X, se concluye que los “perturbadores” del tipo U_X^{LP} tienen una magnitud despreciable comparada con los otros términos en ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{LP}$. Por este motivo dichos términos no aparecen en la tabla 3-6.

Entonces, el signo de ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{LP}$ está determinado por $P^{LP} \cdot (U_X^{b^{FC}} \cdot U_Y^{LP^{SD}} + U_Y^{LP^{FC}} \cdot U_X^{b^{SD}})$ donde el primer término encerrado en el paréntesis es siempre positivo, mientras el segundo es siempre negativo. Los valores relativos de ambos términos dependen del caso considerado: para los acoplamientos aquí estudiados, el primer término es siempre el mayor. Como $P^{LP} < 0$, ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{LP}$ es negativo.

Para todos los acoplamientos de la serie estudiada se verifica que $|{}^1K_{\underline{\underline{z}}}^b| > |{}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{LP}|$ y por lo tanto el signo de ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}$ y el de Δ^1K están determinados por el de ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^b$.

Se observa que la magnitud relativa de ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^{LP}$ comparado con ${}^1K_{\underline{\underline{z}}}^b$ en compuestos con Y = Cl es notablemente menor en los compuestos similares con Y = F. Esta tendencia se origina en un mayor carácter s de los orbitales enlazante y anti-enlazante sobre el núcleo Y, del enlace X-F respecto de los correspondientes al X-Cl. Este hecho concuerda con la regla de Bent al ser el F más electronegativo que el Cl.

Debido a la ocupación total de la segunda capa del Cl y del hecho de que es menos electronegativo que el F, la longitud de enlace X-Cl es siempre mayor que la del X-F.

Los dos hechos citados en los párrafos anteriores se reflejan en los coeficientes de la LCAO que describe los OMLs enlazante y antienlazante correspondientes al enlace X-Y :

El carácter s sobre el núcleo Y de ambos orbitales y es mayor para Y = F que para Y = Cl. Por ejemplo, para X = C, el coeficiente s del enlace X-Y para el núcleo Y es 0.231 si Y = F, y sólo 0.091 si Y = Cl ; los correspondientes orbitales antiligantes tienen como coeficientes s a 0.187 y 0.078 respectivamente.

Los siguientes hechos experimentales son dignos de destacar :

- Mientras en el H_3CF la longitud del enlace C-F es 1.39 Å, en H_3CCl , el enlace C-Cl es de 1.78 Å³³. Sobre esta base, se concluye que la sustitución del átomo Y por uno más electronegativo produce una disminución en el valor absoluto de $\Delta^1 K^{\text{FC/SD}}(\text{XY})$, como se observa en el gráfico 7 (las líneas dan $K_{\text{FC/SD}}^{\text{FC/SD}}$).
- Por otra parte, una disminución en el carácter s sobre el núcleo Y en los orbitales enlazante y antienlazante del enlace X-Y, produce también una menor contribución FC a la constante $^1 K(\text{XY})$.
- Es interesante destacar que el carácter s sobre el núcleo X de los OMLs correspondientes a los enlaces X-F y X-Cl es similar para ambos enlaces.

Las contribuciones “de otros enlaces” (“other bond contribution”), ${}^1K_{\pm}^{ob}$, puede analizarse en términos similares a los empleados para ${}^1K_{\pm}^{lp}$. La principal diferencia está en los diferentes caracteres s y p de los OMLs “other bond contribution” y par libre. Esta observación fue comentada previamente para el término FC³². Mientras que para $Y = F$ se verifica que $|{}^1K_{\pm}^{ob}| \ll |{}^1K_{\pm}^{lp}|$, para $Y = Cl$, ambas contribuciones toman valores similares. En este caso la contribución “other anti-bonding contribution” ${}^1K_{\pm}^{ob}$, que es siempre positiva, comienza a ser importante y tiende a cancelarse cuando se la agrega a ${}^1K_{\pm}^{ob}$.

Es importante señalar que los electrones pertenecientes a los enlaces covalentes asociados al átomo X afectan sólo ligeramente a $\Delta^1K_{\pm}^{FC/SD}(XY)$.

Conclusiones.

El análisis CLOPPA de la parte anisotrópica del tensor de acoplamiento entre espines presentado en esta sección permite profundizar en la comprensión de los diferentes factores que determinan $\Delta^1K(XY)$ en compuestos del tipo Mc_3XY ($X = C, Si, Sn, Pb$; $Y = F, Cl$). Estos términos anisotrópicos, excepto para $X = Pb$, están dominados por el término cruzado FC/SD, lo que también obtuvieron Facelli y Barfield³⁴ para otros acoplamientos $\Delta^1K(XY)$ a través de enlaces saturados.

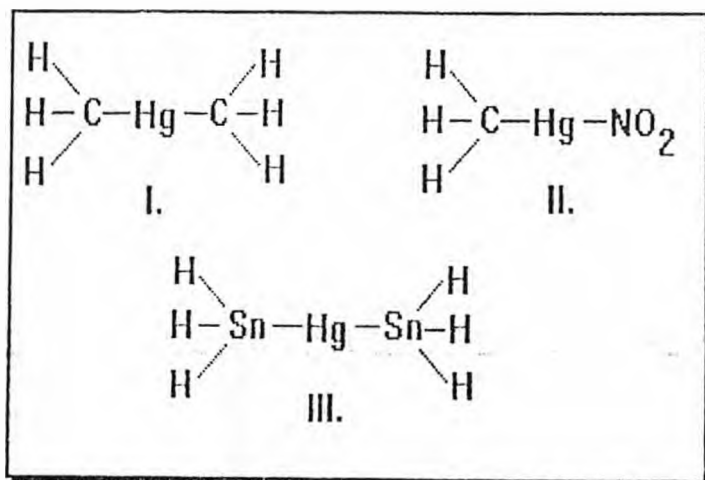
Se presentaron argumentos de validez general que explican el signo y magnitud de los caminos de acoplamiento más importantes. El par libre en el átomo Y produce una contribución negativa que reduce la anisotropía. Por otro lado, los electrones vecinos al núcleo X afectan muy

ligeramente al término FC/SD. La importancia creciente de la contribución PSO a lo largo del grupo IV puede indicar un aumento en la influencia de los pares libres tipo p sobre el núcleo Y.

Es importante recalcar que, dentro de la aproximación monocéntrica, el término PSO sólo conecta OAs tipo p ortogonales.

3.2.4. Acoplamiento $^1J(\text{Hg-X})$ (X = C, Sn) con diferentes aproximaciones.

Se estudiaron los tensores de acoplamiento $^1J(\text{Hg-X})$ (X = C, Sn) de los compuestos que se muestran en la fig. 1.



- Para los compuestos I. y II., se estudió el tensor de acoplamiento $^1J(\text{Hg-C})$.
 - Para el compuesto III., se estudió el tensor de acoplamiento $^1J(\text{Hg-Sn})$.

Resultados

La tabla I nos indica los resultados obtenidos para el $J_{\text{iso}}(\text{Hg-X})$ y el $\Delta J(\text{Hg-X})$ con los diferentes métodos de cálculo, comparados con los valores experimentales correspondientes.

TABLA 1: Valores calculados (contribución de los términos de FC, cruzado FC/SD y valor total) y experimentales de $K(X-Hg)$ y $\Delta K(X-Hg)$ con $X=C, Sn$ para los compuestos indicados en la fig. 1.^(a) Los términos SD y PSO son despreciables .

Compuesto	Método Aplicado	K^{FC}	K_{iso} calculada	K_{iso} exp.	$\Delta K^{FC:SD}$	ΔK calculado	ΔK experimental
CH ₃ -Hg-CH ₃	AM1(*)	5072.2	5071	1290 Hz ¹	2568.4	2573.1	710 Hz ¹
	AM1(**)	1857.8	1856.6		1227.8	1237	
	MNDO(*)	4706.5	4705.2		2140.5	2145.2	
	MNDO(**)	1938.6	1937.5		1084.3	1087.8	
CH ₃ -Hg-NO ₂	AM1(*)	14569.4	14568.6	3150Hz ²	6935.9	6939.7	1080±20Hz
	AM1(**)	2452.2	2452.2	o	1696.4	1698.6	o
	MNDO(*)	7939.2	7937.9	3333Hz ²	4527.6	4532.1	600±90Hz
	MNDO(**)	2345.7	2345.7		1753.6	1754.2	(ref. 2)
Hg(SnH ₃) ₂	AM1(*)	49155.0	49156.2	6057.5Hz ³	12980.6	12980.6	desconocido
	AM1(**)	19996.1	19996.1		5338.4	5341.5	
	MNDO(*)	74451.1	74455.0		10469.0	15703.5	
	MNDO(**)	25209.3	25210.0		3623.9	5435.9	

a) Todos los valores de K y ΔK se dan en $10^{19} T^{-2} J^{-1}$.

(*) PP determinado en la aproximación RPA.

(**) PP determinado en la aproximación TDA.

1) Valor de $K(Hg-C)$ y $\Delta K(Hg-C)$ tomado de la Ref. [35].

2) Valor de $K(Hg-C)$ y $\Delta K(Hg-C)$ correspondiente al compuesto similar CH₃HgNO₃ tomado de la Ref. [36]. Los valores diferentes corresponden a solventes en fase nemática y liotrópica respectivamente.

3) Valor de $K(Hg-Sn)$ y $\Delta K(Hg-Sn)$ correspondiente al compuesto similar ((Me₃SiCH₂)₂Sn)₂Hg tomado de la Ref.[37].

Puede observarse que:

a) Los valores calculados de $K(Hg-X)$ y ΔK reproducen la tendencia experimental.

b) Existe una sobrevaluación de ambas magnitudes para el nivel de aproximación RPA, la que disminuye substancialmente para la aproximación TDA, aunque en el caso del $K(Hg-Sn)$ también el valor calculado está sobrevaluado. Esto indica que existe la posi-

bilidad de una cuasi-inestabilidad, lo cual se analizó para el Me₂Ig (ver más adelante).

c) Respecto a los valores experimentales considerados para el MeI_gNO₂ debemos aclarar que los correspondientes a la solución de fase nemática son los que más se aproximan al valor calculado, lo cual coincide con el hecho de que dicha fase es la más próxima a la fase isotrópica de un líquido.

d) La tendencia tanto de $K(\text{Ilg-X})$ como de $\Delta K(\text{Ilg-X})$ están determinadas por los términos de FC y FC/SD respectivamente, siendo las otras interacciones despreciables.

Con el propósito de determinar la existencia de una cuasi-inestabilidad y basados en el ítem c), se analizaron los perturbadores y el propagador en la aproximación RPA correspondiente al término principal de la interacción FC para el Me₂Ig:

- Para el método AM1 se encontró un autovalor pequeño (0.0868) y un perturbador (15.322), que involucra los OM_s enlazante y antienlazantes Hg-C, lo suficientemente grande como para que exista cuasi-inestabilidad³⁸.
- Para el método MNDO se encontró el mismo perturbador que en el caso anterior, con un valor de 14.229, como causa de una cuasi inestabilidad³⁸.

Conclusiones:

1. Los valores calculados reproducen la tendencia experimental, lo cual permite realizar análisis semicuantitativos.
2. Las contribuciones correspondientes a las interacciones de FC para K y FC/SD para ΔK son las que determinan la tendencia y el valor de los valores calculados. Por lo tanto, el análisis de estas interacciones es suficiente para explicar la tendencia experimental
3. La aproximación TDA da valores más próximos a los experimentales en todos los casos. Para el Me_2Hg , esto se debe principalmente a una incorrecta descripción de los efectos locales de la función de onda en los compuestos estudiados.

REFERENCIAS

1. J. A. González, G. A. Aucar, R. H. Contreras y Ruiz de Azúa, M. C., *Int. J. Quantum Chem.* (1997) **61**, 823-833.-
2. G. A. Aucar, Edith Botek, S. Gomez, E. Sproviero y R. H. Contreras, *J. of Organomet. Chem.* (1996) **524**, 1.
3. J. Geertsen y J. Oddershede, *Chem. Phys.* (1984) **90**,301.
4. P. Jørgensen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* (1975) **26**, 359.
5. J. P. J. Stewart, *J. of Computer-Aided Molecular Desing* (1990) **4**, 1-105.
6. M. S. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107**, 3902.
7. G. E. Scuseria, A. R. Engelman y R. H. Contreras, *Theoret. Chim. Acta* (1982) **61**, 49.
8. G. E. Scuseria y R. H. Contreras, *Theoret. Chim. Acta* (1981) **59**, 437.
9. S. Kirpekar, H. J. A. Jensen y J. Oddershede, *Chem. Phys.* (1994) **188**, 171.

10. M. S. J. Dewar, G. L. Grady y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* (1984) **106**, 6771.
11. M. S. J. Dewar y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, AMPAC, Program Nro. 527 (Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, IN, 1986).
12. P. Pyykkö, *Chem. Rev.* (1988) **88**, 563.
13. P. Pyykkö, *Chem. Phys.* (1977) **22**, 289.
14. P. Pyykkö y L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.* (1981) **43**, 557.
15. Y. S. Lee, W. C. Ermler y K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* (1977) **67**, 5861.
16. K. Balasubramanian y K. S. Pitzer, en "Ab Initio Methods in Quantum Chemistry", Ed. K. P. Lawley, Wiley, New York (1987).
17. R. H. Contreras, y J. C. Facelli, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* (1993) **27**, 255.
18. A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.* (1990) **37**, 663.
19. C. J. Jameson, "Multinuclear NMR", ed. J. Mason, Plenum, New York, Cap. 4 (1987).
20. (a) D. E. J. Arnold, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris y B. J. Kimber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1981) 1349; (b) C. Schumann y H. Dreeskamp, *J. Magn. Reson.* (1970) **3**, 204; (c) W. Mc Farlane, *J. Chem. Soc. (A)* (1967), 328; (d) W. Mc Farlane, *Mol. Phys.* (1967) **13**, 587.
21. W. Mc Farlane y R. J. Wood, *J. Organometall. Chem.* (1972) **40**, C17-C20. Valor experimental correspondiente al R_3SnF .
22. J. W. Akitt, "Multinuclear NMR"; Ed. J. Mason, Plenum Press, Second Edition, Cap. 17 (1989).
23. J. Jokisaari, Y. Hiltunen y J. Luonila, *J. Chem. Phys.* (1986) **85**, 3198.
24. S. G. Frankiss, *J. Phys. Chem.* (1967) **71**, 3418.
25. H. Bai y R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* (1992) **96**, 24.
26. R. E. J. Sears y E. L. Hahn, *J. Chem. Phys.* (1966) **45**, 2753.

27. R. Freeman, R. R. Ernst y W. A. Anderson, *J. Chem. Phys.* (1967) **46**, 1125.
28. A. Briquet, J. C. Duplan y J. Delman, *J. Magn. Reson.* (1981) **42**, 141.
29. D. C. Apperley, H. Bai y R. K. Harris, *Mol. Phys.* (1989) **68**, 1277.
30. R. M. Hawk y R. R. Sharp, *J. Chem. Phys.* (1974) **60**, 1009.
31. J. Luonila y J. Jokisaari, *Prog. NMR Spectrosc.* (1982) **15**, 249.
32. R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. M. Lobayan, *J. Mol. Struct., Theochem* (1993) **284**,249.
33. L. E. Sutton, Ed., "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions". The Chemical Society, London (1958).
34. J. C. Facelli y M. Barfield, *J. Magn. Reson.* (1984) **59**, 468.
35. J. Jokisaari, P. Diehl, *Mol. Phys.* (1979) **37**, 981-983.
36. J. Jokisaari, K. Raisanen, J. Kuonanoja, P. Pyykkö y L. Lajunen, *Mol.Phys.* (1980) **39**, 715-723.
37. Yu K. Grishin, V. A. Roznyatovskii, Yu A. Ustynyvk, M. N. Bochkarev, G. S. Kalinina y G. A. Razuvaev, *Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim.* (1980), 2190.
38. R. M. Lobayan y G. A. Aucar, *J. Mol. Struct., Theochem* (1998) **452**,13.

CAPÍTULO 4 : APLICACIONES DEL METODO CLOPPA-MNDO EN POLÍMEROS.

En este capítulo se trata la aplicación del método CLOPPA-MNDO¹⁻⁴ a polímeros lineales. Se comienza con una breve explicación sobre los métodos empleados para calcular el tensor de acoplamiento indirecto entre espines nucleares J ; luego se prosigue con la determinación de la distancia de enlace entre un átomo de F y otro de Sn en un polímero de Me_3SnF , empleando para ello el parámetro anisotrópico ΔJ ; y finalmente se considera cómo este método ayuda a la determinación de la posible conformación de un polímero de $\text{Bu}_2\text{Sn-F}_2$ a través del cálculo de la constante de acoplamiento isotrópica J_{iso} , así como también puede contribuir a explicar la causa de ciertos valores experimentales (aunque estos sean totalmente contraintuitivos para los experimentalistas).

4.1. MÉTODOS EMPLEADOS PARA EL CÁLCULO.

Nuestro cálculo del acoplamiento indirecto J entre espines nucleares en polímeros utilizado en esta tesis puede dividirse en tres etapas generales :

- a) Optimización de la geometría : Se realizó a través del método MNDO⁵ extendido a polímeros lineales, el cual emplea el método tight binding^{6,7}. Se considera a los polímeros lineales como cristales unidimensionales. Como celda unidad se toman en cuenta las formadas por una, tres y hasta cinco moléculas, dependiendo del caso a estudiar y otros factores técnicos (tiempo de cómputo a emplear, limitaciones propias de los programas, ca-

- pacidad de cálculo, etc.). Esta etapa ha tenido distintas variantes según el problema abordado, las cuales se explican en los ítems correspondientes.
- b) Cálculo de la función de onda: Se partió de la geometría molecular determinada en la etapa anterior. Se calcularon tanto las funciones de onda y las integrales bielectrónicas empleando para ello el método MNDO. Cabe aclarar que todos estos cálculos fueron hechos con métodos moleculares, donde se tomó en algunos casos la molécula aislada y en otros una celda conteniendo hasta tres moléculas como si fuera un solo sistema molecular.
- c) Cálculo del acoplamiento J : Se realizó mediante el método CLOPPA, tomando los valores determinados en la etapa anterior. En particular se calcularon tanto la constante de acoplamiento isotrópico como el parámetro anisotrópico ΔJ .

4.2. APLICACIÓN DE LA ANISOTROPÍA DEL TENSOR J EN LA DETERMINACIÓN DE DISTANCIAS INTERATÓMICAS.

Uno de los problemas más comunes en polímeros fluorados que poseen en su constitución átomos pesados, es la gran dificultad para determinar tanto estructuras y/o conformaciones, como distancias de enlaces, en particular, la del enlace entre el átomo de F y el átomo pesado en cuestión. Esta dificultad se presenta tanto en el estudio por difracción de rayos X⁸⁻¹¹ (XRD = X-Ray Diffraction), donde la difracción intensa en el átomo pesado tiende a “cubrir” detalles importantes del espectro, como en el de RMN^{12,15}, donde es el núcleo del Flúor el que complica el espectro, por causa de un extensivo ensanchamiento dipolar homonuclear ¹⁹F-¹⁹F.

Por otro lado, el resultado experimental que usualmente se obtiene de los espectros de RMN de ¹³C (ec. 1-15), mientras que el parámetro anisotrópico ΔJ (ec. 1-11) surge de manera indirecta

de la ec. 1-15. Para calcular este último hay que conocer la constante de acoplamiento directo R (ec. 1-3), para lo cual es necesario saber el valor de la distancia de enlace en cuestión con gran precisión (por lo menos de centésimas de Å).

Estos dos hechos tienen como consecuencia el que los experimentalistas presenten una curva que da los posibles ΔJ en función de las distancias internucleares de los átomos en cuestión en un rango que depende de los valores determinados experimentalmente y sus errores de medición.

Este fue el caso del SnFMe_3 donde mediciones realizadas por difracción de rayos X sugieren una estructura de "cadena" de átomos de F y Sn alternados, pero arrojan valores ambiguos de la distancia Sn-F (las distancias obtenidas son de 2,15 Å⁸ y 2,45 Å⁹). Basados en los datos obtenidos experimentalmente por Harris y Bai¹⁴ de espectros de RMN y el cálculo teórico del ΔJ se determinó el valor más probable de la distancia Sn-F para el SnFMe_3 ¹⁵.

4.2.1. Resultados

La geometría molecular de un polímero unidimensional es función del número de moléculas incluidas en la celda unidad cuando se utiliza el esquema MNDO para sólidos unidimensionales del paquete de programas MOPAC¹⁶. Para determinar la distancia del enlace Sn-F más probable se emplearon dos procedimientos :

1) Como primera aproximación se consideró una celda unidad monomolecular. Para distintos valores fijos de la distancia $r(\text{Sn-F})$ se optimizó el resto de los parámetros geométricos y se calculó el valor $J(\text{Sn-F})$ y los parámetros R (Ec. 1-3), ΔJ (Ec. 1-11) y D' (Ec. 1-15).

La tabla 1 muestra los diferentes valores de $r(\text{Sn-F})$, ΔJ , R y D' correspondientes.

Tabla 1: Valores de las distancias $r(\text{Sn-F})$ y los calculados correspondientes para $\Delta J(\text{Sn-F})$, R y D' en el polímero del $\text{Me}_3\text{SnF}^{(1)}$.

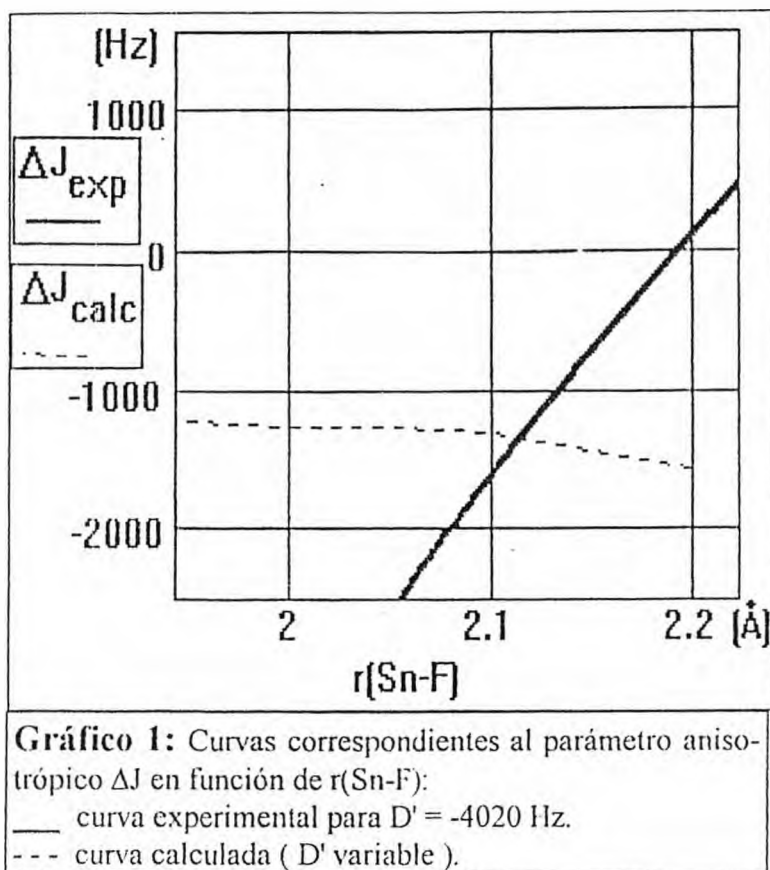
$r(\text{Sn-F})$	$\Delta J(\text{Sn-F})$	R(Sn-F)	D'(Sn-F)
1.950	-1231.0	-5712.0	-5301.6
2.000	-1282.2	-5294.2	-4866.8
2.050	-1283.5	-4916.2	-4488.0
2.100	-1325.0	-4573.3	-4131.7
2.110	-1350.7	-4508.6	-4058.4
2.115	-1356.4	-4476.7	-4024.6
2.120	-1362.0	-4445.1	-3991.1
2.200	-1576.8	-3977.6	-3452.0

) Las unidades son dadas en Å para la distancia $r(\text{Sn-F})$ y en Hz para las demás magnitudes.

Puede observarse que ΔJ , en valor absoluto, aumenta con la distancia $r(\text{Sn-F})$, en oposición a la variación manifestada por R y D'.

En el gráfico 1 se muestran dos curvas:

- La correspondiente a D' = -4020 Hz, valor y curva obtenida experimentalmente por H. Bai y R.K. Harris¹⁴.
- La que está relacionada con la tabla 1, dada por los resultados obtenidos con el método CLOPPA-MNDO.



La intersección de ambas curvas determina los valores más probables para el parámetro ΔJ y la distancia $r(\text{Sn-F})$; esto es:

$$r(\text{Sn-F}) = 2.115 \text{ \AA}$$

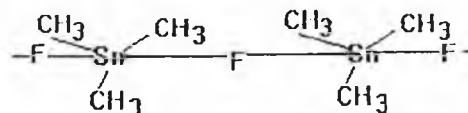
$$\Delta J = -1356.4 \text{ Hz}$$

Considerando el hecho de que el valor experimental de D' tiene un error de ± 350 Hz, se puede inferir que la distancia $r(\text{Sn-F})$ se encontrará, en una primera aproximación, entre 2.05 y 2.20 \AA , lo cual indicaría que la medición que dio un valor de 2.15 \AA sería la más acertada.

2) En una segunda aproximación se tomó una celda en la cual se varió el número de moléculas (de una hasta cinco), optimizándose la geometría completa. Luego se calcularon los parámetros ya

citados, tomando la geometría de la segunda molécula de cada celda. Los resultados obtenidos para los parámetros geométricos principales pueden observarse en la tabla 2.

Tabla 2: Valores de los parámetros geométricos principales para el polímero del Me_3SnF según el número de moléculas por celda⁽¹⁾. En la segunda fila (desde la segunda a la última columna) se indica a qué molécula de la celda corresponden dichos parámetros.



celda	1	2	3	4	5
	molécula	moléculas	moléculas	moléculas	moléculas
distancia o ángulo	molécula única	2da. molécula	2da. molécula	2da. molécula	2da. molécula
Sn-F	1.918	2.018	2.067	2.077	2.077
Sn-C(*)	2.074	2.091	2.087	2.086	2.087
C-Sn-F	103.517	87.936	89.088	89.377	89.363
C-Sn-F	103.517	92.093	90.895	90.693	90.635
C-Sn-F	103.517	92.088	90.929	90.650	90.622
C-H(*)	1.102	1.102	1.103	1.103	1.103
Sn-C-H(*)	110.169	110.023	111.779	111.472	111.430
Sn-C-H(*)	109.729	110.813	109.671	109.916	109.724
Sn-C-H(*)	109.692	111.010	109.700	109.668	109.782
Tv (#)	8.083	10.360	12.408	16.619	20.766

(1) Las distancias se dan en Å y los ángulos en grados sexagesimales.

(*) Valor para enlaces y ángulos simétricos.

(#) Módulo del vector de traslación de la celda.

Se observa que al aumentar el número de moléculas por celda, las distancias y los ángulos de enlace tienden a un valor aproximadamente constante, destacándose los ángulos C-Sn-F que ubican a los grupos metilos en posición ecuatorial, coincidiendo con lo hallado experimentalmente por H. Bai y Harris¹⁴. La distancia Sn-F aumenta 0.15 Å al pasar de la celda monomolecular a la pentamolecular. Este hecho se origina probablemente en la conectividad del átomo de Sn central que en el primer caso es de 4 y en el segundo es de 5; aunque influye también el

efecto de la electronegatividad que se ejerce sobre el átomo de Sn por dos átomos de F en posiciones opuestas. Este último efecto se pone en evidencia al observar que las distancias Sn-C prácticamente no se alteran.

La tabla 3 muestra los valores de $r(\text{Sn-F})$, ΔJ , R y D' , para la segunda molécula correspondiente a la celda pentamolecular, tomada como la más próxima a la verdadera pues la precisión del método aumenta con la longitud de la celda¹⁶.

Tabla 3: Valores de $r(\text{Sn-F})$, ΔJ , R y D' , para la segunda molécula correspondiente a la celda pentamolecular⁽¹⁾

$r(\text{Sn-F})$	ΔJ	R	D'
2.0766	-1328.4	-4729.7	-4286.9

(1) Las unidades son dadas en Å para la distancia $r(\text{Sn-F})$ y en Hz para las demás magnitudes

El valor calculado de D' (-4286.9 Hz) se ubica dentro del intervalo experimental (-4020±350 Hz)⁷, resultando los valores:

$$r(\text{Sn-F}) = 2.077 \text{ \AA} \text{ y } \Delta J = -1328.4 \text{ Hz}$$

4.2.2. Conclusiones.

Del presente trabajo se puede concluir que:

- 1- Los cálculos realizados para $r(\text{Sn-F})$ y ΔJ con las dos aproximaciones utilizadas en este trabajo indican que la medición $r(\text{Sn-F}) = 2.15 \text{ \AA}$ estaría más próxima a la distancia verdadera⁸.
- 2- El método CLOPPA-MNDO aplicado a polímeros en situaciones similares a la del F-SnMe_3 , podría ser una valiosa ayuda para la determinación de distancias interatómicas.
- 3- La reproducción del valor experimental $D^*(\text{Sn-F})$ para el Me_3SnF empleando el método CLOPPA-MNDO para una celda de cinco moléculas (2da. aproximación) es satisfactoria; su resultado se halla dentro del intervalo experimental. Este hecho sugiere la factibilidad de aplicar este método para cálculos de ΔJ , D^* , R y distancias r en otros polímeros lineales en forma similar.

4.3. ACOPLAMIENTOS $^1J(\text{Sn-F})$ EN $n\text{Me}_2\text{Sn-F}_2$.

La estructura del polímero $n\text{Bu}_2\text{Sn-F}_2$ fue estudiada a partir de IR y RMN¹⁷ hace más de 35 años, concluyéndose que tenía una conformación similar a la del Me_2SnF_2 . Los Dres. R. K. Harris y J. C. Cherryman de la Universidad de Durham, Inglaterra, realizaron una revisión de estos resultados empleando las ventajas de la RMN multinuclear en sólidos^{18,19}.

Inicialmente plantearon la hipótesis de que dicha estructura sería similar a la del Me_3SnF ¹⁵, esto es :

- Una cadena $\text{F} \dots \text{Sn} \dots \text{F} \dots \text{Sn} \dots \text{F}$ con estaños pentacoordinados (De acuerdo a medidas del parámetro anisotrópico del apantallamiento magnético ($SA = \text{shielding anisotropy}$), la coordinación del Sn debía ser por lo menos de cinco^{18,20}).
- Los metilos y el flúor restante quedan en posición próxima a la ecuatorial.

Para esta estructura se emplea la siguiente nomenclatura :

- Se representa al F de la cadena por Fb (Flúor bridging).
- El F en posición aproximadamente ecuatorial se representa por Ft (Flúor transversal).

La hipótesis citada los llevaba a esperar que la constante de acoplamiento isotrópica entre el Ft y el estaño (el cual produce un doblete) fuera mayor que la del Fb y dicho estaño (el cual da lugar a un triplete). Dicha estructura puede verse en la figura 1, donde los grupos butilos se reemplazaron por esferas a fin de simplificar la figura.

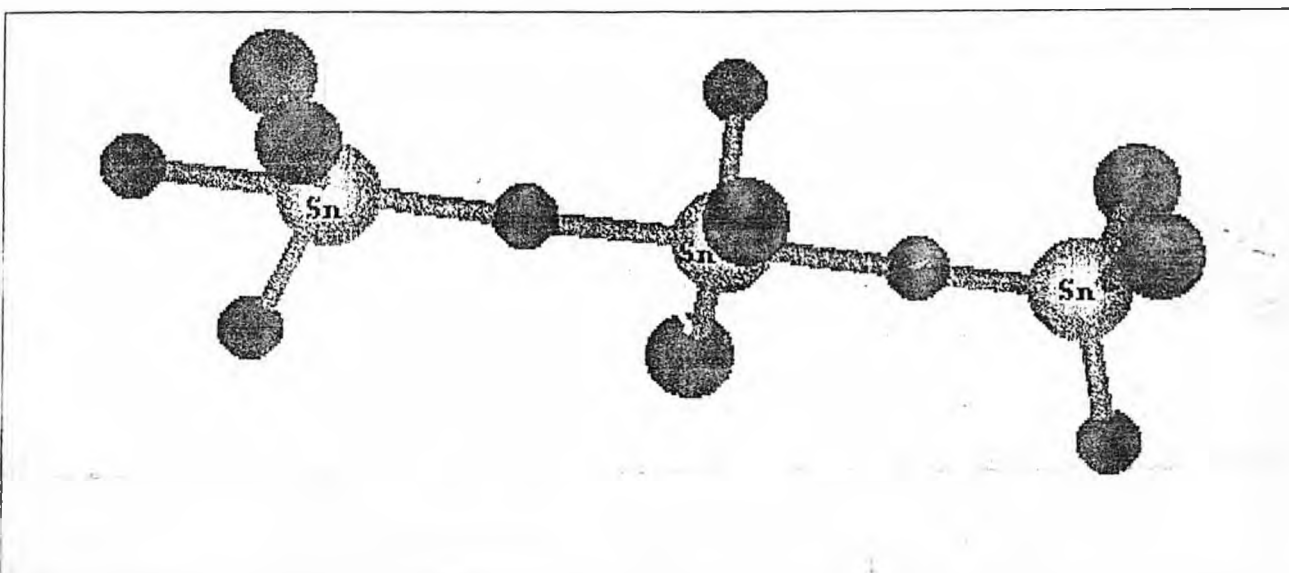


Figura1 : Estructura del nF_2SnBu_2 como polímero lineal, donde se coloca una esfera "Bu" en lugar de butilos a fin de simplificar la figura. Los Sn (bolas mas grandes) forman una cadena con los F (bolas amarillas), quedando los carbonos de los butilos (bolas azules) y los F transversales en posición cercana a la ecuatorial.

Sin embargo, los resultados experimentales de los acoplamientos medidos dieron valores con tendencia opuesta a lo esperado ($J(Fb-Sn) > J(Ft-Sn)$)¹⁸. Dichos resultados llevaron a pensar que la estructura del nBu_2Sn-F_2 no podía ser la considerada inicialmente y se buscaron otras posibles, como

por ejemplo la del SnF_4 o la del $\text{Me}_2\text{Sn-F}_2$ que se tomó de estudios cristalográficos realizados para este compuesto y otros similares^{21,22}. La estructura del SnF_4 puede verse en la figura 2.

La estructura supuesta en este segundo caso tenía grupos butilos por arriba y por debajo del plano central (constituido por los F y Sn que forman cadenas, las que a su vez dan lugar a una “malla” de F y Sn) en lugar de los F que se hallan perpendiculares a dicho plano, como puede verse en la figura 2.

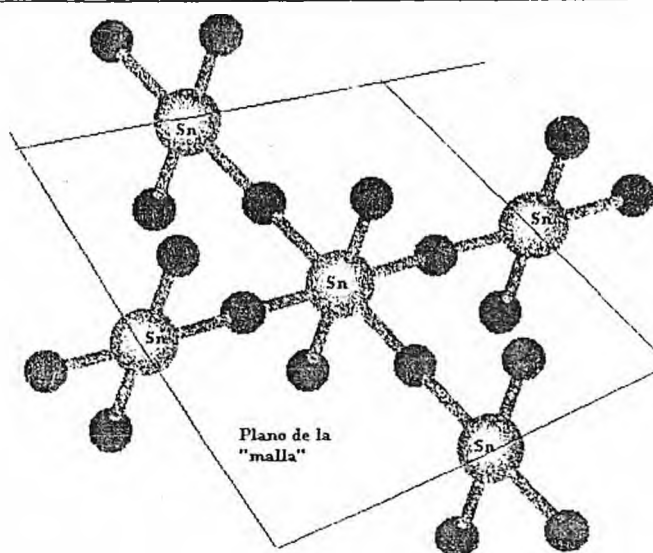


Figura 2 : Estructura del $n \text{SnF}_4$. Los Sn tienen coordinación igual a seis, formando una “malla” de Sn y F, con F por arriba y por debajo del plano de la misma. En las esquinas del cuadrado dibujado (en el caso del $\text{Bu}_2\text{Sn-F}_2$ en lugar de un cuadrado corresponde un rectángulo) deberían ir otros Sn con sus respectivos F, los cuales fueron obviados para simplificar la figura.

A fin de determinar la estructura más posible para el $\text{Bu}_2\text{Sn-F}_2$ se procedió al cálculo de las constantes de acoplamiento entre el núcleo de Sn y los F_b y F_t respectivamente, tomando modelos moleculares que exijan menos tiempo y capacidad de cálculo, pero que den resultados razonablemente confiables.

El primer modelo (modelo A) que se consideró se basó en el procedimiento ya citado en la sección anterior, pero para este caso en particular se hicieron las siguientes aproximaciones :

- Se consideró grupos metilos (CH_3) en lugar de butilos ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$). Esta aproximación se basó en el hecho de que dicha sustitución no modifica substancialmente los valores de las constantes de acoplamiento calculadas, lo que se verifica también experimentalmente : Por ejemplo, para el caso de la constante de acoplamiento $J(\text{Sn-F})$ en el $\text{Me}_3\text{Sn-F}$ y en el $\text{Bu}_3\text{Sn-F}$ los valores son 1182 y 1310 Hz respectivamente^{12,23,19,14} .-
- Como antes se optimizó la geometría empleando el método MNDO extendido a sólidos, considerando como celda unidad la formada por tres moléculas de $\text{Me}_2\text{Sn-F}$. Luego se calcularon los acoplamientos entre el Sn y los F transversal y bridging para una molécula, tomando la geometría de la molécula central.

Los resultados de este modelo dieron una tendencia inversa a la hallada experimentalmente, es decir, la tendencia que los experimentalistas pensaban debería dar (véase tabla I en discusión de datos y resultados).

A fin de considerar la influencia de los primeros vecinos en una primera aproximación sin mayores costos computacionales, se decidió agregar una molécula de $\text{H}_2\text{Sn-F}_2$ a cada lado de la molécula inicial, tomando este sistema como celda unitaria para la optimización. Este fue el segundo modelo considerado (modelo B). El esquema de dicho sistema puede verse en la figura 3.

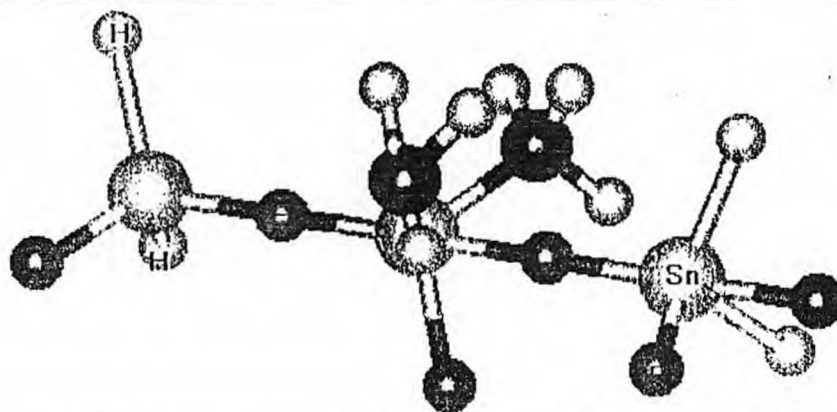


Fig. 3 : Modelo donde la celda unitaria esta formada por el sistema $2I_2SnF_2 - Me_2SnF_2$.

En este segundo modelo se variaron algunos parámetros geométricos, como ser la distancia Sn - Fb, ángulos C-Sn-C, etc. tomando valores experimentales de compuestos similares y optimizados con el método MNDO (véase la tabla I en discusión de datos y resultados).

Finalmente, como tercer modelo (modelo C) se tomó como celda unidad para la optimización de la geometría, el sistema formado por tres moléculas de Me_2Sn-F_2 , considerándose todo el sistema para el cálculo de las constantes de acoplamiento $J(Sn-Fb)$ y $J(Sn-Ft)$ (ver fig. 4).

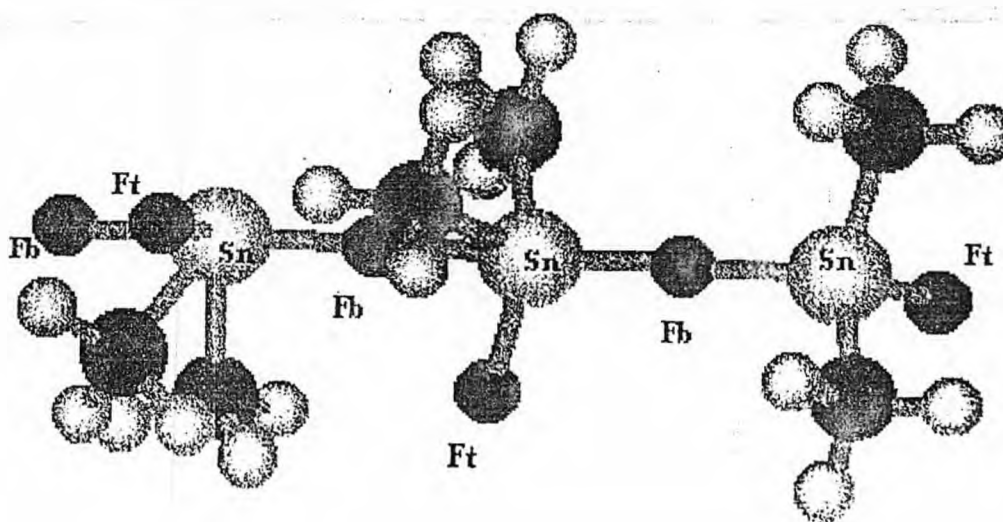


Fig. 4 : Sistema modelo formado por tres moléculas de Me_2Sn-F_2 .

En este tercer modelo se realizaron cálculos similares a los del segundo modelo (véase la tabla 2 en discusión de datos y resultados). En ambos casos se analizaron las conformaciones *cis* y *trans* de los F como conformaciones iniciales, obteniéndose la configuración resultante por optimización de la geometría.

4.3.1. Discusión de datos y resultados.

La tabla 1 (véase página siguiente) nos indica los resultados obtenidos para el J(Sn-Fb) y el J(Sn-Ft) con diferentes optimizaciones geométricas del sistema correspondiente al modelo B, comparados con los valores experimentales correspondientes.

Los valores de ambos acoplamientos para este caso han sido calculados haciéndose las siguientes variaciones :

- Inicialmente la geometría fue calculada considerando el sistema $\text{Me}_2\text{SnF}_2\text{-}2\text{H}_2\text{SnF}_2$ como celda unitaria de un polímero (corresponde a los puntos indicados como polímero lineal en la fig.5).
- Luego se consideró el sistema $\text{Me}_2\text{SnF}_2\text{-}2\text{H}_2\text{SnF}_2$ como un sistema molecular aislado, donde se variaron tanto la distancia Sn-Fb (para la configuración inicial *trans*), como la distancia Sn-Ft y ángulos entre enlaces (para ambas configuraciones, *cis* y *trans*). Como distancias y ángulos experimentales se tomaron los correspondientes al polímero lineal $\text{Me}_2\text{Sn-F}_2$ de la ref. 21.

Puede observarse que:

TABLA 1: Valores calculados de $J(\text{Sn-Fb})=J_b$ y $J(\text{Sn-Ft})=J_t$ para los sistemas indicados en la fig. 1. Se indican las diferentes optimizaciones: Completa (sólo se deja la cadena Sn-Fb en línea recta), con ángulos y/o la distancia Sn-Fb fija en diferentes valores, tanto para posiciones CIS como TRANS de los Ft. ^(a)

	J_b	J_t	J_b/J_t	$r(\text{Sn-Fb})$
Valor experimental(#)	2539	1514	1.6770	no conoc.
F2SnMe2 (Celda de un átomo)	714	1484	0.4811	2.06
F2SnMe2-2F2SnH2 - CIS (*)	1627	1177	1.3823	1.97
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (*)	1797	1153	1.5585	2.04
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (**)	1573	888	1.7713	2.12
F2SnMe2-2F2SnH2 - CIS (**)	2317	516	4.4903	2.12
F2SnMe2-2F2SnH2 -TRANS (&)	1809	1072	1.6875	2.06
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	1433	1236	1.1593	2.12
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	2639	960	2.7489	1.90
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	2310	1025	2.2536	1.95
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	2019	1089	1.8539	2.00
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	1749	1149	1.5221	2.05
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	1510	1208	1.2500	2.10
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	1420	1230	1.1544	2.12
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	1295	1262	1.0261	2.15
F2SnMe2-2F2SnH2 - TRANS (##)	1107	1314	0.8424	2.20

a) Todos los valores de J se dan en Hertz. (#) Corresponden al n Bu2SnF2 (Ref. 18). (*) Optimización completa. (**) Optimización con enlace Sn-Fb y ángulos fijos (geometría del F2SnMe2- Ref. 21). (&) Optimización con ángulos fijos. (##) Optimización con enlace Sn-Fb fijo.

a) Los valores calculados de $J(\text{Sn-F})$ no reproducen la tendencia experimental (valor del acoplamiento $J(\text{Sn-Fb})$ respecto del $J(\text{Sn-Ft})$) cuando se considera la molécula aislada sin sus primeras vecinas (sistema A), lo cual no ocurre en el sistema Me_2SnF_2 -2F2SnH2 (sistema B).

- b) Para las optimizaciones completas del sistema B dan valores muy semejantes para el $J(\text{Sn-Ft})$ con una diferencia de 170 Hz en el $J(\text{Sn-Fb})$, donde el sistema TRANS es el que más aproxima sus valores a los experimentales.
- c) Para ángulos y/o distancia Sn-Fb fijas también puede verse que la conformación TRANS es la que más se aproxima tanto a la relación, como a los valores experimentales.
- d) Si se hace variar la distancia Sn-Fb puede verse que la distancia que da la relación más próxima a la experimental es para $d(\text{Sn-Fb})=2.05 \text{ \AA}$. (en todos los casos se ha considerado la conformación TRANS).

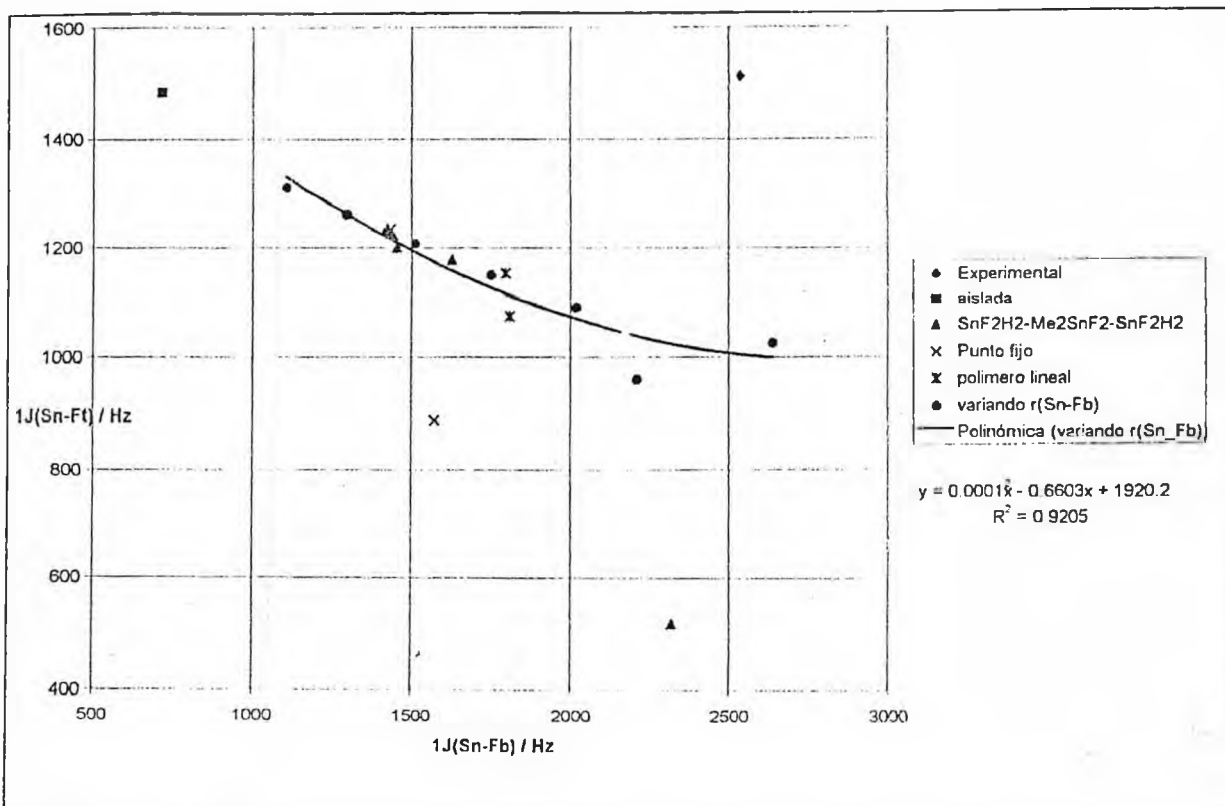
La relación más próxima a la experimental está dada por el sistema B en posición TRANS, ángulos fijos y distancia optimizada en 2.06 Angstroms.

Los datos de la tabla 1 (véase pagina siguiente) pueden colocarse como se muestra en la fig 5. En este gráfico se ubican en el eje de las abcisas los valores del $J(\text{Sn-Fb})$, mientras que en el eje de ordenadas se colocan los del $J(\text{Sn-Ft})$.

Del gráfico puede verse que :

- a) Los resultados tratando al sistema como un polímero lineal o como un sistema aislado son similares.

- b) Los valores del acoplamiento escalar son sensibles a los cambios en la distancia de enlace Sn-Fb, pero se mantienen prácticamente invariantes frente a la variación de la distancia de enlace Sn-Ft (no figuran en la tabla 3).



- c) Considerando la distancia Sn-Fb y ángulos similares a los de la estructura obtenida por XRD para el Me_2SnF_2 (véase ref. 21), se obtienen valores del acoplamiento bastante alejados de los de la línea que corresponde a la variación del acoplamiento $J(\text{Sn-Fb})$ con la distancia Sn-Fb. Este punto es el que se denomina “punto fijo” en el gráfico.

En la tabla 2 (véase página siguiente) se muestran los resultados para el sistema formado por tres moléculas de F_2SnMe_2 .

TABLA 2: Valores calculados de $J(\text{Sn-Fb})=J_b$ y $J(\text{Sn-Ft})=J_t$ para el sistema formado por tres moléculas de F_2SnMe_2 . Se indican las diferentes optimizaciones: Completa (sólo se deja la cadena Sn-Fb en línea recta) y con la distancia Sn-Fb fija en diferentes valores, tanto para posiciones CIS como TRANS de los Ft. ^(a)

	J_b	J_t	J_b/J_t	$d(\text{Sn-F})$
Valor experimental(#)	2539.0	1514.0	1.6770	no conoc.
Op.comp.*	1845.3	1143.8	1.6133	
Op.comp.**	1755.7	1216.1	1.4437	
Op. D(Sn-Fb) fija *	1215.7	1270.8	0.9566	2.20
Op. D(Sn-Fb) fija *	1415.7	1231.7	1.1493	2.15
Op. D(Sn-Fb) fija *	1543.4	1207.4	1.2782	2.12
Op. D(Sn-Fb) fija *	1647.0	1177.6	1.3986	2.10
Op. D(Sn-Fb) fija *	1899.3	1128.9	1.6824	2.05
Op. D(Sn-Fb) fija **	1204.3	1300	0.9263	2.20
Op. D(Sn-Fb) fija **	1900.8	1165.1	1.6314	2.05
Op. D(Sn-Fb) fija **	2179.9	1112.9	1.9587	2.00

a) Todos los valores de J se dan en Hertz. (#) Corresponden al $n\text{Bu}_2\text{SnF}_2$ (Ref. 14).

*) Posición inicial CIS. (**) Posición inicial en TRANS.

Aunque los valores obtenidos se aproximan más a los experimentales que los mostrados en la tabla 1, las tendencias cualitativas son las mismas y los valores de la distancia Sn-Fb para los casos más acordes con los valores experimentales son los mismos que los indicados en la tabla 1.

3.2. Conclusiones.

Los valores calculados reproducen la tendencia experimental, sólo cuando se consideran los primeros vecinos dentro de la misma celda y en el cálculo de la J_{iso} . Esto indica que la in-

fluencia de los primeros vecinos es muy importante en polímeros, aún para una propiedad local como el acoplamiento indirecto entre espines.

2. Por otro lado, el hecho de que las diferencias no sean tan grandes entre los cálculos realizados con las estructuras optimizadas para polímero lineal y para sistema molecular aislado (menores del 10%), indica que la influencia de principal proviene en su mayor parte de los primeros vecinos, lo cual muestra que el acoplamiento escalar continúa siendo una propiedad local, aunque sobre un sistema mayor.
3. Para el caso en que se consideran parámetros geométricos del $\text{Me}_2\text{Sn-F}_2$ el resultado obtenido se aleja bastante de los valores experimentales (en el orden del 40%), lo señala que esa estructura es menos probable.
4. Los resultados citados en los puntos anteriores han servido para que, con la ayuda de nuestros cálculos sobre la hipótesis de que el nBu_2SnF_2 es un polímero lineal, el Dr Harris y colaboradores¹⁸ realizaran experiencias que luego confirmaron esa conformación. Esto nos alienta a continuar realizando cálculos en esta línea con el propósito de dar apoyo al laboratorio.
5. De los valores obtenidos se puede deducir que además de ser un polímero lineal, la conformación más probable de los Ft se aproximaría más a la conformación TRANS que a la CIS.
6. Las distancias Sn-Fb determinadas por optimización completa y los acoplamientos en función de la distancia muestran que la distancia Sn-Fb debe tener un valor aproximado a los 2.06 Angstroms.

REFERENCIAS :

1. A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.* (1990) **37**, 663.
2. G. A. Aucar y R. H. Contreras, *J. Magn. Reson.* (1991) **93**, 413.
3. G. A. Aucar, Edith Botek, S. Gomez, E. Sproviero y R. H. Contreras, *J. of Organomet.* (1998) **524**, 1.
4. Tesis doctoral de M. C. Ruiz de Azúa, Univ. de Buenos Aires, 1990.
5. M. S. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) **107**, 3902.
6. N. W. Ashcroft y N. D. Mermin. "Solid State Physics", Saunders College Publishing (1976), Florida, 175-190.
7. H. E. Klei y J. J. P. Stewart, *Int. J. Quant. Chem., Quantum Chem. Symp.* (1986), **20**, 529-540.
8. K. Yasuda, Y. Kawasaki, N. Kasai y T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1965) **38**, 1216.
9. H. C. Clark, R. J. O'Brien y J. Trotter, *J. Chem. Soc.* (1964) 2332.
10. H. Reuter, Doctoral thesis, University of Bonn, 1987.
11. H. Reuter y H. Puff, *J. Organomet. Chem.* (1989) **379**, 223.
12. R. K. Harris, K. J. Parker y P. Reams, *Chem. Phys. Lett.* (1985) **115**, 16.
13. R. K. Harris, K. J. Parker y P. Reams, *J. of Mol. Struct.* (1986) **141**, 13.
14. H. Bai y R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* (1992) **96**, 24.
15. J. A. González, G. A. Aucar, R. H. Contreras y Ruiz de Azúa, M. C., *Int. J. Quantum Chem.* (1997) **61**, 823-833.-
16. J. J. P. Stewart, *J. of Computer - Aided Molecular Design* (1990) **4**, 1-105.
17. I. R. Beattie, A. C. Kolbert y M. H. Levitt, *J. Chem. Soc.* (1961) 2585.

18. J. C. Cherryman, Doctoral thesis, University of Durham, 1998.
19. J. C. Cherryman y R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* (1997) **128**, 21-29.
20. R. K. Harris, S. E. Lawrence, S. Oh y V. G. Kumar Das, *J. Mol. Struct.* (1995) **347**, 309.
21. E. O. Schlemper y W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* (1966) **5**, 6, 995-998.
22. D. Tudela, E. Gutiérrez-Puebla y Angeles Monge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 1069-1071.
23. H. P. Bai, R. K. Harris y H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* (1991) **408**, 167.