

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES Y AGRIMENSURA,

Corrientes, ARGENTINA

**Efectos Relativistas y de QED en
Propiedades Moleculares**

Tesis Doctoral presentada para optar al grado de
Doctor de la Universidad Nacional del Nordeste, especialidad Física

por Rodolfo Horacio Romero
Director: Dr. Gustavo A. Aucar

Noviembre de 2002

.....
Rodolfo H. Romero
Noviembre de 2002

Crezcan como buenos revolucionarios. Estudien mucho para dominar la técnica que permite dominar la naturaleza.

ERNESTO CHE GUEVARA

A mi hijo Agustín

Índice General

| | |
|---|------------|
| Resumen | vii |
| Lista de artículos | ix |
| Agradecimientos | xi |
| | |
| I Introducción | 1 |
| 1 Introducción | 3 |
| 1.1 Relatividad en Química | 4 |
| 1.2 Electrodinámica cuántica en átomos y moléculas | 6 |
| 1.3 Organización de esta tesis | 7 |
| | |
| II Teoría y Métodos | 9 |
| 2 Química Cuántica Relativista | 11 |
| 2.1 Relatividad especial | 12 |
| 2.1.1 La transformación de Lorentz | 12 |
| 2.1.2 4-vectores | 14 |
| 2.2 Mecánica Cuántica y Química | 15 |
| 2.3 Mecánica Cuántica Relativista | 17 |
| 2.3.1 Ecuación de Dirac para la partícula libre | 17 |
| 2.3.2 La ecuación de Dirac para una partícula en un campo externo | 19 |
| 2.3.3 Simetrías de la ecuación de Dirac | 22 |
| 2.3.4 Límite no relativista de la ecuación de Dirac monoeléctronica | 23 |
| 2.4 Métodos relativistas para cálculos de estructura electrónica | 25 |
| 2.4.1 El método de Dirac-Fock | 25 |
| 2.4.2 Métodos Perturbativos | 27 |
| 2.4.3 Otros métodos | 30 |
| | |
| 3 La Relatividad y los parámetros de la RMN | 31 |
| 3.1 Los parámetros de la Resonancia Magnética Nuclear | 31 |
| 3.2 Teoría de los parámetros de la RMN | 32 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.2.1 | Teoría no relativista | 32 |
| 3.2.2 | Teoría relativista | 34 |
| 3.2.3 | Correcciones relativistas a los parámetros de la RMN | 34 |
| 3.3 | El cálculo de los parámetros de la RMN | 36 |
| 3.3.1 | Teoría de respuesta lineal | 36 |
| 3.3.2 | Interpretación física del propagador | 37 |
| 3.3.3 | La aproximación RPA del propagador de polarización | 37 |
| 4 | Electrodinámica Cuántica | 39 |
| 4.1 | Cuantización canónica de los campos | 40 |
| 4.1.1 | El campo de Maxwell | 41 |
| 4.1.2 | El campo de Dirac | 43 |
| 4.2 | QED de partículas débilmente interactuantes | 45 |
| 4.2.1 | La matriz S | 45 |
| 4.2.2 | Teorema de Wick | 47 |
| 4.2.3 | Diagramas de Feynman | 48 |
| 4.3 | QED para estados ligados | 50 |
| 4.3.1 | Fórmula del corrimiento de niveles | 51 |
| 4.3.2 | Teoría de perturbaciones de la QED | 51 |
| 4.4 | QED multipolar | 56 |
| 4.5 | QED y los parámetros de la RMN | 57 |
| III | Resultados | 59 |
| 5 | Publicaciones | 61 |
| 5.1 | Artículo 1: Phys. Rev. A 57 , 2212 (1998) | 62 |
| 5.2 | Artículo 2: Phys. Rev. A 59 , 4849 (1999) | 67 |
| 5.3 | Artículo 3: Phys. Rev. A 65 , 053411 (2002) | 69 |
| 5.4 | Artículo 4: Int. J. Mol. Sci. 3 , 914 (2002) | 79 |
| 5.5 | Artículo 5: J. Chem. Phys. 117 , 7942 (2002) | 97 |
| 5.6 | Artículo 6: J. Chem. Phys. 118 (2003) | 103 |
| 5.7 | Artículo 7: Chem. Phys. Lett. 367 , 265 (2003) | 120 |
| 6 | Discussion | 127 |
| 6.1 | Efectos relativistas | 127 |
| 6.2 | Efectos de QED | 133 |
| IV | Conclusiones | 137 |
| 7 | Resumen y Conclusiones | 139 |

Resumen

El objeto de esta tesis es explorar las consecuencias de la relatividad y la Electrodinámica Cuántica (QED por sus siglas en inglés) sobre el cálculo de propiedades moleculares magnéticas. Mientras los primeros cálculos relativistas de estructura molecular empezaron a aparecer en los años '70, el cálculo de propiedades moleculares con métodos completamente relativistas data de apenas una década. Por otra parte, cálculos de efectos de QED son actualmente rutinarios en átomos altamente ionizados, es decir, en sistemas esféricamente simétricos de pocos electrones. Algunas aplicaciones a cálculos moleculares han aparecido recientemente.

Los principales objetivos de esta tesis fueron abordar, a partir de métodos tanto formales como computacionales, la cuestión de la importancia de los efectos relativistas y de QED sobre los parámetros de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN); obtener una comprensión profunda acerca de la influencia de ambos efectos sobre los acoplamientos indirectos nucleares J y los apantallamientos magnéticos nucleares σ ; estudiar sistemáticamente una serie de compuestos infiriendo reglas sobre las relaciones entre las correcciones relativistas y las cargas nucleares de los átomos pesados; y proporcionar una fundamentación basada en la QED para estas propiedades, así como obtener expresiones implementables computacionalmente.

Los principales logros alcanzados pueden dividirse en tres categorías estrechamente relacionadas: cálculos relativistas aproximados, cálculos completamente relativistas, y deducción de expresiones formales para incluir los principales efectos relativistas y de QED. Ejemplos de lo último son los mostrados en los primeros cuatro artículos listados en la sección siguiente; ejemplos de las dos primeras categorías son aquellos mostrados en los artículos 5 a 7.

Desde un punto de vista formal, se ha dado una deducción de la expresión de la regla de suma de Bethe en el límite semirelativista, es decir, al orden c^{-2} , dentro de la aproximación *no-pair* usando el método de eliminación de las componentes pequeñas (Artículos 1 y 2); en el Artículo 3 [95] propusimos una teoría que proporciona una fundamentación del tensor de acoplamiento espín-espín de la RMN basada en la versión multipolar de la QED; el Artículo 4 [96] explora una formulación diferente para la inclusión de efectos de QED radiativos en el cálculo de las propiedades de la RMN. La comparación entre métodos de cálculo relativistas y no relativistas de los parámetros J y σ de la RMN fue el tema del Artículo 5 [42]. A partir de ellos, obtuvimos correcciones completamente relativistas a las

propiedades de la RMN para los hidruros de los grupos 15 y 16 de la tabla periódica donde no existían cálculos completamente relativistas. El Artículo 6 [73] trata de la teoría para el cálculo perturbativo de las correcciones relativistas al apantallamiento magnético nuclear. Demostramos que la corrección total surge como resultado de varias contribuciones. Una de ellas, el llamado término *mass correction* es el tema del Artículo 7 [43]. Allí calculamos este término dentro de dos diferentes niveles de aproximación (Aproximación de orden cero al Propagador de Polarización, PZOA, y la aproximación de fase aleatoria, RPA) y demostramos, por comparación con nuestros resultados previos del Artículo 5, que éste es el término más importante, representando casi la totalidad de la corrección relativista a σ . Finalmente, un estudio en términos de contribuciones de orbitales localizados confirma nuestra hipótesis formulada en el Artículo 5 referida al origen de este término en los electrones más internos; es decir, las contribuciones al término “mass correction” que involucran orbitales de “valencia”, tales como enlaces y pares libres dan contribuciones mucho menos importantes que aquellos relacionados con orbitales *s* del “core”.

En resumen, hemos analizado los efectos de la relatividad y QED desde puntos de vista tanto formales como computacionales; hemos estudiado la relación entre la formulación de cuatro componentes completamente relativista y su límite no relativista; hemos discutido el origen e interpretación de la corrección relativista de masa al parámetro σ ; hemos proporcionado una fundamentación para la teoría relativista partiendo de un nivel de teoría más general, a saber, la electrodinámica cuántica; y hemos dado un esquema para la inclusión de correcciones radiativas a los parámetros de la RMN.

Se pueden señalar algunas perspectivas futuras a partir de los resultados de esta tesis. Los métodos de cuatro componentes completamente relativistas proporcionan resultados de referencia para los cálculos de los parámetros de la RMN en moléculas que contienen átomos pesados. Esto será de creciente interés en los próximos años a medida que se incremente la precisión experimental y la química de átomos pesados encuentre nuevas aplicaciones. Para estas tareas, como así también para el estudio de moléculas grandes será útil considerar alternativas más aproximadas, tales como las estudiadas durante esta tesis. Por ejemplo, hemos hallado fuertes regularidades en el comportamiento de las correcciones relativistas al apantallamiento magnético nuclear de los hidruros de los grupos principales de la tabla periódica. La estimación de su dependencia respecto de la carga nuclear del átomo pesado es de importancia práctica para obtener predicciones teóricas de buena calidad compatibles con las mediciones experimentales a la vez que se reducen los costos computacionales. Nuestros resultados acerca de las principales contribuciones y los factores que afectan el apantallamiento nuclear nos permite hacer buenas estimaciones aun dentro de la aproximación de orden (cero) más bajo al propagador de polarización. Por otra parte, es de esperar que la inclusión de los efectos de QED sobre las propiedades moleculares proporcione una comprensión profunda sobre el origen de los fenómenos moleculares y, probablemente, nuevas contrastaciones para la electrodinámica cuántica.

Lista de artículos

1. *Relativistic corrections of the generalized oscillator strength sum rules*. R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A **57**, 2212 (1998).
2. *Reply to “Comment on ‘Relativistic corrections of the generalized oscillator strength sum rules’ ”*. R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A **59**, 4849 (1999).
3. *QED approach to the nuclear spin-spin coupling tensor*. R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A, **65**, 053411 (2002).
4. *Self-energy corrections to NMR properties within Quantum Electrodynamics perturbation theory*, R. H. Romero and G. A. Aucar, Int. J. Mol. Sci. **3**, 914-930 (2002), Special Issue on Recent advances in Nuclear Magnetic Shielding Theory.
5. *Fully relativistic calculation of nuclear magnetic shieldings and indirect nuclear spin-spin couplings in Group-15 and -16 hydrides*, S. S. Gómez, R. H. Romero and G. A. Aucar, J. Chem. Phys. **117**, 7942 (2002).
6. *Relativistic effects on the nuclear magnetic shielding tensor*, J. I. Melo, M. C. Ruiz Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar and R. H. Romero, J. Chem. Phys. **118** (2003).
7. *Relativistic mass corrections to the heavy atom nuclear magnetic shieldings: Analysis of contributions in terms of localized orbitals*, S. S. Gómez, R. H. Romero and G. A. Aucar, Chem. Phys. Lett. **367**, 265-269 (2003).

Agradecimientos

No diré las fatigas de mi labor. Más de una vez grité a la bóveda que era imposible descifrar aquel texto. Gradualmente, el enigma concreto que me atareaba me inquietó menos que el enigma genérico de una sentencia escrita por un dios.

–JORGE LUIS BORGES[16]

Quiero agradecer

a mi director de tesis Gustavo A. Aucar por su apoyo y amistad demostrados a través de su confianza en mis esfuerzos, a veces más que yo mismo . . .;

a los miembros actuales y pasados del grupo de Física Atómica y Molecular por contribuir a un entorno agradable y estimulante, especialmente a Sergio S. Gómez por su entusiasmo durante nuestra colaboración en el cálculo relativista de propiedades magnéticas nucleares, y muchas discusiones en los *mate-breaks*, y José A. González por su valiosa y generosa ayuda en la solución de problemas computacionales durante el desarrollo de esta tesis;

a Martín Ruíz de Azúa, Claudia C. Giribet y Juan Melo de la Universidad de Buenos Aires por su amistosa colaboración durante los últimos años, particularmente durante nuestro trabajo conjunto sobre las correcciones relativistas al tensor de apantallamiento;

al grupo de Química Cuántica de la Universidad de Odense (Dinamarca), especialmente a Jens Oddershede y Hans Jørgen Aa. Jensen, donde di los primeros pasos con el programa DIRAC;

a la Secretaría de Ciencia y Técnica (UNNE) y el Consejo Nacional de Ciencia y Técnica CONICET (Argentina) por el apoyo financiero mediante becas y subsidios para viajes.

Finalmente, a Andrea, mi esposa y compañera. Su amor y su apoyo a lo largo de los años tienen mucho que ver con este trabajo. Agustín, por supuesto, ha sido siempre una fuerza inspiradora. . .

Parte I

Introducción

Capítulo 1

Introducción

El estudio teórico de la respuesta de moléculas a las perturbaciones externas se ha convertido en un tema central de la Química Cuántica debido a su interés en los campos tanto de la ciencia básica como de las aplicaciones tecnológicas. La naturaleza de la perturbación que excita el entorno molecular determina el mecanismo molecular revelado, contribuyendo así a obtener información sobre una dada clase de procesos que tienen lugar a nivel molecular. Esta es la base de cualquier forma de espectroscopía. Para este fin se han desarrollado diversas herramientas. En particular, los parámetros de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), J y σ , describen el espectro, es decir, la respuesta, del sistema de núcleos magnéticos dentro de una molécula a la perturbación magnética externa. Desde un punto de vista teórico, sin embargo, dichos parámetros se originan en la respuesta de la nube electrónica a los campos magnéticos nuclear (J) y externo (σ).

La mecánica cuántica proporciona el marco teórico para la descripción de los sistemas moleculares. Su versión no relativista ha demostrado ser capaz de dar cuenta de la mayor parte de los fenómenos que involucran los elementos más comunes (y livianos), es decir, los átomos de las filas superiores de la tabla periódica. Sin embargo, la evidencia experimental acumulada a lo largo de los años demostró que, en muchos casos, para conciliar las observaciones con las predicciones teóricas, se deben incluir, en alguna medida, los efectos de la relatividad. Esto se debe a que, en términos generales, el intenso campo eléctrico nuclear de los átomos pesados obliga a los electrones (principalmente a aquellos de las capas más internas) a moverse a velocidades que representan una fracción apreciable de la velocidad de la luz. Aunque este efecto fue notado tempranamente, las dificultades en el tratamiento de una descripción relativista de átomos y moléculas, junto con la suposición de que dichos efectos serían más bien pequeños y sólo de interés académico, impidieron, hasta recientemente, considerar con precisión los efectos relativistas. Además, la comprensión de que la comparación con mediciones precisas, aun en moléculas que contienen átomos livianos, requiere introducir efectos relativistas tan exactamente como sea posible, dio lugar a crecientes esfuerzos para el desarrollo de métodos más sofisticados que consiguieran este objetivo. La creciente disponibilidad de equipos computacionales capaces de proporcionar soporte a estos métodos, y su éxito en clarificar hechos previamente inexplicados, han ampliado el área de la Química Cuántica Relativista convirtiéndola en un campo muy activo que cubre una amplia gama de problemas desde algunos puramente académicos a

otros estrechamente relacionados a necesidades tecnológicas y experimentales.

Una situación similar ocurre con la electrodinámica cuántica (QED), es decir, la inclusión de los efectos de cuantización de los campos electromagnéticos. En este caso, las consecuencias predichas son aun menores que las debidas a los efectos relativistas, aunque cualitativamente necesarias para su comparación con algunas magnitudes experimentales medidas con gran precisión.

En el resto de este capítulo se da una introducción al contexto de los efectos de la relatividad y la QED en química y las motivaciones físicas de la investigación desarrollada en esta tesis.

1.1 Relatividad en Química

A pesar de la afirmación de Dirac acerca de que los efectos relativistas carecerían de importancia en la consideración de la estructura atómica y molecular y las reacciones químicas ordinarias [28], el área de la Química Cuántica Relativista ha crecido hasta su madurez [113, 92]. En efecto, actualmente, este área de investigación se ha establecido como un área de la Química de rápido desarrollo, de importancia tanto básica como tecnológica [97].

Los cálculos relativistas de estructura atómica datan de mediados de los años '30 cuando B. Swirles [105] introdujo la teoría del método de Dirac-Hartree-Fock. La dificultad de calcular la estructura electrónica en átomos, en contraposición con su contraparte molecular, estaba enormemente simplificada por la simetría central impuesta por el campo del núcleo. Esta es la razón por la cual los primeros códigos computacionales para el cálculo de la estructura electrónica en moléculas aparecieron sólo cuarenta años más tarde [25, 70]. Por otra parte, las mejoras tanto en hardware como en algoritmos permitieron aumentar el número de efectos incluidos en los cálculos así como la calidad de la descripción.

Resolver la ecuación relativista de Dirac tiene algunas dificultades adicionales comparada con su contraparte no relativista, la ecuación de Schrödinger. En primer lugar, para satisfacer los requerimientos de covarianza y hermiticidad del Hamiltoniano, los operadores de un cuerpo deben ser representarse como matrices de operadores de 4×4 ; como consecuencia, las autofunciones resultantes también resultan funciones de onda de cuatro componentes, lo cual hace su cálculo formal más intrincado, en sistemas monoelectrónicos, y computacionalmente más exigente, en cálculos polielectrónicos. En segundo lugar, el Hamiltoniano de Dirac carece de cota inferior; por lo tanto, no se puede invocar ningún principio de mínima energía a los efectos de obtener una aproximación variacional para el estado fundamental. La ausencia de cotas para las posibles energías accesibles a una partícula, dentro de un continuo de energía negativa, da lugar a una catástrofe que atacó los primeros cálculos, el así llamado *colapso variacional*. En sistemas polielectrónicos, este efectos está relacionado con la degeneración que aparece entre dos estados atómicos (o moleculares) diferentes; uno de ellos que contiene, por ejemplo, un par de electrones en estados de energía positiva, y el otro que tiene un electrón en un estado de energía positiva altamente excitado y otro sumergido profundamente en el continuo de energía negativa, tal que en ambos casos la energía total es la misma. Como esas dos descripciones (rela-

tivista y no relativista) deben fusionarse suavemente en el límite cuando la velocidad de la luz tiende a infinito, fue necesario un esfuerzo para poner los cálculos relativistas de estructura electrónica sobre firmes bases teóricas y clarificar cómo manejar los problemas anteriormente mencionados [74, 100, 45]. En átomos polielectrónicos, aunque tanto los métodos relativistas como los no relativistas comparten las dificultades en el tratamiento de la interacción entre electrones, tales dificultades resultan magnificadas en el caso relativista debido a las mayores exigencias computacionales.

El único átomo para el cual la ecuación de Dirac es exactamente soluble es el átomo de hidrógeno, al igual que su contraparte no relativista. Las soluciones exhiben cierto grado de ruptura de la degeneración de las soluciones no relativistas, dando lugar a corrimientos de los niveles, desdoblado así las líneas espectrales. Cuando los efectos relativistas se incluyen perturbativamente, esos desdoblamientos se atribuyen a la interacción espín-órbita. Otros Hamiltonianos perturbativos relativistas del mismo orden, esto es, las interacciones *mass-velocity* y de Darwin, que son perturbaciones independientes del espín (o escalares), producen corrimientos en los niveles de energía pero no desdoblamientos. Como subproducto, el espín electrónico surge naturalmente de la ecuación de Dirac, y los grados de libertad de espín resultan inextricablemente relacionados a las variables espaciales, y su tratamiento como magnitudes independientes es una buena aproximación sólo en el régimen no relativista.

En átomos con más de un electrón, la interacción electrón-electrón rompe la simetría central y los métodos aproximados resultan obligatorios. El desarrollo de métodos polielectrónicos relativistas siguió estrechamente aquellos aplicados a la teoría no relativista. Para cálculos atómicos, un método de Dirac-Fock análogo a la formulación autoconsistente (SCF) de Hartree-Fock (HF) fue desarrollado por Swirles [105]. Se probaron dos implementaciones de esta formulación: (i) el método usual de la Química Cuántica no relativista de desarrollo en funciones de base [53], e (ii) integración numérica de la componente radial de las funciones de onda, dado que la simetría central permitía tratar la parte angular analíticamente [25]. La primera de estas formulaciones mostró, en su forma original, efectos del colapso variacional, mientras que la segunda, aunque bien comportada, sólo resultó adecuada para átomos debido a que su extensión a sistemas que no tienen simetría central sufría de serios problemas técnicos, como consecuencia de que las ecuaciones generales de Dirac-Fock son ecuaciones diferenciales acopladas no lineales.

Dado que en la teoría no relativista, el desarrollo en funciones de base demostró ser el esquema más fructífero para la solución de las ecuaciones SCF en moléculas, se dedicó un gran esfuerzo a superar los problemas del colapso variacional. El desarrollo del concepto de la condición de *balance cinético* que relaciona los conjuntos de funciones de base para las componentes grandes y pequeñas resultó un paso fundamental para la realización de cálculos de estructura electrónica confiables [100]. De ahí en más, la literatura sobre desarrollo y aplicación de métodos de cuatro componentes a cálculos de estructura electrónica sufrió un crecimiento explosivo como consecuencia de mejoras tanto en la tecnología computacional como en los métodos. Actualmente, el estado de desarrollo presente de métodos de estructura electrónica de cuatro componentes incluye, además del método SCF, otros métodos correlacionados tales como el de Interacción de Configu-

raciones (CI), SCF Multi-Configuracional (MCSCF), Coupled Cluster (CC) a diferentes niveles de aproximación, teoría de la Funcional Densidad (DFT) implementados en diversos códigos computacionales. Merece mencionarse que todos estos métodos resultan más exigentes computacionalmente que sus contrapartes no relativistas, debido a las razones antes mencionadas; por lo tanto, excepto los métodos basados en la DFT, su campo de aplicación está confinado, por el momento, a moléculas pequeñas de pocos átomos. El principal valor de estos métodos computacionalmente caros es proporcionar resultados de referencia para calibrar otras formulaciones aproximadas, tales como las basadas en teoría de perturbaciones.

En cuanto los primeros cálculos aproximados de estructura electrónica estuvieron disponibles, se investigaron otras propiedades atómicas y moleculares. Las magnitudes relacionadas con propiedades de interés espectroscópico recibieron especial énfasis. De esta manera, se calcularon propiedades eléctricas (momento dipolar eléctrico, polarizabilidad, hiperpolarizabilidad, etc.) y magnéticas (susceptibilidad magnética, magnetizabilidad, parámetros de la resonancia magnética nuclear, etc.) mediante métodos relativistas. Se halló que los parámetros de la espectroscopía de la RMN, el apantallamiento magnético nuclear σ y el acoplamiento indirecto entre espines nucleares J , resultan muy sensibles a los efectos relativistas y algunas de las tendencias observadas experimentalmente necesitan de su inclusión para una explicación teórica satisfactoria.

Esta tesis está relacionada con la investigación de los fundamentos de la teoría relativista de los parámetros de la RMN y su evaluación *ab initio* tanto mediante métodos perturbativos como completamente relativistas. No hemos considerado aquí efectos de correlación. En cierta medida, esta formulación se justifica por el hecho de que los cálculos muestran que, para muchos compuestos, ambos efectos son aditivos y es posible tener una buena estimación de su acción conjunta considerándolos independientemente. Una adecuada inclusión de la correlación en el cálculo de las propiedades de la RMN dentro de un contexto relativista está fuera de los temas discutidos en esta tesis y su desarrollo se encuentra actualmente en progreso en nuestro grupo [83].

1.2 Electrodinámica cuántica en átomos y moléculas

Los orígenes de la electrodinámica cuántica (QED) están profundamente arraigados en el campo de la espectroscopía atómica. En efecto, la verificación experimental hecha por Lamb, en la década de 1940, del desdoblamiento de los niveles de energía de los estados $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ del átomo de hidrógeno, los cuales de acuerdo a la teoría de Dirac deberían ser degenerados dio lugar a la búsqueda de una nueva teoría cuántica que incluyera la interacción entre los electrones y la radiación. Este objetivo fue logrado a fines de los años '40 por las teorías de R. P. Feynman, J. Schwinger y S. Tomonaga. Finalmente, F. Dyson demostró su equivalencia sentando las bases la QED moderna.

El denominado *corrimiento de Lamb* fue entonces entendido como un efecto debido principalmente a la interacción del electrón con sí mismo emitiendo y re-absorbiendo un fotón, esto es, un efecto de autoenergía. Se demostró que la creación y aniquilación de un par electrón-positrón, un efecto denominado *polarización del vacío*, produce una

contribución menor.

A lo largo de los años, el campo de aplicación de la QED estuvo concentrado principalmente sobre tópicos de física de altas energías donde se demostró que la teoría de perturbaciones covariante, o teoría de la matriz S , converge y produce respuestas bien definidas. Los problemas de estudio de la época, ejemplos de libros de texto actualmente, son el ya mencionado corrimiento de Lamb, el momento magnético anómalo del electrón y las dispersiones de Compton, Bhabha y Møller de electrones y positrones por fotones, como así también la dispersión de partículas libres por un campo externo. Todas estas aplicaciones tienen la característica común que los estados no perturbados son estados de partículas libres. Sin embargo, ya en 1951, M. Gell-Mann y F. Low [39] proporcionaron una técnica, generalizada por Sucher en 1957 [102], para el cálculo de corrimientos de niveles en sistemas con estados ligados. Esta formulación fue aplicada, por primera vez, a problemas de QED con estados ligados por L. Labzowsky en 1970 [57]. La Ref. [75] proporciona una introducción pedagógica a la teoría de la matriz S para estados ligados. Una descripción más detallada puede encontrarse en el libro dado en la Ref. [62] y una revisión exhaustiva sobre efectos de QED en átomos en la Ref. [76].

La mayoría de las aplicaciones más recientes tratan con el cálculo de correcciones de polarización de vacío a la estructura hiperfina en iones altamente cargados [58], el factor g de electrones de valencia en átomos de metales alcalinos [61], el factor g de un electrón en iones hidrogenoides [9], estimaciones de corrimientos de Lamb para electrones de valencia en átomos [90] y espectro rovibracional de moléculas [91]. Otras aplicaciones no directamente relacionadas al área de la química cuántica son interacciones a través de fotones en átomos exóticos, tales como positronio, muonio, etc.[1]

En resumen, la QED de estados ligados es actualmente un área en rápido crecimiento de la física atómica y molecular, como consecuencia de la creciente precisión de las mediciones experimentales y las mejoras en algoritmos y equipos computacionales disponibles. La mayor parte del trabajo desarrollado durante esta tesis estuvo dirigido a poner la teoría relativista de las propiedades de la RMN dentro del contexto de la QED, y obtener expresiones formales de dichos efectos.

1.3 Organización de esta tesis

Esta tesis está centrada y fuertemente basada en los temas discutidos en los dos párrafos previos, es decir, en la relatividad y la electrodinámica cuántica. Por lo tanto, ha sido organizada en cuatro Partes. La Parte I consiste de (este) Capítulo 1 introductorio.

La Parte II está dividida en tres Capítulos (2, 3 y 4) que contienen los fundamentos teóricos de esta tesis. En el Capítulo 2 se expone la teoría de la relatividad en la extensión necesaria para las aplicaciones químico-cuánticas. El Capítulo 3 contiene la teoría relativista para el cálculo de los parámetros de la Resonancia Magnética Nuclear J y σ . El Capítulo 4 explica la teoría de la QED siguiendo la formulación de la matriz S para estados ligados. En la sección final también se da una versión alternativa de la QED (en la forma usada en el artículo 3).

La Parte III contiene los resultados obtenidos y reúne las contribuciones originales de esta tesis resumiendo y presentando mis trabajos publicados relacionados con la misma

producidos durante su desarrollo.

Finalmente, en la Parte IV, que consiste en el Capítulo 7, se da un resumen y conclusiones de esta tesis.

Parte II
Teoría y Métodos

Capítulo 2

Química Cuántica Relativista

It was found that this equation gave the particle a spin of half a quantum. And also gave it a magnetic moment. It gave us the properties that one needed for an electron. That was really an unexpected bonus for me, completely unexpected.

–P. A. M. DIRAC

Again, in the late 1920s Max Born told a group of scientists visiting Göttingen that ‘physics as we know it, will be over in six months’. This was shortly after the discovery by Paul Dirac (...) of the Dirac equation, which governs the behavior of the electron.

–STEPHEN HAWKING

En este capítulo consideraremos cómo la introducción de la teoría de la relatividad modifica la descripción cuántica de la química.¹ La influencia más directa de la relatividad sobre la mecánica cuántica es el cambio en la relación entre el impulso y la energía. Ambas propiedades dinámicas son variables fundamentales en la descripción Hamiltoniana de la mecánica cuántica y, como consecuencia, la ecuación de Schrödinger debe reemplazarse por la ecuación de onda relativista, luego conocida como ecuación de Dirac. En la primer sección, damos brevemente las ideas básicas de la teoría de la relatividad en la medida necesaria para entender su influencia sobre la mecánica cuántica. Este es el tema de la segunda sección. Finalmente, en la última sección se enumeran y explican brevemente varios métodos aproximados para el tratamiento de efectos relativistas en sistemas electrónicos a relativamente bajo costo computacional.

¹El nombre “Química cuántica” es algo redundante dado que la mecánica cuántica es el origen mismo de los fenómenos químicos. Así, no puede existir una “Química Clásica”.

2.1 Relatividad especial

La teoría de la relatividad especial fue formulada por A. Einstein al comienzo del siglo 20 [33]. El *principio de relatividad* alude a la imposibilidad que un tiene observador, ubicado en un sistema de referencia inercial dado, para determinar su estado de movimiento mediante experimentos hechos dentro del sistema inercial. Ya a principios del siglo 16, Galileo había considerado este principio, notando que no se puede diseñar ningún experimento que detecte el movimiento absoluto de un observador en un marco de referencia. Sin embargo, como veremos en esta sección, la novedad introducida por Einstein tiene que ver con la manera en que están relacionadas las mediciones de posición y tiempo hechas en diferentes sistemas de referencia inerciales. Un enunciado más fuerte del principio de relatividad es el *principio de covarianza* que establece que toda ley física debe tener la misma forma cuando se expresa en términos de cantidades medidas en diferentes sistemas inerciales. La idea física implícita en este principio es la equivalencia de todos los marcos inerciales para la descripción de las leyes de la Naturaleza. Cualquier teoría fundamental está reglada por la expresión matemática de este principio el cual es actualmente aceptado como una de las piedras fundamentales de la física moderna.

2.1.1 La transformación de Lorentz

La teoría de la relatividad está basada en dos postulados “irreconciliables sólo en apariencia” [33]:

- (a) Todas las leyes de la física deben ser válidas en todos los sistemas de referencia inerciales.
- (b) La velocidad de la luz c es constante y la misma, independientemente del estado de movimiento de su fuente.

El precio a pagar para “reconciliar” estos dos postulados es el abandono de la noción del tiempo absoluto en favor de una *simultaneidad dependiente del sistema de referencia*, es decir, dos eventos pueden ser simultáneos en un dado sistema de referencia pero pueden ocurrir en diferentes instantes vistos desde otro sistema de referencia. Esto se logra, para dos marcos de referencia F y F' que se mueven uno respecto al otro con velocidad relativa v en la dirección de sus ejes x (coincidentes), mediante una transformación de la forma

$$\begin{cases} x' = \mathcal{O}_1(x, t), & y' = y \\ t' = \mathcal{O}_2(x, t), & z' = z \end{cases} \quad (2.1)$$

donde, debido al postulado (a) \mathcal{O}_1 y \mathcal{O}_2 deben ser transitivos (cuando consideramos tres sistemas de referencia F , F' y F'') y, por lo tanto, dependen linealmente de x , t y la velocidad relativa v , esto es,

$$\begin{pmatrix} x' \\ t' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}(v) & a_{12}(v) \\ a_{21}(v) & a_{22}(v) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ t \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

El segundo postulado se puede expresar matemáticamente como

$$c^2 \Delta t^2 - r^2 = c^2 \Delta t'^2 - r'^2 = 0, \quad (2.3)$$

donde $\Delta t = t_2 - t_1$ es la diferencia de tiempos entre los dos eventos considerados (t_1, \mathbf{r}_1) y (t_2, \mathbf{r}_2) , y $r = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2$ es la distancia entre ellos medidos en el sistema F. $\Delta t'$ y r' son las magnitudes correspondientes en F'. Combinando las Ecs. (2.2) y (2.3) llegamos a la *transformación de Lorentz*

$$\begin{cases} x' = \frac{x-vt}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, & y' = y \\ t' = \frac{t-vx/c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, & z' = z. \end{cases} \quad (2.4)$$

Reescribiendo las coordenadas espaciales y el tiempo como $x^0 = ct$ y $\mathbf{r} = (x, y, z) = (x^1, x^2, x^3)$, la transformación de Lorentz puede escribirse como ²

$$x'^\mu = \Lambda^\mu_\nu x^\nu \quad (\mu = 0, \dots, 3), \quad (2.5)$$

donde los coeficientes Λ^μ_ν están dados por

$$\Lambda^\mu_\nu = \begin{pmatrix} \gamma & -\beta\gamma & 0 & 0 \\ -\beta\gamma & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

y $\gamma = \sqrt{1 - \beta^2}$ es el factor relativista usual, con $\beta = v/c$ la velocidad relativa entre los sistemas de referencia en unidades de la velocidad de la luz.

La linealidad de la transformación junto con la invariancia de la forma cuadrática $s^2 = c^2\Delta t^2 - \Delta r^2$, aun cuando $s^2 \neq 0$, sugiere que desde un punto de vista formal la transformación de Lorentz puede considerarse como una “rotación” en un espacio 4-dimensional no Euclideo³ de mcoordenadas $x^\mu = (x^0, \mathbf{r}) = (ct, \mathbf{r})$ que tiene una métrica $ds^2 = g_{\mu\nu}dx^\mu dx^\nu$, con el *tensor métrico* $g_{\mu\nu}$ dado por

$$g_{\mu\nu} = g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

El intervalo s^2 puede expresarse como el producto $s^2 = x^\mu x_\mu$, donde $x_\mu = g_{\mu\nu}x^\nu$. Tenemos entonces dos conjuntos de cuatro cantidades, las posiciones *contravariantes* $x^\mu = (x^0, \mathbf{r})$ y las *covariantes* $x_\mu = (x^0, -\mathbf{r})$.

²De aquí en más, usaremos la convención de Einstein de que dos índices griegos repetidos en una expresión indican suma sobre ellos.

³Debemos enfatizar que aun cuando nos restringimos a la relatividad especial, es decir, consideramos sólo sistemas de referencia inerciales que se mueven con velocidades constantes unos respecto a otros, el carácter indefinido de la métrica hace que el espacio 4-dimensional sea *no Euclideo*. En los orígenes de la teoría de la relatividad se usó una coordenada temporal compleja $x_4 = ict$ para mantener la forma de la relación Pitagórica $s^2 = \sum_{i=1}^4 \Delta x_i^2$. Sin embargo, esto no cambia el hecho que la métrica no tiene signo definido, con la dificultad adicional de que el ángulo de rotación resulta complejo.

Una magnitud de interés es el llamado *tiempo propio*, es decir, el tiempo medido en el sistema de referencia en reposo. Consideremos que F y F' tenían un origen común ($O = O'$) en $t' = t = 0$; entonces, luego de un tiempo t , O' está ubicado a una distancia x (medida desde F). La distancia correspondiente en F' se obtiene mediante la transformación de Lorentz como $x' = \gamma(x - vt)$, pero O' en F' está ubicado en $x' = 0$. Por lo tanto, las mediciones desde F deben satisfacer $x = vt$. Por otra parte, un reloj en O' mediría un tiempo transcurrido $\tau = t'$ desde el instante $t' = 0$ cuando los orígenes coincidían. Este tiempo τ está relacionado con el tiempo t de F por la otra ecuación de la transformación de Lorentz $\tau = \gamma(t - xv/c^2)$. Finalmente, reemplazando $x = vt$, como hallamos arriba, obtenemos

$$\tau = t\sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (2.8)$$

La diferencial del tiempo propio $d\tau$ está conectado con el intervalo ds por la relación

$$ds^2 = c^2 dt^2 - dr^2 = c^2 d\tau^2, \quad (2.9)$$

que demuestra que el tiempo propio dt es invariante bajo transformaciones de Lorentz.

El principio de covarianza puede ahora reexpresarse de una forma un poco más precisa: *la expresión matemática de las leyes físicas deben preservar su forma bajo transformaciones de Lorentz*. De la misma manera que en el espacio 3-dimensional esta condición se satisface cuando las ecuaciones están dadas en forma vectorial, en este espacio 4-dimensional de Lorentz las ecuaciones de la física deben escribirse en términos de *4-vectores*.

2.1.2 4-vectores

Un conjunto de cuatro cantidades $a^\mu = (a^0, a^1, a^2, a^3)$ que se transforman como (ct, x, y, z) bajo aplicación de una transformación de Lorentz, se dice que forman un *4-vector contravariante*, es decir,

$$a'^\mu = \Lambda^\mu_\nu a^\nu \quad (2.10)$$

Dado que dx^μ se transforma como un 4-vector y $d\tau$ es invariante, la *4-velocidad* relativista definida como $v^\mu = dx^\mu/d\tau$ es también un 4-vector. Usando la Ec. (2.8), sus componentes resultan $v^\mu = (\gamma c, \gamma \mathbf{v})$. El *4-impulso* está también definido –como en el régimen relativista– como el producto de la masa de la partícula multiplicada por su (4-) velocidad $p^\mu = mv^\mu = (\gamma mc, \gamma m\mathbf{v})$. Con esa definición, la norma de p resulta $p^\mu p_\mu = m^2 c^2$, esto es, un invariante debido a la ley de transformación de p^μ . Entonces, m resulta también invariante, como debía ser dado que representa la masa de la partícula medida en el sistema de referencia donde la partícula está en reposo $p^{\mu(0)} = mv^{\mu(0)} = (mc, \mathbf{0})$.

Análogamente, la *4-fuerza* f^μ está definida como la derivada respecto del tiempo (propio) de p^μ , es decir, $f^\mu = dp^\mu/d\tau = \gamma dp^\mu/dt = \gamma(mcd\gamma/dt, md(\gamma\mathbf{v})/dt)$.

2.2 Mecánica Cuántica y Química

Quantum mechanics is essentially a theory of what we do not know and cannot predict

—STEPHEN HAWKING

Anyone who is not shocked by the quantum theory does not understand it

—NIELS BOHR

Los efectos cuánticos entre los constituyentes atómicos (en términos generales, núcleos y electrones) son responsables de todos los fenómenos químicos. Estos efectos cuánticos pueden describirse a diferentes niveles de sofisticación; esto es, incluyendo (aproximada o exactamente) o no otros efectos tales como la relatividad, el impulso angular intrínseco del espín de electrones and núcleos, o los efectos cuánticos del campo electromagnético. Cualquiera sea el caso, el marco teórico de la química está dado por la ecuación

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H(\mathbf{r}, \nabla, t) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.11)$$

donde $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$ representa el conjunto de vectores posición de las n partículas (núcleos y electrones) pertenecientes al sistema considerado y $\nabla = \{\nabla_1, \nabla_2, \dots, \nabla_n\}$ las derivadas correspondientes. H es el operador Hamiltoniano y Ψ es la función de onda que describe el estado del sistema de muchas partículas y ambos dependen de las posiciones de las partículas y, eventualmente, del tiempo. La elección del Hamiltoniano H determina el nivel de descripción del sistema. La característica sobresaliente de la Ec. (2.11) es que, siendo de primer orden en la derivada temporal, el conocimiento del estados del sistema en un tiempo dado t determina el estado en un instante posterior $t + dt$, determinando así completamente la evolución futura del sistema.⁴

Por otra parte, para dar cuenta de las observaciones experimentales (por ejemplo, el experimento de la doble rendija), la partícula cuántica debe “vivir” en un estado que es una superposición de estados en los cuales una dada propiedad tiene valores bien definidos. esta condición sólo puede ser satisfecha si H es un operador lineal.

Para sistemas cuyo Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, podemos separar la dependencia respecto al tiempo y las posiciones como $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$. Esto nos conduce a la ecuación mecano-cuántica para estados estacionarios de energía E

$$H(\mathbf{r}, \nabla) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

La química cuántica no relativista se construye a partir del Hamiltoniano de Schrödinger

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (2.13)$$

⁴Desde este punto de vista, la evolución temporal de los estados cuánticos es determinista. Sin embargo, se debe recordar que el proceso de medición provoca el colapso de la función de onda, cambiando el estado de manera impredecible. Allí es donde aparece la naturaleza probabilística de la mecánica cuántica.

donde el primer término representa la energía cinética total y el segundo es la suma de interacciones entre pares de partículas. También es habitual separar los grados de libertad de núcleos y electrones basado en la gran diferencia entre sus masas. Esto se conoce como la *aproximación de Born-Oppenheimer*. Dentro de esa aproximación se considera que el estado total del sistema $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ se puede escribir como producto de la función de onda nuclear $\varphi(\mathbf{R})$ por la función de onda electrónica $\psi(\mathbf{r})$. Por lo tanto, las coordenadas nucleares resultan ‘parámetros externos’ para la energía potencial de los electrones cuyos estados satisfacen una ecuación para estados estacionarios

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \nabla)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

donde

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) + \sum_{i \neq j}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (2.15)$$

$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ representa la interacción electrón-núcleo, y $\sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ es la repulsión entre pares de electrones. En la sección siguiente veremos cómo hay que modificar la mecánica cuántica para satisfacer los requerimientos de la teoría de la relatividad.

2.3 Mecánica Cuántica Relativista

2.3.1 Ecuación de Dirac para la partícula libre

La mayor parte de la química teórica está relacionada al cálculo de energías, ya sea del estado fundamental molecular o sus correcciones debida a las perturbaciones de los electrones o los núcleos. Además, la principal modificación introducida por la relatividad al área de la química cuántica es el cambio de la expresión de la energía cinética (i.e., el Hamiltoniano para las partículas libres) según $H_f = p^2/2m \rightarrow H_f = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$. La forma relativista de H_f involucra el operador raíz cuadrada, cuyo desarrollo en serie de potencias, contiene derivadas de todos los órdenes, resultando así un operador no local. Por otra parte, la alternativa de tomar el cuadrado de ambos miembros de $H_f = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$ para obtener $H_f^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ conduce después de sustituir el Hamiltoniano clásico por el operador cuántico $H \rightarrow i\hbar\partial/\partial t$ a una ecuación de segundo orden en el tiempo, la llamada *ecuación de Klein-Gordon*

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2\nabla^2 + \left(\frac{mc^2}{\hbar}\right)^2 = 0. \quad (2.16)$$

Aparte del hecho que esta ecuación no satisface los requerimientos de ser de primer orden como se discutió luego de la Ec. (2.11), es bien conocido que sufre de algunas dificultades para la interpretación probabilística de sus soluciones. En realidad, las soluciones de la Ec. (2.16) no tienen una norma definida positiva.

Dirac postuló [27] un Hamiltoniano que verifica los siguientes requerimientos:

- (a) la función de onda debe ser lineal en la derivada temporal,
- (b) el operador Hamiltoniano debe ser hermítico,
- (c) la energía y el impulso satisfacen la relación relativista correcta para una partícula relativista, esto es,

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4, \quad (2.17)$$

- (d) la densidad $\psi^\dagger\psi$ debe satisfacer una ecuación de continuidad ⁵, y
- (e) la ecuación de onda debe ser covariante ante transformaciones de Lorentz (es decir, debe mantener su forma invariante ante transformaciones de Lorentz).

Las condiciones (a) y (e) implican también que la ecuación de onda debe ser lineal en las derivadas respecto a las variables espaciales. La ecuación que satisface todas estas condiciones es la *ecuación de Dirac*

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x)}{\partial t} = H_f\psi(x) = [-i\hbar c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\nabla} + \beta mc^2] \psi(x), \quad (2.18)$$

donde $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_1, \alpha_3)$ es un 3-vector, y x es el 4-vector (ct, x^1, x^2, x^3) . Imponiendo la condición (b), es decir $H_f = H_f^\dagger$, obtenemos la ecuación hermítica conjugada de (2.18)

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^\dagger(x)}{\partial t} = H_f\psi^\dagger(x) = [i\hbar c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\nabla} + \beta mc^2] \psi^\dagger(x), \quad (2.19)$$

⁵Debe notarse que implícitamente estamos suponiendo que ψ no es simplemente un escalar dado que hemos escrito ψ^\dagger en lugar de ψ^* .

donde como consecuencia de (b), $\alpha^i (i = 1, 2, 3)$ también resulta hermítica. Multiplicando la Ec. (2.18) a la izquierda por ψ^\dagger , la Ec. (2.19) a la derecha por ψ , y restandolas entre sí, se obtiene

$$\frac{\partial(\psi^\dagger\psi)}{\partial t} = c(\psi^\dagger\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla\psi + \nabla\psi^\dagger \cdot \boldsymbol{\alpha}\psi), \quad (2.20)$$

la cual puede ponerse en la forma de una ecuación de continuidad $\partial_\mu j^\mu = 0$, verificando así la condición (d)– si definimos el 4-vector densidad de corriente $j^\mu = (\rho, \mathbf{j})$, donde

$$\rho(x) = \psi^\dagger(x)\psi(x) \quad (2.21)$$

$$\mathbf{j}(x) = \psi^\dagger(x)\boldsymbol{\alpha}\psi(x). \quad (2.22)$$

Aplicando dos veces el operador de la Ec.(2.18) se tiene

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \sum_{i,j=1}^3 \frac{1}{2} (\alpha^i \alpha^j + \alpha^j \alpha^i) \frac{\partial \psi}{\partial x^i \partial x^j} - i\hbar mc^3 \sum_{i=1}^3 (\alpha^i \beta + \beta \alpha^i) \frac{\partial \psi}{\partial x^i} + \beta^2 mc^2. \quad (2.23)$$

La Ec. (2.16), que verifica (c), puede ser satisfecha si imponemos las siguientes relaciones

$$\alpha^i \alpha^j + \alpha^j \alpha^i = 2\delta_{ij}, \quad (2.24)$$

$$\alpha^i \beta + \beta \alpha^i = 0, \quad (2.25)$$

$$\alpha^{i2} = \beta^2 = 1. \quad (2.26)$$

Finalmente, podemos asegurar la covarianza de Lorentz si escribimos la ecuación de Dirac en la forma

$$(i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc)\psi = 0, \quad (2.27)$$

donde hemos definido $\gamma^\mu = (\gamma^0, \boldsymbol{\gamma}) = (\beta, \beta\boldsymbol{\alpha})$. Estrictamente, la última ecuación se puede considerar covariante de Lorentz sólo si las cantidades γ^μ forman un 4-vector. Para una demostración de esta propiedad se puede ver, por ejemplo, la Ref. [47]

Una representación explícita de las matrices de Dirac $\boldsymbol{\alpha}$ y β está dada por la *representación standard*

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

donde $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ son las *matrices de Pauli*

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

Soluciones de la ecuación de Dirac para la partícula libre

Busquemos soluciones a la ecuación de Dirac para una partícula libre de todo campo externo. Después de separar las dependencias espacial y temporal de la función de onda $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$, la ecuación de onda independiente del tiempo resulta

$$H_{free}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

o, en la representación standard,

$$\begin{pmatrix} mc^2 & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

donde hemos escrito el espinor de cuatro componentes ψ en términos de espinores de dos componentes φ y χ .

Dado que el operador impulso \mathbf{p} conmuta con H_{free} , se puede elegir que los autoestados de energía sean también autoestados de impulso $\psi_{\mathbf{p}}$, esto es, estados de impulso definido \mathbf{p}

$$\psi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \quad (2.32)$$

Introduciendo $\psi_{\mathbf{p}}$ en la Ec. (2.31) esta última tendrá soluciones no triviales si el determinante del sistema de ecuaciones se anula. Usando, entonces, la propiedad

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A} \times \mathbf{B} \quad (2.33)$$

de las matrices de Pauli, se obtiene

$$E_p^{(\lambda)} = \lambda \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}, \quad \lambda = \pm, \quad (2.34)$$

y

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(\lambda)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sqrt{\frac{mc^2 + \lambda E_p}{\lambda 2E_p}} \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \frac{c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{mc^2 + \lambda 2E_p} \varphi_0 \end{pmatrix} e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \lambda E_p t)/\hbar}. \quad (2.35)$$

Como puede verse a partir de la Ec. (2.34) el espectro de energías está compuesto de dos continuos de energías $E_p^{(+)} \geq mc^2$ and $E_p^{(-)} \leq -mc^2$. La existencia de este continuo de energía negativa muestra que no resulta aplicable una formulación variacional al Hamiltoniano de Dirac. Aunque sólo hemos considerado las soluciones para una partícula libre, este es también el caso para los potenciales de interés en problemas atómicos y moleculares. Cuando consideramos la electrodinámica cuántica, esos estados electrónicos de energía negativa se re-interpretan como estados positrónicos de energía positiva.

2.3.2 La ecuación de Dirac para una partícula en un campo externo

La forma covariante de la ecuación de Dirac, (2.27), para la partícula libre, da lugar a la correspondiente ecuación de Dirac covariante para una partícula bajo la influencia de un campo electromagnético externo descrito por el 4-potencial $A^\mu = (\phi/c, \mathbf{A})$. En efecto, la prescripción de acoplamiento mínimo $p^\mu \rightarrow p^\mu - qA^\mu$ produce

$$[\gamma^\mu (i\hbar\partial_\mu - qA_\mu) - mc]\psi = 0, \quad (2.36)$$

lo cual, en notación tridimensional resulta

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + \beta mc^2 + q\phi]\psi, \quad \boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}. \quad (2.37)$$

La Ec. (2.37) describe, por ejemplo, el comportamiento de un electrón ($q = -e = -|e|$) que tiene una energía potencial $V(\mathbf{r}) = -e\phi(\mathbf{r})$. Para potenciales independiente del tiempo la función de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ puede escribirse como $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$ dando lugar a la *ecuación de Dirac independiente del tiempo*

$$E\psi = [c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + \beta mc^2 + q\phi]\psi. \quad (2.38)$$

Como ejemplo de una partícula en un campo externo, consideremos el importante caso de un electrón en campo central.

La ecuación de Dirac para una partícula en un campo central

Un problema de interés particular es el caso cuando la energía potencial tiene simetría esférica, $V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)$, es decir, el potencial sólo depende de la distancia (pero no de la dirección de la posición relativa) entre el electrón y el centro de fuerza, como ocurre con el potencial nuclear en los átomos. Hablando estrictamente, la repulsión electrón-electrón en otros átomos diferentes al hidrógeno destruye la invariancia rotacional, al igual que en la mecánica cuántica no relativista.

La ecuación de Dirac para los estados estacionarios ψ es

$$\begin{pmatrix} V(r) + mc^2 & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & V(r) - mc^2 \end{pmatrix} \psi = E\psi. \quad (2.39)$$

Debido a la simetría esférica del campo, los operadores de impulso angular \mathbf{J} y de paridad $P = e^{i\varphi}\gamma^0 P_0$ (donde $P_0\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$) conmutan con el Hamiltoniano. Por lo tanto, podemos elegir estados de energía, impulso angular y paridad definidos

$$\psi_{jlm}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \varphi_{jlm}(\mathbf{r}, t) \\ \chi_{jlm}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}, \quad (2.40)$$

donde φ_{jlm} y χ_{jlm} son espinores de dos componentes a determinar. Dado que el operador $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$ que aparece en la Ec. (2.39) cambia la paridad, los dos espinores φ y χ deben tener paridades opuestas.

Las autofunciones de los operadores de impulso angular y paridad son espinores esféricos denotados como Ω_{jlm} y definidos por

$$\Omega_{jlm} = \sum_{m', m_s} \left(l \frac{1}{2} j \middle| m' m_s m \right) Y_{lm'} \chi_{\frac{1}{2} m_s}. \quad (2.41)$$

Aquí los espinores de dos componentes $\chi_{\frac{1}{2} m_s}$ son autofunciones de los operadores de espín $\mathbf{S}^2 = \hbar^2 \boldsymbol{\sigma}^2 / 4$ and $S_z = \hbar \sigma_z / 2$

$$\chi_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.42)$$

y $P_0 \Omega_{jlm} = (-1)^l \Omega_{jlm}$.

Proponiendo

$$\varphi_{jlm}(\mathbf{r}) = ig(r)\Omega_{jlm}(\mathbf{r}/r) \quad (2.43)$$

$$\chi_{jl'm}(\mathbf{r}) = -f(r)\Omega_{jl'm}(\mathbf{r}/r) \quad (2.44)$$

con $l' = 2j - l$, y luego de algunas manipulaciones [47] obtenemos

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\varphi_{jlm} = -\Omega_{jlm} \left(\hbar \frac{dg}{dr} + \frac{\kappa + 1}{r} \hbar g(r) \right) \quad (2.45)$$

y

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\chi_{jl'm}(\mathbf{r}) = -i\Omega_{jl'm} \left(\hbar \frac{df}{dr} - \frac{\kappa - 1}{r} \hbar f(r) \right), \quad (2.46)$$

hemos definido el operador κ como

$$\kappa = \hbar + \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (2.47)$$

Insertando las Ecs. (2.45) y (2.46) en la Ec. (2.39), podemos eliminar las funciones angulares de la ecuación de Dirac, obteniendo así ecuaciones diferenciales para las funciones radiales f y g

$$\hbar c \frac{dg(r)}{dr} + (1 + \kappa)\hbar c \frac{g(r)}{r} - [E + mc^2 - V(r)]f(r) = 0 \quad (2.48)$$

$$\hbar c \frac{df(r)}{dr} + (1 - \kappa)\hbar c \frac{f(r)}{r} + [E - mc^2 - V(r)]g(r) = 0, \quad (2.49)$$

o, con las sustituciones

$$F(r) = rf(r) \quad G(r) = rg(r), \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \hbar c \frac{dG(r)}{dr} + \hbar c \frac{\kappa}{r} G(r) - [E + mc^2 - V(r)]F(r) &= 0 \\ \hbar c \frac{dF(r)}{dr} - \hbar c \frac{\kappa}{r} F(r) + [E - mc^2 - V(r)]G(r) &= 0, \end{aligned} \quad (2.51)$$

que son las ecuaciones diferenciales acopladas usadas habitualmente para la obtención de las funciones de onda radiales F y G de la ecuación de Dirac en el caso de un potencial esféricamente simétrico $V(r)$.

La ecuación de Dirac para el campo de Coulomb

Un ejemplo particular de un campo central es el de un átomo (monoelectrónico) hidrogenoide que tiene una carga central nuclear Ze . La energía potencial está dada por $V(r) = -e\phi(r) = -Z\alpha\hbar c/r$, donde α es la constante de estructura fina. Como hemos visto en la sección previa, se puede obtener en forma exacta la parte angular de la solución de la ecuación de Dirac, mientras que las funciones de onda radiales se obtienen resolviendo el par de ecuaciones acopladas (2.51). Analizando el comportamiento de las soluciones de las ecuaciones radiales en la proximidad del origen ($r \sim 0$) y suponiendo un desarrollo en

serie de potencias $G = ar^\gamma$ y $F = br^\gamma$ como *ansatz*, se deduce que si $\gamma^2 = \kappa^2 - (Z\alpha)^2$ existe una solución no nula, es decir, si se cumple

$$\gamma = \pm\sqrt{\kappa^2 - (Z\alpha)^2} = \pm\sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}. \quad (2.52)$$

Imponiendo el requerimiento de que tanto la integral de normalización como el valor medio del operador de energía potencial no deben diverger, se demuestra que γ debe ser positivo. Entonces, para estados $j + \frac{1}{2} = 1$ existirá una solución si $Z < 1/\alpha \simeq 137$.

Las expresiones finales para las funciones de onda radiales normalizadas de estados ligados son

$$\left. \begin{array}{l} g(r) \\ f(r) \end{array} \right\} = \frac{\pm(2\eta)^{3/2}}{\Gamma(2\gamma + 1)} \sqrt{\frac{(mc^2 \pm E)\Gamma(2\gamma + n' + 1)}{4mc^2 \frac{(n'+\gamma)mc^2}{E} \left(\frac{(n'+\gamma)mc^2}{E} - \kappa\right) n!}} \\ \times (2\eta r)^{\gamma-1} e^{-\eta r} \left[\left(\frac{(n' + \gamma)mc^2}{E} - \kappa \right) F(-n', 2\gamma + 1; 2\eta r) \right. \\ \left. \mp n' F(1 - n', 2\gamma + 1; 2\eta r) \right], \quad (2.53)$$

donde F representa la función hipergeométrica confluyente, y hemos definido

$$\eta = \frac{(m^2c^4 - E^2)^{1/2}}{\hbar c}, \quad (2.54)$$

el *número cuántico principal* n está relacionado con

$$n' = \frac{Z\alpha E}{\hbar c\eta} - \gamma \quad (2.55)$$

a través de la relación

$$n = n' + |\kappa| = n' + j + \frac{1}{2}. \quad (2.56)$$

Los correspondientes autovalores están dados por

$$E = mc^2 \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{\left[n - j - \frac{1}{2} + \left[\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - (Z\alpha)^2 \right]^{1/2} \right]^2} \right]^{-1/2}, \quad (2.57)$$

donde

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ \kappa &= \pm\left(j + \frac{1}{2}\right) = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \end{aligned} \quad (2.58)$$

2.3.3 Simetrías de la ecuación de Dirac

Conjugación de la carga

Aplicando la conjugación compleja a la ecuación de Dirac (2.36)

$$[\gamma^{\mu*}(-i\hbar\partial_\mu - qA_\mu) - mc]\psi^* = 0, \quad (2.59)$$

teniendo en cuenta que

$$\gamma^{\mu*} = \gamma^\mu \quad (\text{for } \mu \neq 2) \quad \gamma^{2*} = -\gamma^2, \quad (2.60)$$

y aplicando el operador $\mathcal{C}' = i\gamma^2$ a la ecuación conjugada (2.59) se tiene

$$[\mathcal{C}'\gamma^{\mu*}(-i\hbar\partial_\mu - qA_\mu)\psi^* - mc(\mathcal{C}'\psi^*)] = 0. \quad (2.61)$$

Se verifica fácilmente que el operador \mathcal{C}' satisface la relación $\mathcal{C}'\gamma^{\mu*} = -\gamma^\mu\mathcal{C}'$. Entonces las ec. (2.61) resulta

$$[\gamma^\mu(i\hbar\partial_\mu + qA_\mu) - mc](\mathcal{C}'\psi^*) = 0, \quad (2.62)$$

que corresponde a la ecuación de Dirac de una partícula de masa m igual a la del electrón, pero de carga opuesta $-q$, que tiene autoestados $\mathcal{C}\psi = \mathcal{C}'\mathcal{K}_0\psi$, siendo \mathcal{K}_0 el operador de conjugación compleja. El operador \mathcal{C} es el denominado *operador de conjugación de carga*. Para estados estacionarios, la factorización $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$ da la ecuación de carga conjugada

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - q\phi + q\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}]\mathcal{C}\psi(\mathbf{r}) = -E\mathcal{C}\psi(\mathbf{r}), \quad (2.63)$$

demostrando que los estados de carga conjugada $\mathcal{C}\psi$ corresponden a estados de energía negativa $-E$ si el estado ψ tiene autovalor de energía E .

Inversión temporal

Definamos el operador $\mathcal{T}' = -i\Sigma_y$, donde

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}. \quad (2.64)$$

La aplicación del operador \mathcal{T}' a la ecuación conjugada compleja (2.59) da

$$[\mathcal{T}'\gamma^{\mu*}(-i\hbar\partial_\mu - qA_\mu)\psi^* - mc(\mathcal{T}'\psi^*)] = 0. \quad (2.65)$$

Teniendo en cuenta que \mathcal{T}' satisface las relaciones

$$\mathcal{T}'\gamma^{\mu*} = -\gamma^\mu\mathcal{T}' \quad (\text{for } \mu \neq 0), \quad \mathcal{T}'\gamma^0 = \gamma^0\mathcal{T}' \quad (2.66)$$

obtenemos

$$[\gamma^\mu(i\hbar\partial_\mu + qA_\mu) - mc](\mathcal{T}'\psi^*) = 0, \quad (2.67)$$

2.3.4 Límite no relativista de la ecuación de Dirac monoeléctrica

La ecuación de Dirac para un electrón en presencia de un campo externo y excluyendo la energía de la masa en reposo mc^2

$$H_D\psi(\mathbf{r}) = [-c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + (\beta - 1)mc^2 + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.68)$$

puede escribirse como un par de ecuaciones acopladas para la componente superior o *grande*, ψ^L , y la componente inferior o *pequeña*, ψ^S , de la función de onda de Dirac ψ

$$\begin{cases} V\psi^L + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^S = E\psi^L \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L + (V - 2mc^2)\psi^S = E\psi^S \end{cases} \quad (2.69)$$

A partir de la segunda Ec. (2.69) se tiene la siguiente relación entre las componentes grandes y pequeñas

$$\psi^S = (E - V + 2mc^2)^{-1} c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}\psi^L, \quad (2.70)$$

la cual, luego de reemplazar en la primera de las Ecs. (2.69), produce una ecuación de onda de dos componentes para ψ^L

$$H_{esc}(E)\psi^L = E\psi^L, \quad (2.71)$$

donde

$$H_{esc}(E) = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}(E - V + 2mc^2)^{-1} c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} + V(\mathbf{r}). \quad (2.72)$$

es el Hamiltoniano obtenido por *eliminación de las componentes pequeñas*. La última ecuación tiene la obvia dificultad que el Hamiltoniano $H_{esc}(E)$ depende del autovalor de energía desconocido E . Sin embargo, en el límite no relativista, cuando $E - V \ll mc^2$, se puede usar la aproximación $(E - V + 2mc^2)^{-1} \simeq (2mc^2)^{-1}$ ⁶ y H_{esc} resulta $H_{esc} \simeq H_P$, donde H_P es el Hamiltoniano de Pauli

$$H_P = \frac{1}{2m} [\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A})]^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.73)$$

que describe una partícula no relativista de espín 1/2 que posee una carga igual a la electrónica. Dentro de esta aproximación, las componentes grandes y pequeñas de la función de onda de Dirac están relacionadas por

$$\psi^S = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}}{2mc} \psi^L \quad (2.74)$$

Desarrollando $(E - V + 2mc^2)^{-1}$ en la Ec. (2.72) hasta $\mathcal{O}(mc^2\alpha^4)$, se tiene

$$\begin{aligned} H = H_{Sch} &+ \frac{e\hbar}{m} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \mathbf{s} \cdot (\boldsymbol{\pi} \times \mathbf{E} - \mathbf{E} \times \boldsymbol{\pi}) \\ &- \frac{\pi^4}{8m^3c^2} + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \frac{e\hbar}{2m^3c^2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \pi^2, \end{aligned} \quad (2.75)$$

donde los términos después del Hamiltoniano de Schrödinger representan los Hamiltonianos perturbativos de Zeeman (OZ), Espín-Órbita (SO), *mass-velocity* (MV), Darwin (DW) y *mass-velocity external-field* (MVEF).

⁶La eliminación de las componentes pequeñas se basa en el hecho que $E - V$ es mucho menor que $2mc^2$. Sin embargo, esto no es así cuando V es un potencial central en la región en torno al centro de fuerza donde V diverge. En tal caso, se puede escribir un desarrollo diferente en términos del parámetro $E(2mc^2 - V)^{-1}$. Esta es la base del método ZORA (Zeroth-Order Regular Approximation).

2.4 Métodos relativistas para cálculos de estructura electrónica

At present, computers are a useful aid in research, but they have to be directed by human minds. If one extrapolates their recent rapid development, however, it would seem quite possible that they will take over altogether in theoretical physics. So may be the end is in sight for theoretical physicists, if not for theoretical physics.

—STEPHEN HAWKING

Sólo en algunos casos muy simétricos es posible resolver exactamente la ecuación de Dirac. Esta dificultad para resolver situaciones más realistas tiene dos orígenes; por una parte, en las moléculas no existe simetría central y muchas de las simplificaciones usadas en la solución del átomo de hidrógeno ya no son válidas; y por otra parte, aun los átomos polielectrónicos con simetría central incluyen la interacción entre electrones lo cual también rompe la simetría esférica. La necesidad de superar tales dificultades condujo a hipótesis simplificadoras para modelar los Hamiltonianos no simétricos mediante algunos tratamientos aproximados que consideraremos a continuación.

2.4.1 El método de Dirac-Fock

El método de Dirac-Fock es análogo de cuatro componentes del método ampliamente usado de Hartree-Fock que proporciona la base de todo cálculo *ab initio* en química cuántica. Desde los años 1970's se han usado exitosamente métodos numéricos en cálculos atómicos de Dirac-Fock [25, 44]. Se ensayaron también algunas extensiones a moléculas diatómicas [56, 103, 104], pero la extensión a moléculas poliatómicas demostró ser poco práctica. La alternativa a los métodos numéricos es el uso de desarrollo en funciones de base. Sin embargo, la formulación algebraica sufrió inicialmente del llamado colapso variacional. Este problema fue superado luego del descubrimiento de que las funciones de base para las componentes pequeñas $\{\varphi_\mu^S\}$ deben estar relacionadas con las funciones de base de las componentes grandes $\{\varphi_\mu^L\}$ mediante la condición de balance cinético [100]

$$\{\varphi_\mu^S\} \supseteq \{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \varphi_\mu^L\} \quad (2.76)$$

En el método de Dirac-Fock, que utiliza una función de onda polielectrónica monodeterminantal construida a partir de espinores de cuatro componentes $|j\rangle$, podemos escribir la energía de Dirac-Fock no restringido como

$$E = \sum_{j=1}^N \langle j | h_D | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N [\langle jk | g | jk \rangle - \langle jk | g | kj \rangle]. \quad (2.77)$$

El hamiltoniano monoeléctrico para un electrón en el campo de un núcleo es

$$h_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 + V_{nuc}, \quad (2.78)$$

y

$$g(r_1, r_2) = \frac{1}{r_{12}}. \quad (2.79)$$

Escribiendo los espinores de cuatro componentes en términos de los espinores componentes grande y pequeña j^L y j^S ,

$$|j\rangle = \begin{pmatrix} j^L \\ j^S \end{pmatrix}, \quad (2.80)$$

obtenemos las siguientes expresiones para los elementos de matriz de los operadores mono- y bi-electrónicos

$$\begin{aligned} \langle j | h_D | j \rangle &= c \left[\langle j^L | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | j^S \rangle - \langle j^S | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | j^L \rangle \right] \\ &+ \langle j^L | V_{nuc} | j^L \rangle + \langle j^S | V_{nuc} - 2c^2 | j^S \rangle, \end{aligned} \quad (2.81)$$

$$\langle jk | g | jk \rangle = \langle j^L k^L | j^L k^L \rangle + \langle j^L k^S | j^L k^S \rangle + \langle j^S k^L | j^S k^L \rangle + \langle j^S k^S | j^S k^S \rangle, \quad (2.82)$$

$$\langle jk | g | kj \rangle = \langle j^L k^L | k^L j^L \rangle + \langle j^L k^S | k^L j^S \rangle + \langle j^S k^L | k^S j^L \rangle + \langle j^S k^S | k^S j^S \rangle. \quad (2.83)$$

Desarrollando las componentes grandes y pequeñas en una base de espinores de dos componentes $\{|\varphi_\mu^L\rangle, |\varphi_\mu^S\rangle\}$

$$|j^L\rangle = \sum_\mu c_{\mu j}^L |\varphi_\mu^L\rangle, \quad |j^S\rangle = \sum_\mu c_{\mu j}^S |\varphi_\mu^S\rangle, \quad (2.84)$$

definiendo los elementos de matriz de la energía potencial nuclear, el solapamiento, la energía cinética y la matriz densidad mediante

$$V_{\mu\nu}^{XX} = \langle \varphi_\mu^X | V_{nuc} | \varphi_\nu^X \rangle, \quad (2.85)$$

$$S_{\mu\nu}^{XX} = \langle \varphi_\mu^X | \varphi_\nu^X \rangle, \quad (2.86)$$

$$\Pi_{\mu\nu}^{XY} = \langle \varphi_\mu^X | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | \varphi_\nu^Y \rangle \quad (2.87)$$

$$D_{\mu\nu}^{XY} = \sum_{j=1}^N c_{\mu j}^{X\dagger} c_{\nu j}^Y, \quad (2.88)$$

respectivamente, donde X y Y pueden ser L o S , con las restricción que para los elementos de matriz de la energía cinética $X \neq Y$, la energía de Dirac-Fock resulta función de los coeficientes de las componentes grandes y pequeñas

$$E = E(c_{\mu j}^L, c_{\mu j}^S). \quad (2.89)$$

Diferenciando con respecto a los coeficientes $c_{\mu j}^L$ y $c_{\mu j}^S$, se tiene la siguiente representación matricial de las ecuaciones de Dirac-Fock

$$\begin{pmatrix} \mathbf{F}^{LL} - \varepsilon \mathbf{S}^{LL} & \mathbf{F}^{LS} \\ \mathbf{F}^{SL} & \mathbf{F}^{SS} - \varepsilon \mathbf{S}^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}^{LL} \\ \mathbf{c}^{SS} \end{pmatrix} = 0, \quad (2.90)$$

donde los elementos de los diferentes bloques de la matriz de Fock están definidos por

$$F_{\mu\nu}^{LL} = V_{\mu\nu}^{LL} + \sum_{\kappa\lambda} \left[D_{\kappa\lambda}^{LL} \{ \langle \mu^L \kappa^L | \nu^L \lambda^L \rangle \} - \langle \mu^L \kappa^L | \lambda^L \nu^L \rangle \right] + D_{\kappa\lambda}^{SS} \langle \mu^L \kappa^S \nu^L \lambda^S \rangle, \quad (2.91)$$

$$F_{\mu\nu}^{SS} = V_{\mu\nu}^{SS} - 2c^2 S_{\mu\nu}^{SS} + \sum_{\kappa\lambda} \left[D_{\kappa\lambda}^{SS} \{ \langle \mu^S \kappa^S | \nu^S \lambda^S \rangle \} - \{ \langle \mu^S \kappa^S | \lambda^S \nu^S \rangle \} \right] + D_{\kappa\lambda}^{SS} \langle \mu^S \kappa^L | \nu^S \lambda^L \rangle, \quad (2.92)$$

$$F_{\mu\nu}^{LS} = c\Pi_{\mu\nu}^{LS} - \sum_{\kappa\lambda} D_{\mu\nu}^{LS} \langle \mu^L \kappa^S | \lambda^L \nu^S \rangle = F_{\mu\nu}^{SL\dagger}. \quad (2.93)$$

2.4.2 Métodos Perturbativos

Para la mayoría de los elementos de la tabla periódica los efectos de la relatividad son más bien pequeños. Por lo tanto, para un gran grupo de compuestos, los efectos relativistas se pueden considerar como una perturbación a las energías y estados no perturbados de Hamiltonianos más simples. Estos métodos de dos componentes basados en teoría de perturbaciones tienen la virtud de ser computacionalmente menos exigentes que los de cuatro componentes.

En la Sección 2.3.4 hemos considerado la cuestión de la obtención del límite no relativista de la ecuación de Dirac. Allí se demostró que manipulando la ecuación de Dirac, mediante la eliminación de la componente pequeña, y aproximando el Hamiltoniano efectivo resultante, se recupera el Hamiltoniano de Schrödinger (o de Pauli). Sin embargo, rigurosamente ni el Hamiltoniano de Dirac ni la ecuación de Dirac tienen límites convergentes cuando c tiende a infinito. Diferentes métodos han abordado este problema de determinar el límite no relativista y cómo incluir perturbativamente los efectos de la relatividad. Siguiendo la clasificación de Kutzelnigg, podemos caracterizar estos métodos de acuerdo al comportamiento de su desarrollo en potencias de c^{-2} .

Las resolventes de las ecuaciones de Dirac y Schrödinger están definidas por

$$G(z)(z - H_D + c^2) = 1, \quad G_0(z)(z - H_{Sch}) = 1, \quad (2.94)$$

tales que $G(z)$ y $G_0(z)$ están relacionadas mediante

$$G(z) = \begin{pmatrix} G_0(1 - MG_0)^{-1} & G_0(1 - MG_0)^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} k / 2c \\ k \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} (1 - MG_0)^{-1} / 2c & k / (2c^2) + k \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} G_0(1 - MG_0)^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} k / (4c^2) \end{pmatrix}, \quad (2.95)$$

donde

$$M = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} (k - 1) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} (V - E) k \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \quad (2.96)$$

y

$$k = \left(1 - \frac{V - E}{2mc^2} \right)^{-1}. \quad (2.97)$$

Para $c \rightarrow \infty$ obtenemos el límite no relativista

$$\lim_{c \rightarrow \infty} G(z) = \begin{pmatrix} G_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.98)$$

En consecuencia, es un rasgo notable de la ecuación relativista que exista un límite no relativista para la resolvente del Hamiltoniano de Dirac $G(z)$ aunque no existe para el Hamiltoniano mismo.

Bajo los próximos tres títulos resumiremos, siguiendo a Kutzelnigg [55], una variedad de métodos agrupados de acuerdo a su comportamiento analítico en términos del parámetro de perturbación. Entre los tres grupos, el primero es el más riguroso, mientras que el último grupo resulta ser el de peor comportamiento; el segundo grupo tiene una posición intermedia entre estos dos comportamientos extremos.

Teoría de Perturbaciones Directa

Se ha demostrado que es posible desarrollar una teoría de perturbaciones sin recurrir al desacoplamiento de las componentes grandes y pequeñas [54]. En esta teoría se mantienen las cuatro componentes aun en el límite no relativista. Esta teoría recibe el nombre de *teoría de perturbaciones directa*. Se pueden hallar antecedentes de esta técnica en los métodos de Sewell [99], Rutkowsky [98] y Gesztesy, Groose y Thaller [40].

La prescripción consiste en proceder de diferente manera con los autoestados de energías positiva y negativa de la ecuación de Dirac. En el caso de este último, se resta $2mc^2$ de H_D y se aplica la siguiente transformación

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varphi \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi \\ c\chi \end{pmatrix} = \psi^+. \quad (2.99)$$

Esta transformación cambia la métrica desde la métrica identidad a

$$S^+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/c^2 \end{pmatrix} \quad (2.100)$$

y el operador de Dirac a

$$H_D \rightarrow H_D^+ = \begin{pmatrix} V & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2 + V/(mc^2) \end{pmatrix}, \quad (2.101)$$

de tal manera que la ecuación de Dirac resulta

$$H_D^+ \psi^+ = E^+ S^+ \psi^+, \quad E^+ = E - mc^2. \quad (2.102)$$

En el caso de estados de energía negativa, las Ecs. (2.99) y (2.100) se reemplazan por

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \tilde{\varphi} \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c\varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \psi^-. \quad (2.103)$$

y

$$S^- = \begin{pmatrix} 1/c^2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.104)$$

y las Ecs. (2.101) y (2.102) por

$$H_D \rightarrow H_D^- = \begin{pmatrix} 2 + V/(mc^2) & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & V \end{pmatrix}, \quad (2.105)$$

y

$$H_D^- \psi^- = E^- \psi^-, \quad E^- = E + mc^2. \quad (2.106)$$

Tanto H_D^+ como S^+ tienen desarrollos en $1/c^2$ bien definidos

$$H_D^+ = H_D^{(0)} + c^{-2} H_D^{(2)}, \quad S^+ = S^{(0)} + c^{-2} S^{(2)}, \quad (2.107)$$

$$H_D^{(0)} = \begin{pmatrix} V & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2m \end{pmatrix} \quad H_D^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix}, \quad (2.108)$$

$$S^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.109)$$

El límite no relativista de la ecuación de Dirac con métrica dependiente de c , Ec. (2.101), es

$$H_D^{(0)} \psi^{(0)} = E_0 S^{(0)} \psi^{(0)}, \quad (2.110)$$

la cual es la ecuación de onda lineal para partículas no relativistas de espín 1/2 en términos de espinores de cuatro componentes. El Hamiltoniano $H_D^{(0)}$ es el *Hamiltoniano de Lévy-Leblond*, que resulta del estudio de las representaciones irreducibles del grupo de Galileo [66, 67]. Es notable que $H_D^{(0)}$ describe el espín correctamente, incluida la razón giro-magnética $g = 2$.

Hamiltonianos efectivos para la componente grande

El método de eliminación de las componentes pequeñas bosquejado en la Sección 2.3.4 es una manera habitual de obtener el límite no relativista de la ecuación de Dirac. Como se ha demostrado, este método está basado en la construcción de un Hamiltoniano efectivo de dos componentes H^{eff} cuyas autofunciones son las componentes grandes de la función de onda de Dirac. Como se señaló en la mencionada Sección, este Hamiltoniano resulta dependiente de la energía. Esta dificultad se puede superar mediante una transformación de similaridad con la condición de normalización intermedia [55]. En cualquier caso, usualmente se desarrolla el H^{eff} resultante en potencias de c^{-2} . Cuando este desarrollo es válido, es posible aplicar formalmente la teoría de perturbaciones usual con c^{-2} como parámetro perturbativo. Sin embargo, estos Hamiltonianos generalmente tienen singularidades espurias no presentes en H_D . En particular, a partir de la deducción de la Sección 2.3.4, es claro que la aproximación usada para obtener H_{esc} es legítima para $|V - E| < 2mc^2$, es decir, para un potencial de Coulomb y un estado ligado, cuando $r > Z/(2mc^2 + E)$.

Sin embargo, debemos decir que es posible superar las dificultades anteriores particionando el denominador que aparece en el proceso de eliminar la componente pequeña de una manera diferente, tal como

$$\left(1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right)^{-1} = \frac{2mc^2}{2mc^2 - V} \left(1 + \frac{E}{2mc^2 - V}\right)^{-1}. \quad (2.111)$$

Por lo tanto, el hamiltoniano efectivo resulta una serie de potencias en el nuevo parámetro de expansión

$$\frac{-E}{2mc^2 - V}. \quad (2.112)$$

Este procedimiento se conoce como el método de *aproximación regular*, y su desarrollo truncado al orden más bajo es el método ZORA (*Zeroth-Order Regular Approximation*) [109, 18]. Se ha demostrado que el Hamiltoniano ZORA es inferiormente acotado para potenciales atractivos tipo Coulómbicos y $Z < 137$ [108]. En esta referencia también se discute la correspondencia entre los espectros de autovalores de Dirac y ZORA. Debe notarse que H_{ZORA} no diverge para ningún valor de r y, en particular, el origen del centro de fuerza ya no es un punto singular.

Transformaciones de tipo Foldy-Wouthuysen

Bajo este título incluimos el Hamiltoniano original de Foldy-Wouthuysen [35] y métodos relacionados al mismo [84]. La idea general es usar una transformación de similaridad para transformar el hamiltoniano de Dirac (excluyendo la masa en reposo) a una forma diagonal por bloques

$$H_{FW} = \Omega^\dagger H_D \Omega = \begin{pmatrix} H_{FW}^+ & 0 \\ 0 & H_{FW}^- \end{pmatrix}, \quad (2.113)$$

esto es, los estados de energía positiva se desacoplan de los estados de energía negativa. Sin embargo, no se conoce H_{FW}^+ de manera cerrada y la única manera conocida de construirlo es mediante su desarrollo en potencias de c^{-1} sin una validación rigurosa [78]. Las dificultades con este método surgen del hecho que las autofunciones ψ^{FW} del Hamiltoniano H_{FW}^+ difieren de las componentes grandes de la función de onda de Dirac, y mientras el último es analítico en c^{-1} , el primero no. Además, ψ^{FW} más bien resulta altamente singular en $r = 0$ y no normalizable. Debido a este tipo de problemas la reputación de este método decayó hace unos veinte años. Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno, aun cuando la corrección de segundo orden a la energía obtenida con H_{FW}^+ da el valor correcto, la corrección de cuarto orden tiene contribuciones de dos términos divergentes de signos opuestos, resultando indeterminada [77]. Los términos de órdenes superiores resultan aun más singulares y no hay manera evidente y sistemática de renormalizar los resultados.

2.4.3 Otros métodos

Deberíamos también mencionar la existencia de otros métodos que incluyen los efectos de la relatividad usados en cálculos de estructura electrónica. Ejemplos de ellos son los métodos basados en la teoría de la funcional densidad (DFT) y los de potenciales del “core” efectivos relativistas (métodos RECP). Sin embargo, como éstos no están directamente relacionados con esta tesis, no serán discutidos aquí.

Capítulo 3

La Relatividad y los parámetros de la RMN

3.1 Los parámetros de la Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía se puede caracterizar como el análisis de la respuesta de la materia (es decir, de las transiciones entre estados) a su excitación por parte de una radiación específica. Típicamente, como consecuencia de la emisión o absorción de un cuanto de radiación de frecuencia ν la materia cambia su energía en una cantidad $\Delta E = h\nu$. Por lo tanto, la escala de frecuencia también determina la escala de energía o, en otras palabras, los estados de la materia involucrados en las transiciones. La espectroscopía basada en el espectro visible predominó hasta el desarrollo de las técnicas basadas en ondas de radio a finales de los años 1940 dando lugar a la Resonancia Magnética Nuclear (RMN). De allí en más, los estudios de RMN sufrieron una rápida expansión convirtiéndose pronto en una herramienta fundamental para el análisis de estructuras atómicas y moleculares.

El fenómeno de la RMN está basado en la propiedad de los núcleos de tener momentos dipolares magnéticos $\boldsymbol{\mu}$ asociados con sus impulsos angulares nuclear intrínsecos del espín \mathbf{I} . En consecuencia, la aplicación de un campo magnético externo a un sistema de núcleos magnéticos da lugar a una energía magnética debida tanto a la interacción entre los momentos magnéticos nucleares con el campo externo como a la interacción de pares de núcleos entre sí. La primera está descrita por el tensor de *apantallamiento magnético nuclear* tensor σ_{ij} en tanto que la última está caracterizada por los tensores *directo*, D_{ij} , e *indirecto de acoplamiento entre espines nucleares*, J_{ij} .

El origen de los parámetros σ , D y J se puede entender en términos de la interacción de momentos dipolares cuánticos en presencia de un campo externo. Un núcleo magnético \mathbf{I}_N despojado de sus electrones y ubicado en un campo magnético \mathbf{B} tiene una energía magnética $\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{B}$. Sin embargo, el campo magnético generado por la corriente electrónica modifica esta interacción, apantallando o reforzando así el campo externo.

Fenomenológicamente, el corrimiento a la energía puede ser descrita mediante una expresión de la forma

$$\Delta E_N = -\mu_{Ni} B_j (\delta_{ij} - \sigma_{ij}), \quad (3.1)$$

donde $-\sigma_{ij} B_j$ es la i -ésima componente del campo producido por la corriente electrónica y el corrimiento de energía $\mu_{Ni} \sigma_{ij} B_j$ define el tensor σ .

3.2 Teoría de los parámetros de la RMN

La aplicación de un campo magnético externo a un sistema de electrones y núcleos revela sus grados de libertad de espín, que carecen de contraparte clásica. Como consecuencia, la degeneración asociada a diferentes estados de espín se rompe y el espectro de energía muestra desdoblamiento debidos a los valores discretos que pueden asumir la componente de los espines electrónico \mathbf{s} y nuclear \mathbf{I}_N sobre la dirección del campo.

En la espectroscopía de RMN, el campo magnético tiene dos orígenes: el campo externo uniforme aplicado \mathbf{B} , y el campo producido por los momentos magnéticos de los núcleos asociados a sus espines nucleares \mathbf{I}_N . Denotaremos estos campos como \mathbf{A}_B y \mathbf{A}_N , respectivamente, y están dados por

$$\mathbf{A}_B = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (3.2)$$

$$\mathbf{A}_N = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_N \hbar \mathbf{I}_N \times \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3}, \quad (3.3)$$

donde $\mathbf{r}_N = \mathbf{r} - \mathbf{R}_N$ es la posición del electrón relativa al núcleo N.

3.2.1 Teoría no relativista

La descripción no relativista de los grados de libertad de espín de un sistema de electrones que se mueven en el campo de núcleos fijos, y en presencia de un campo magnético $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, se obtiene reemplazando el hamiltoniano de Schrödinger, Ec. (2.15), por el Hamiltoniano de Pauli

$$H_P = \frac{1}{2m} \sum_i [\boldsymbol{\sigma}_i \cdot (\mathbf{p}_i + e \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))]^2 - \sum_N \sum_i \frac{Z_N e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{iN}} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.4)$$

Como se demostró en la Sección 2.3.4, la Ec. (3.4) representa la generalización del Hamiltoniano de Schrödinger, Ec. (2.15), que incluye las variables de espín $\mathbf{s}_i = (\hbar/2) \boldsymbol{\sigma}_i$ del i -ésimo electrón. Los operadores $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ se pueden representar (para el caso de partículas de espín 1/2) por las matrices de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Usando la propiedad

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A} \times \mathbf{B} \quad (3.6)$$

de las matrices de Pauli en el primer término de la Ec. (3.4), obtenemos

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})^2 = \pi^2 + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \times \boldsymbol{\pi}, \quad (3.7)$$

donde $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Teniendo en cuenta que $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ es un operador multiplicativo, y usando el *gauge de Coulomb*,

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (3.8)$$

tenemos

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})^2 = p^2 + e^2 A^2 + 2e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + e\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A}. \quad (3.9)$$

Por lo tanto, la Ec. (3.4) resulta

$$H_P = H_{Sch} + \frac{e^2}{2m} \sum_i A^2(\mathbf{r}_i) + \frac{e}{m} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i + \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i), \quad (3.10)$$

donde hemos usado la definición del potencial vector $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$. Consideremos ahora el caso en que los potenciales vectoriales son aquellos de interés para la espectroscopía de RMN, es decir, las Ecs.(3.2) y (3.3), dadas arriba. En este caso, la Ec. (3.10) resulta

$$\begin{aligned} H_P = H_{Sch} &+ \frac{e^2}{2m} \sum_i \left[A_B^2(\mathbf{r}_i) + \sum_{NM} \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{A}_M(\mathbf{r}_i) + 2 \sum_N \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{A}_B(\mathbf{r}_i) \right] \\ &+ \frac{e}{m} \sum_i \left[\mathbf{A}_B(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i + \sum_N \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i \right] \\ &+ \frac{e\hbar}{2m} \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \left[\mathbf{B} + \sum_N \mathbf{B}_N(\mathbf{r}_i) \right], \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_N(\mathbf{r}) &= \nabla \times \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \nabla \times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_N \times \mathbf{r}_N}{r_N^3} \right) \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\delta(\mathbf{r}_N) \boldsymbol{\mu}_N + \frac{\boldsymbol{\mu}_N}{r_N^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_N) \mathbf{r}_N}{r_N^5} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

es el campo magnético producido por los momentos dipolares nucleares $\boldsymbol{\mu}_N$. El primer término se anula en todo el espacio excepto en la posición del núcleo. Esto da origen al Hamiltoniano de *Contacto de Fermi* (FC). La Ec. (3.11) se puede escribir como

$$\begin{aligned} H_P &= H_{Sch} + \sum_i \left[H_{BB}(\mathbf{r}_i) + \sum_{NM} H_{I_N I_M}(\mathbf{r}_i) + H_{I_N B}(\mathbf{r}_i) \right. \\ &\quad \left. + H_B(\mathbf{r}_i) + \sum_N H_{I_N}(\mathbf{r}_i) + H_{\sigma B}(\mathbf{r}_i) + \sum_N H_{\sigma I_N}^{FC}(\mathbf{r}_i) + \sum_N H_{\sigma I_N}(\mathbf{r}_i) \right], \end{aligned} \quad (3.13)$$

donde los subíndices en los Hamiltonianos perturbativos indican la dependencia respecto del campo externo, B , los espines nucleares, I_N e I_M , y el espín electrónico, σ , y hemos separado explícitamente el Hamiltoniano de Contacto de Fermi $H_{\sigma I_N}^{FC}$ de la Ec. (3.12).

3.2.2 Teoría relativista

La teoría relativista de los parámetros de la RMN tiene un fundamento similar a su contraparte no relativista. Los corrimientos de energía se calculan mediante teoría de perturbaciones de segundo orden con funciones de onda de cuatro componentes y perturbaciones relativistas deducidas a partir de la aplicación de la prescripción de acoplamiento mínimo al Hamiltoniano completamente relativista.

Partiendo del Hamiltoniano de Dirac obtenemos los Hamiltonian perturbativos

$$H_I = ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}, \quad (3.14)$$

con $\mathbf{A} = \mathbf{A}_N + \mathbf{A}_B$. El Hamiltoniano (3.14) fue usado por primera vez por Pyykkö en la formulación de los análogos relativistas de las teorías de Ramsey del acoplamiento entre espines nucleares [85] y del apantallamiento magnético nuclear [88].

Reemplazando las Ecs. (3.2) y (3.3) en la Ec. (3.14) tenemos

$$H_B = \frac{ec}{2} \mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{B} \quad (3.15)$$

$$H_N = \frac{\mu_0}{4\pi} ec\gamma_N \hbar \frac{\mathbf{r}_N \times \boldsymbol{\alpha}}{r_N^3} \cdot \mathbf{I}_N. \quad (3.16)$$

Por lo tanto, la teoría de perturbaciones de segundo orden proporciona las expresiones relativistas del apantallamiento magnético nuclear en el núcleo N

$$\sigma_{ij}^R(N) = \frac{\mu_0}{8\pi} ec\hbar\gamma_N \sum_n \frac{1}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \langle 0 | (\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r})_i | n \rangle \langle n | \frac{(\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_N)_j}{r_N^3} | 0 \rangle + \text{c.c.}, \quad (3.17)$$

y del acoplamiento indirecto entre los espines nucleares de los núcleos N y M

$$J_{ij}^R = \left(\frac{\mu_0 ec\hbar}{4\pi} \right)^2 \gamma_N \gamma_M \sum_n \frac{1}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \langle 0 | \frac{(\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_N)_i}{r_N^3} | n \rangle \langle n | \frac{(\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_M)_j}{r_M^3} | 0 \rangle + \text{c.c.} \quad (3.18)$$

Debemos notar que, en el régimen relativista, no aparece ningún Hamiltoniano perturbativo cuadrático en \mathbf{A} . Por lo tanto, debemos verificar cómo σ_{ij}^R y J^R dan lugar a los parámetros no relativistas. Éste es el tema del próximo párrafo.

3.2.3 Correcciones relativistas a los parámetros de la RMN

Los tensores relativistas de la RMN σ_{ij}^R y J_{ij}^R , Ecs. (3.17) y (3.18), se calculan en términos de elementos de matriz de operadores que contienen las matrices de Dirac $\boldsymbol{\alpha}$ entre funciones de onda de cuatro componentes ψ . La relación entre las componentes grande y pequeña de ψ fue tratada en la Sección 2.3.4. En esta Sección consideraremos las consecuencias de aproximar la relación exacta entre las componentes grande y pequeña sobre el cálculo de los elementos de matriz que se necesitan en las expresiones de los tensores σ_{ij} y J_{ij} .

El límite no relativista

Los límites no relativistas de los parámetros de la RMN se obtienen formalmente haciendo tender c a infinito. Esto corresponde a aproximar los elementos de matriz de las Ecs. (3.17) y (3.18) desarrollando la relación entre las componentes grande y pequeña de las funciones de onda relativistas ψ en potencias de $(1/c)$ y reteniendo sólo el más bajo orden en $(1/c)$.

Las matrices de Dirac $\boldsymbol{\alpha}$ que aparecen en los elementos de matriz entre funciones de onda de cuatro componentes ψ mezclan componentes grandes y pequeñas haciendo que los elementos de matriz entre funciones de onda de energías positiva y negativa sean mayores que aquellos entre autofunciones correspondientes a autovalores de energía del mismo signo. En la aproximación de más bajo orden, las componentes grande y pequeña están relacionadas a través de la Ec. (2.74). Por lo tanto, se pueden escribir los elementos de matriz sólo en términos de las componentes grandes, aproximadamente, como

$$\langle 0 | \frac{\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_N}{r_N^3} | i \rangle \simeq \frac{1}{2mc} \langle 0^L | \left\{ \frac{\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{r}_N}{r_N^3}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right\} | i^L \rangle, \quad (3.19)$$

donde $\{...\}$ denota el anticonmutador. La evaluación explícita de este anticonmutador da

$$\left\{ \frac{\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{r}_N}{r_N^3}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right\} = -2 \frac{\mathbf{l}_N}{r_N^3} - 4\pi \hbar \boldsymbol{\sigma} \delta(\mathbf{r}_N) + \hbar \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}}{r_N^3} - \frac{3(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}_N)\mathbf{r}_N}{r_N^5} \right), \quad (3.20)$$

a partir de lo cual tenemos la aproximación de $\mathcal{O}(c^0)$ de los elementos de matriz de los Hamiltonianos perturbativos

$$\langle i | H_N | j \rangle \simeq \langle i^L | H^{PSO} + H^{FC} + H^{SD} | j^L \rangle, \quad (3.21)$$

donde

$$H^{PSO} = -\frac{\mu_0 e \gamma_N \hbar}{4\pi m} \frac{\mathbf{l}_L \cdot \mathbf{r}_N}{r_N^3} \quad (3.22)$$

$$H^{FC} = -\frac{\mu_0 e \gamma_N \hbar}{m} \delta(\mathbf{r}_N) \mathbf{s} \cdot \mathbf{I}_N \quad (3.23)$$

$$H^{SD} = \frac{\mu_0 e \gamma_N \hbar}{4\pi m} \left(\frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}_N}{r_N^3} - 3 \frac{(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_N)(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_N)}{r_N^5} \right) \quad (3.24)$$

son los Hamiltonianos paramagnéticos ya obtenidos en la teoría no relativista. El término diamagnético surge a partir de las expresiones de teoría de perturbaciones de segundo orden (3.17) y (3.18) cuando se toman como estados intermedios estados de energía negativa para los cuales es válida la aproximación $E_n^{(0)} - E_0^{(0)} \simeq 2mc^2$ [7, 101].

3.3 El cálculo de los parámetros de la RMN

El cálculo de los parámetros de la RMN requiere, tanto en el régimen relativista como en el no relativista (Sección 3.2), el uso de teoría de perturbaciones de primer y segundo orden. Por lo tanto, se puede aplicar la habitual teoría de Rayleigh-Schrödinger; una formulación diferente, aunque equivalente, se basa en el uso del método del *propagador de polarización* o función de Green.

3.3.1 Teoría de respuesta lineal

Consideremos un sistema con un hamiltoniano dependiente del tiempo H_0 . Queremos calcular la respuesta lineal de este sistema a una perturbación externa dependiente del tiempo cuya interacción con el sistema molecular está descrita por $V_t(\mathbf{r})$. Supondremos que la perturbación se anula en $t = -\infty$, esto es, $V_{-\infty}(\mathbf{r}) = 0$. El Hamiltoniano no perturbado satisface la ecuación de autovalores

$$H_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle, \quad (3.25)$$

mientras que el Hamiltoniano perturbado dependiente del tiempo ($H_0 + V_t$) satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = (H_0 + V_t) |\psi\rangle. \quad (3.26)$$

Los correspondientes operadores densidad son $\rho(t) = |\psi\rangle \langle\psi|$ y $\rho_0 = |0\rangle \langle 0|$. Transformando a la representación de interacción

$$\rho_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-iH_0 t/\hbar}, \quad (3.27)$$

la evolución temporal de ρ_I está dada por

$$i\hbar \frac{d\rho_I(t)}{dt} = [V_t(t), \rho_I(t)], \quad (3.28)$$

donde

$$V_t(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V_t e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (3.29)$$

es la representación de interacción del operador de Schrödinger V_t . Las condiciones iniciales para ψ ($\lim_{t \rightarrow -\infty} |\psi\rangle = |0\rangle$) implican que

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \rho_I(t) = \rho_0. \quad (3.30)$$

Una solución formal a la Ec. (3.28) con condición inicial (3.30) está dada por

$$\rho_I(t) = \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [V_t(t'), \rho_I(t')] dt'. \quad (3.31)$$

La expresión de respuesta lineal para ρ_I se obtiene sustituyendo el $\rho_I(t')$, del segundo miembro, por ρ_0 , es decir,

$$\rho_I(t) = \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [V_t(t' - t), \rho_0] dt'. \quad (3.32)$$

Esta expresión de respuesta lineal para $\rho_I(t)$ nos permite calcular el valor medio de un operador arbitrario P en el estado ψ como

$$\langle \psi | P | \psi \rangle = \langle 0 | P | 0 \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle P; V_I(t' - t) \rangle \rangle dt', \quad (3.33)$$

donde hemos definido la *función de Green de dos tiempos retardada* o *propagador*

$$\langle \langle P; Q(t) \rangle \rangle = -\frac{i}{\hbar} \theta(-t) \langle 0 | [P, Q(t)] | 0 \rangle. \quad (3.34)$$

3.3.2 Interpretación física del propagador

La interpretación física del propagador depende de la elección de los operadores P y Q . Si tanto P como Q son operadores monoeléctricos que conservan el número de la forma $P = \sum_{ij} P_{ij} A_i^\dagger a_j$, entonces $\langle \langle P(t); Q(t') \rangle \rangle$ es el *propagador de polarización* [52, 68].

Para mostrar la conexión entre el propagador de dos tiempos con la teoría de perturbaciones habitual, es conveniente calcular la transformada de Fourier de $\langle \langle P(t); Q(t') \rangle \rangle$ en el espacio de las energías, esto es,

$$\langle \langle P; Q \rangle \rangle_{E+i0} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle P(0); Q(t) \rangle \rangle e^{-i(E+i\epsilon)t/\hbar} dt. \quad (3.35)$$

Insertando la resolución de la identidad $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$, donde los n son el conjunto completo de estados de H_0 , e integrando sobre la variable temporal, se tiene

$$\langle \langle P; Q \rangle \rangle_{E+i0} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{n \neq 0} \left(\frac{\langle 0 | P | n \rangle \langle n | Q | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\epsilon} - \frac{\langle 0 | Q | n \rangle \langle n | P | 0 \rangle}{E + E_n - E_0 + i\epsilon} \right). \quad (3.36)$$

Esta *representación de Lehman* o *representación espectral* del propagador tiene la forma de la teoría de perturbaciones de segundo orden, donde las partes reales de los polos del propagador están dadas por las energías de excitación exactas del sistema no perturbado

$$E = \pm(E_n - E_0), \quad (3.37)$$

mientras que los residuos están dados por los productos de los elementos de matriz de las perturbaciones P y Q . En el cálculo de las partes paramagnéticas de los parámetros de la RMN, los operadores P y Q son los dados por las Ecs. (3.15) y (3.16) para un cálculo relativista, y los dados por las Ecs. (3.22), (3.23) y (3.24) para un cálculo no relativista.

3.3.3 La aproximación RPA del propagador de polarización

Todos los cálculos presentados en esta tesis fueron efectuados dentro de la aproximación RPA (*Random Phase Approximation*) del propagador de polarización de la manera implementada en los programas DALTON [23], DIRAC [26] y MAGIC [71]. La teoría relativista del propagador de polarización [5] sigue un estrecho paralelismo respecto de su contraparte no relativista [52].

La aproximación RPA relativista se obtiene usando como estado de referencia el estado fundamental de Dirac-Fock $|0\rangle$, y escribiendo el propagador como [5, 52]

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = (P|\tilde{\mathbf{h}}) (\mathbf{h} | (E\hat{1} - H)^{-1} | \tilde{\mathbf{h}}) (\mathbf{h}|Q), \quad (3.38)$$

donde el producto binario $(P|Q)$ se define por

$$(P|Q) \equiv \langle 0 | [P^\dagger, Q] | 0 \rangle, \quad (3.39)$$

y la variedad de operadores $\mathbf{h} = \{\mathbf{h}_2, \mathbf{h}_4, \dots\}$ está restringida a \mathbf{h}_2 , es decir, sólo excitaciones ($a_a^\dagger a_i$) and desexcitaciones ($a_i^\dagger a_a$) simples entre espinores ocupados (i, j, \dots) y virtuales (a, b, \dots). Entonces, el propagador se escribe matricialmente como

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = (\mathbf{P}, \mathbf{P}^*) \begin{pmatrix} E\mathbf{1} - \mathbf{A} & -\mathbf{B}^* \\ -\mathbf{B}^* & -E\mathbf{1} - \mathbf{A} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{Q} \\ \mathbf{Q}^* \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

que es la expresión computacionalmente útil.

Capítulo 4

Electrodinámica Cuántica

“Somehow when you touched [quantum mechanics] . . . at the end you said ‘Well, was it that simple?’ Here in electrodynamics, it didn’t become simple. You could do the theory, but still it never became that simple”

WERNER HEISENBERG[48]

El objetivo de este capítulo es presentar la teoría de la Electrodinámica Cuántica (QED). En esta descripción se introduce un procedimiento que incluye los grados de libertad cuánticos del campo electromagnético.

La teoría de Dirac es la descripción relativista de un electrón que se mueve en un campo electromagnético clásico. Sin embargo, se ha demostrado que la naturaleza cuántica de los campos electromagnéticos tiene efectos medibles sobre las líneas espectrales atómicas. En efecto, el desdoblamiento $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$ del hidrógeno atómico dio la clave que dio lugar al nacimiento mismo de la QED. Por otra parte, la descripción usual de la interacción de los electrones entre sí es en términos del potencial de Coulomb. Una mejor descripción es incluir la *interacción de Breit* deducida a partir del intercambio de un fotón entre ellos.

Aun cuando nuestras aplicaciones están orientadas principalmente hacia sistemas de estados ligados, casi la mitad de este capítulo está dedicado a partículas débilmente interactuantes. Esto se debe a que podemos deducir las técnicas relevantes para tales sistemas donde los cálculos formales son más fáciles y luego extender los resultados mediante el teorema de Gell-Mann y Low a sistemas con estados ligados. Entonces, se puede aplicar la fórmula de corrimiento de niveles a la interacción con un campo clásico externo, como es el caso de los parámetros de la RMN.

4.1 Cuantización canónica de los campos

Tanto las teorías de campo clásica como cuántica consideran los campos en cada punto del espacio como las variables dinámicas. Las coordenadas de posición se consideran como un subíndice continuo que denota una dada componente del campo.

Consideremos un sistema descrito por el conjunto de campos clásicos $\phi_r(x)$, ($r = 1, 2, \dots, N$). El índice r puede denotar componentes del mismo campo o puede referirse a campos independientes diferentes. Para nuestros propósitos, todos los campos involucrados en aplicaciones atómicas y moleculares, esto es, los campos electromagnético y electrón-positrón satisfacen un principio variacional

$$\delta S = 0, \quad (4.1)$$

donde la integral de acción $S(\Omega)$ sobre una región arbitraria del espacio-tiempo Ω está definida por

$$S(\Omega) = \int_{\Omega} \mathcal{L}(\phi_r, \phi_{r,\alpha}) d^4x. \quad (4.2)$$

$\mathcal{L}(\phi_r, \phi_{r,\alpha})$ designa la *densidad de Lagrangiano* dependiente de los campos ϕ_r y sus derivadas $\phi_{r,\alpha} \equiv \partial\phi_r/\partial x^\alpha$.

Entonces, la dinámica de los campos se deriva a partir del principio variacional dado por la Ec. (4.1). A su vez, la variación de la acción viene de la variación de los campos

$$\phi_r(x) \rightarrow \phi_r(x) + \delta\phi_r(x), \quad (4.3)$$

y sus derivadas

$$\phi_{r,\alpha}(x) \rightarrow \phi_{r,\alpha}(x) + \delta\phi_{r,\alpha}(x), \quad (4.4)$$

donde

$$\delta\phi_{r,\alpha}(x) = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \delta\phi_r(x). \quad (4.5)$$

Imponiendo la condición de que las variaciones $\delta\phi_r(x)$ deben anularse sobre la frontera $\Gamma(\Omega)$ de la región Ω obtenemos las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_r} - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} = 0, \quad r = 1, 2, \dots, N, \quad (4.6)$$

que son las ecuaciones de movimiento para los campos $\phi_r(x)$.¹

Análogamente al caso discreto de la teoría Hamiltoniana podemos definir un campo *canónico conjugado* $\pi_r(x)$ por

$$\pi_r(x) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}_r} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,0}} \quad (4.7)$$

y una *densidad de Hamiltoniano*

$$\mathcal{H} = \sum_r \pi_r(x) \dot{\phi}_r(x) - \mathcal{L}(\phi_r, \phi_{r,\alpha}). \quad (4.8)$$

¹Debe notarse que las ecuaciones de Euler-Lagrange se mantienen invariantes bajo la adición de una 4-divergencia arbitraria $\partial_\lambda u^\lambda$ a la densidad de Lagrangiano \mathcal{L} , si $u = 0$ sobre $\Gamma(\Omega)$. Por lo tanto, \mathcal{L} no está unívocamente definida.

A partir de ella se obtiene una función Hamiltoniano

$$H = \int \mathcal{H}(x) d^3x. \quad (4.9)$$

La transición desde la teoría clásica a la teoría cuántica de campos puede hacerse de diversas maneras, por ejemplo, mediante cuantización canónica del Lagrangiano clásico, descomposición de Fourier del campo clásico o cuantización mediante integrales de camino. Aunque esta última es probablemente el método más poderoso y general para teorías de campo arbitrarias, el procedimiento de cuantización más apropiado para las aplicaciones en las que estamos interesados es el canónico. En tal esquema, promovemos los campos clásicos a sus contrapartes cuánticas imponiendo las relaciones de conmutación a tiempos iguales entre los campos y sus impulsos conjugados

$$[\phi_r(\mathbf{r}, t), \pi_s(\mathbf{r}', t)] = i\hbar\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.10)$$

$$[\phi_r(\mathbf{r}, t), \phi_s(\mathbf{r}', t)] = [\pi_r(\mathbf{r}, t), \pi_s(\mathbf{r}', t)] = 0 \quad (4.11)$$

También debemos enfatizar que los campos ϕ_r no están restringidos a ser reales. En realidad, cada componente $\psi_r(x)$ del campo espinorial de Dirac es, en efecto, compleja. Siempre que consideremos campos complejos, sus partes real e imaginaria se tratan como campos independientes.²

4.1.1 El campo de Maxwell

Consideremos como un primer ejemplo de aplicación del método de cuantización canónica la cuantización del campo electromagnético (o campo de Maxwell).

En notación 4-dimensional, los campos eléctricos y magnéticos \mathbf{E} y \mathbf{B} están contenidos en el *tensor de campo electromagnético* $F^{\mu\nu}$ definido, en términos del 4-potencial $A^\mu = (\phi, \mathbf{A})$, por

$$F^{\mu\nu} = A^{\mu,\nu} - A^{\nu,\mu} \quad (4.12)$$

Entonces, el par de ecuaciones homogéneas de Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (4.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (4.14)$$

se satisface idénticamente

$$F^{\mu\nu,\lambda} + F^{\lambda\mu,\nu} + F^{\nu\lambda,\mu} = 0. \quad (4.15)$$

²Puede demostrarse que la naturaleza compleja de un campo cuántico está relacionado con la carga de la partícula que representa. Por lo tanto, campos reales representan partículas neutras, y un campo complejo ϕ y su Hermítico conjugado ϕ^\dagger describen partículas de cargas opuestas, como los mesones π^0 , π^+ and π^- . Ver, por ejemplo, la Ref. [50]

Por otra parte, el par de ecuaciones de Maxwell que dependen de las fuentes ρ y \mathbf{j}

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (4.16)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{j}, \quad (4.17)$$

toman la forma

$$F_{,\nu}^{\mu\nu} = \frac{1}{c} j^\mu, \quad (4.18)$$

donde $j^\mu = (\rho c, \mathbf{j})$ es la 4-corriente que satisface la ecuación de continuidad $j_{,\mu}^\mu = 0$, que representa físicamente la ley de conservación de la carga.

Tales ecuaciones de movimiento para $F^{\mu\nu}$ se pueden obtener mediante una densidad de Langrangiano, propuesta por Fermi,

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} (\partial_\nu A_\mu) (\partial^\nu A^\mu) - \frac{1}{c} j_\mu A^\mu, \quad (4.19)$$

adecuada para la cuantización canónica.

Los campos conjugados derivados de la misma son

$$\pi^\mu(x) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{A}_\mu} = -\frac{1}{c^2} \dot{A}^\mu(x). \quad (4.20)$$

Por lo tanto, la ecuaciones de Euler-Lagrange dan las ecuaciones de campo

$$\partial_\lambda \partial^\lambda A^\mu(x) = \frac{1}{c} j^\mu(x). \quad (4.21)$$

En el caso de campo libre ($j^\mu = 0$), tenemos $\partial_\lambda \partial^\lambda A^\mu(x) = 0$. Entonces, podemos desarrollar el campo de Maxwell libre en términos de un conjunto completo de soluciones de la ecuación de onda en una caja de volumen V

$$A^\mu(x) = A^{\mu+}(x) + A^{\mu-}(x), \quad (4.22)$$

donde

$$A^{\mu+}(x) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 c k V} \right)^{1/2} e_{\mathbf{k}\lambda}^\mu c_{\mathbf{k}\lambda} e^{-ik \cdot x} \quad (4.23)$$

$$A^{\mu-}(x) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 c k V} \right)^{1/2} e_{\mathbf{k}\lambda}^\mu c_{\mathbf{k}\lambda}^* e^{ik \cdot x} \quad (4.24)$$

Promoviendo los campos $A^\mu(x)$ y $\dot{A}^\nu(x)$ a operadores e imponiendo la cuantización canónica, los coeficientes $c_{\mathbf{k}\lambda}$ y $c_{\mathbf{k}\lambda}^*$ se tornan los operadores de Fock $c_{\mathbf{k}\lambda}$ y $c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ que satisfacen las relaciones de conmutación

$$[c_{\mathbf{k}\lambda}, c_{\mathbf{k}'\lambda'}] = [c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger, c_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger] = 0, \quad (4.25)$$

$$[c_{\mathbf{k}\lambda}, c_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger] = \zeta_\lambda \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad \zeta_0 = -1, \zeta_i = 1 (i = 1, 2, 3) \quad (4.26)$$

A partir de las ecuaciones anteriores, se pueden obtener las siguientes relaciones de conmutación covariantes

$$[A^\mu(x), A^\nu(x')] = i\hbar c D_F^{\mu\nu}(x - x'), \quad (4.27)$$

donde $D_F^{\mu\nu}(x - x')$ es el *propagador fotónico de Feynman* definido por

$$i\hbar c D_F^{\mu\nu}(x - x') = \langle vac | T \{ A^\mu(x) A^\nu(x') \} | vac \rangle \quad (4.28)$$

y dado explícitamente por

$$D_F^{\mu\nu}(x) = -g^{\mu\nu} \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \frac{e^{-ikx}}{k^2 + i\epsilon} \quad (4.29)$$

4.1.2 El campo de Dirac

Como se mostró en la Sección 2.2 la ecuación de Dirac describe partículas cargadas de espín $\frac{1}{2}$. En notación 4-dimensional la ecuación de Dirac para partículas libres de masa m tiene la forma

$$i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu \psi(x) - mc\psi(x) = 0, \quad (4.30)$$

que puede deducirse como las ecuaciones de Euler-Lagrange obtenidas a partir de la densidad Lagrangiana

$$\mathcal{L} = c\bar{\psi}(x) (i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - mc) \psi(x), \quad (4.31)$$

donde $\gamma^0 = \beta$, $\boldsymbol{\gamma} = \beta\boldsymbol{\alpha}$, $\psi(x)$ es un campo espinorial de cuatro componentes $\psi_\alpha(x)$ ($\alpha = 1, \dots, 4$), y $\bar{\psi}(x) = \psi^\dagger(x)\gamma^0$ es el campo adjunto.

El correspondiente impulso canónico conjugado está dado por

$$\pi_\alpha(x) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_\alpha} = i\hbar \psi_\alpha^\dagger. \quad (4.32)$$

Sin embargo, la ecuación de Dirac describe partículas de espín $\frac{1}{2}$ y que, por lo tanto, satisfacen el principio de exclusión de Pauli. En consecuencia, debe cuantizarse imponiendo *relaciones de anticonmutación*. De ellas, resultan las ecuaciones de anticonmutación a igual tiempo

$$\{\psi_\alpha(\mathbf{r}, t), \bar{\psi}_\beta(\mathbf{r}', t)\} = \gamma_{\alpha\beta}^0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.33)$$

y cero para cualquier otro caso. El desarrollo del campo ψ en términos de un conjunto completo de soluciones de ondas planas a la ecuación de Dirac (dentro de una caja de volumen V)

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \psi^+(x) + \psi^-(x) \\ &= \sum_{\mathbf{r}\mathbf{p}} \left(\frac{mc^2}{VE_p} \right)^{1/2} \left[a_{\mathbf{r}\mathbf{p}} u_{\mathbf{r}\mathbf{p}} e^{-ipx/\hbar} + b_{\mathbf{r}\mathbf{p}}^\dagger v_{\mathbf{r}\mathbf{p}} e^{ipx/\hbar} \right], \end{aligned} \quad (4.34)$$

y su correspondiente para $\bar{\psi}(x)$, nos permite deducir las relaciones de anticonmutación para los operadores de Fock a y b^\dagger

$$\{a_{\mathbf{r}\mathbf{p}}, a_{\mathbf{s}\mathbf{p}'}^\dagger\} = \{b_{\mathbf{r}\mathbf{p}}, b_{\mathbf{s}\mathbf{p}'}^\dagger\} = \delta_{rs} \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}, \quad (4.35)$$

y cero para cualquier otro caso.

De aquí, se deduce una relación de anticonmutación covariante

$$\{\psi(x), \bar{\psi}(y)\} = iS(x-y) = i\left(i\gamma^\mu\partial_\mu + \frac{mc}{\hbar}\right)\Delta(x-y). \quad (4.36)$$

Introducimos también el *propagador fermiónico de Feynman* $S_F(x-y)$ definido por

$$\langle vac|T\{\psi(x)\bar{\psi}(y)\}|vac\rangle = iS_F(x-y), \quad (4.37)$$

que tiene la representación

$$S_F(x) = \frac{\hbar}{(2\pi\hbar)^4} \int d^4p \frac{\gamma^\mu p_\mu + mc}{p^2 - m^2c^2 + i0} e^{-ipx/\hbar} \quad (4.38)$$

Dado que queremos también discutir el campo de Dirac en presencia de un campo externo, consideremos la interacción con un campo electromagnético externo A^μ . La interacción electromagnética puede ser introducida mediante la *prescripción de acoplamiento mínimo* que consiste en reemplazar $\partial_\mu \rightarrow D_\mu = \partial_\mu + \frac{iq}{\hbar c}A_\mu(x)$. Entonces, la ecuación de Dirac para electrones ($q = -e$) queda

$$(i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc)\psi(x) = -\frac{e}{c}\gamma^\mu A_\mu(x)\psi(x), \quad (4.39)$$

que se puede deducir a partir de la densidad Lagrangiana $\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_I$. Aquí \mathcal{L}_0 denota la densidad Lagrangiana del campo de Dirac libre y \mathcal{L}_I representa la densidad Lagrangiana de la interacción

$$\mathcal{L}_I = e\bar{\psi}(x)\gamma^\mu\psi(x)A_\mu(x) \quad (4.40)$$

entre la 4-corriente conservada $j^\mu(x) = -ec\bar{\psi}(x)\gamma^\mu\psi(x)$ y el campo electromagnético.

4.2 QED de partículas débilmente interactuantes

Discutiremos ahora la dinámica de los campos libres de Dirac y Maxwell interactuando débilmente entre sí. Como consecuencia de la debilidad de la interacción, el problema puede tratarse perturbativamente. La teoría de perturbaciones covariante se denomina teoría de la matriz S , y es el tema de la próxima sección

La consideración de este caso débilmente interactuante merece alguna justificación debido a que, en realidad, estamos interesados en sistemas con estados ligados, tales como, átomos y moléculas. Sin embargo, muchos de los resultados formales de la QED para estados ligados guardan similitud con los de la QED para estados de partículas libres, aunque estos últimos son más fáciles de deducir y discutir. Por otra parte, en tanto la densidad Lagrangiana de la interacción no contenga derivadas de los campos (y este es nuestro caso), los campos canónicamente conjugados a los interactuantes y los libres son idénticos y ambos satisfacen las mismas relaciones de conmutación (o anticonmutación).

La densidad de Hamiltoniano de los campos interactuantes se puede desdoblar como la suma de las de los campos libres más la de interacción $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I$, donde a partir de la Ec. (4.8) podemos escribir

$$\mathcal{H}_I(x) = -\mathcal{L}_I(x). \quad (4.41)$$

Correspondientemente, el hamiltoniano del sistema interactuante se escribe como $H = H_0 + H_I$.

4.2.1 La matriz S

A great breakthrough was made in 1925 by Heisenberg . . . When he returned home from Göttingen and explained his ideas to Max Born the later told him, “Heisenberg, what you have found here are matrices”. Heisenberg had never heard of matrices.

HANS A. BETHE[12]

Por conveniencia, cambiaremos ahora desde la *representación de Heisenberg*, en la cual los vectores de estado son independientes del tiempo y toda la dependencia temporal se atribuye a los operadores, a la denominada *representación de interacción* donde tanto los vectores de estado como los operadores evolucionan con el tiempo. Ambas representaciones están relacionadas por transformaciones unitarias a la *representación de Schrödinger* donde los operadores son independientes del tiempo y toda la dependencia temporal está contenida en los vectores de estado. Un dado operador arbitrario O está relacionado en las tres representaciones por

$$O_H(t) = e^{iHt/\hbar} O_S e^{-iHt/\hbar}, \quad (4.42)$$

$$O_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} O_S e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (4.43)$$

Debe notarse que $O_H(t)$ involucra el Hamiltoniano total mientras que $O_I(t)$ involucra el Hamiltoniano no perturbado. De aquí en adelante trabajaremos exclusivamente en

la representación de interacción. Esto tiene la ventaja de que los operadores satisfacen ecuaciones de movimiento similares a las de Heisenberg

$$i\hbar \frac{dO_I(t)}{dt} = [O_I(t), H_0] \quad (4.44)$$

pero involucrando sólo el Hamiltoniano exactamente soluble, no el total; por otra parte los estados satisfacen una ecuación similar a la Schödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi_I(t)\rangle = H_I(t) |\Phi_I(t)\rangle, \quad (4.45)$$

con el Hamiltoniano dependiente del tiempo $H_I(t)$.

Consideremos un estado inicial $|i\rangle$ de un sistema de partículas no interactuantes que tienen propiedades bien definidas (tales como número de partículas, energía, impulso, etc.). Hagamoslas colisionar, interactuando durante un breve período, para luego separarse nuevamente unas de otras. La evolución del estado del sistema $|\Phi(t)\rangle$ está dada por la Ec. (4.45) bajo la condición inicial $|\Phi(-\infty)\rangle = |i\rangle$. Mucho después de la dispersión el estado será $|\Phi(\infty)\rangle$ que también tiene propiedades bien definidas.

La *matriz S* se define como el operador que produce la evolución del sistema entre ambos estados no interactuantes

$$|\Phi(\infty)\rangle = S |\Phi(-\infty)\rangle = S |i\rangle. \quad (4.46)$$

Se puede obtener una expresión formal para S notando que la Ec. (4.45) junto con la condición inicial $|\Phi(-\infty)\rangle = |i\rangle$, puede reescribirse como

$$|\Phi(t)\rangle = |i\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 H_I(t_1) |\Phi(t_1)\rangle. \quad (4.47)$$

Esta ecuación, sin embargo, no es una solución dado que requiere conocer el estado $|\Phi(t)\rangle$ para todo tiempo $t_1 \leq t$, sino que es una ecuación integral para $|\Phi(t)\rangle$. Esta ecuación puede ser resuelta iterativamente

$$|\Phi(t)\rangle = |i\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 H_I(t_1) |i\rangle + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) |\Phi(t_2)\rangle \quad (4.48)$$

y así sucesivamente, dando una solución perturbativa en $t = \infty$

$$|\Phi(\infty)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n H_I(t_1) H_I(t_2) \dots H_I(t_n) |i\rangle. \quad (4.49)$$

El operador de ordenamiento temporal para el producto de n factores $T\{\dots\}$ se define de tal manera que los factores se ordenan con los tiempos mayores a la derecha de los menores, y todos los operadores bosónicos (fermiónicos) se tratan como si los conmutadores (anticommutadores) fueran nulos. Entonces, las Ecs. (4.46) y (4.49) nos permiten escribir

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n T\{H_I(t_1) H_I(t_2) \dots H_I(t_n)\}; \quad (4.50)$$

o equivalentemente, si expresamos los Hamiltonianos $H_I(t) = \int d^3x \mathcal{H}_I(x)$ en términos de las densidades Hamiltonianas $\mathcal{H}_I(x)$,

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} d^4x_1 \int_{-\infty}^{\infty} d^4x_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^4x_n T\{\mathcal{H}_I(x_1)\mathcal{H}_I(x_2)\dots\mathcal{H}_I(x_n)\}. \quad (4.51)$$

4.2.2 Teorema de Wick

La expresión formal dada por la Ec. (4.51) no sería muy útil si necesitáramos evaluar el producto temporalmente ordenado para el cálculo de la amplitud de transición $S_{if} = \langle i|S|f\rangle$ para un dado proceso $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$. Un teorema demostrado por Wick [112] simplifica grandemente los cálculos mediante el desarrollo de los productos temporalmente ordenados en términos de productos normalmente ordenados. El producto normalmente ordenado de operadores tiene la ventaja de que su acción sobre el estado $|i\rangle$ da cero a menos que el producto contenga los operadores de aniquilación adecuados para destruir las partículas presentes en $|i\rangle$. Además, para dar una contribución no nula al elemento de matriz S_{if} debe contener también los operadores de creación correctos para producir el estado $|f\rangle$. Por lo tanto, sólo aquellos términos del desarrollo que afectan la transición particular en la que estamos interesados contribuirá a la matriz S .

El teorema de Wick[112] permite expresar un producto T de cualquier conjunto de operadores de Fock A, B, C, \dots, X, Y, Z en términos de sus productos normalmente ordenados por ninguna, una, dos, tres, etc. *contracciones*,

$$\begin{aligned} T\{ABC\dots XYZ\} &= :ABC\dots XYZ: + :\underbrace{ABC\dots XYZ}: + :\underbrace{ABC\dots XYZ}: + \dots \\ &+ :\underbrace{ABC\dots XYZ}: + \dots \end{aligned} \quad (4.52)$$

esto es, productos de operadores de Fock con los operadores de creación ubicados a la izquierda de los de aniquilación multiplicados por propagadores fotónicos y fermiónicos (representados por las llaves) definidos como

$$S_F(x, y) = \langle T\{\psi(x)\bar{\psi}(y)\}\rangle, \quad (4.53)$$

$$D_{F\mu\nu}(x, y) = \langle T\{A_\mu(x)A_\nu(y)\}\rangle. \quad (4.54)$$

la dependencia temporal de los propagadores puede hacerse explícita si los escribimos de la siguiente manera

$$S_F(x, y) = \int \frac{dE}{2\pi i} S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) e^{-iE(x^0 - y^0)}, \quad (4.55)$$

$$D_{F\mu\nu}(x, y) = g_{\mu\nu} \int \frac{dk_0}{2\pi i} D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) e^{-ik_0(x^0 - y^0)}. \quad (4.56)$$

El propagador fermiónico $S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E)$ tiene la siguiente representación espectral [75]

$$S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{x})\bar{\phi}_n(\mathbf{y})}{E - \varepsilon_n(1 - i\delta)}, \quad (4.57)$$

donde δ es un infinitésimo positivo y n corre sobre el espectro completo de autofunciones.

4.2.3 Diagramas de Feynman

It a was sort of half-dreaming, like a kid would ... that it would be funny if this funny pictures turned out to be useful, because the damned physical Review would be full of these odd-looking things. And that turned out to be true.

RICHARD. P. FEYNMAN

El teorema de Wick da una justificación rigurosa para la aplicación de las denominadas *reglas de Feynman*. Las mismas nos permiten escribir directamente los elementos de matriz S_{if} para una transición dada $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$. Las reglas de Feynman establecen que

$$S_{if} = \delta_{if} + \left[(2\pi)^4 \delta^{(4)}(P_f - P_i) \prod_{ext} \left(\frac{m}{VE} \right)^{1/2} \prod_{ext} \left(\frac{1}{2V\hbar\omega} \right)^{1/2} \right] M, \quad (4.58)$$

donde P_i y P_f son los 4-impulsos totales de los estados inicial y final, y el producto se extiende sobre todos los fotones y fermiones externos. E y $\hbar\omega$ son las energías de los fotones y fermiones externos individuales, respectivamente; y M es la *amplitud de Feynman* para el proceso considerado y puede desarrollarse en términos de contribuciones $M^{(n)}$ que provienen del n -ésimo orden de teoría de perturbaciones $S^{(n)}$

$$M = \sum_{n=0}^{\infty} M^{(n)}. \quad (4.59)$$

La amplitud $M^{(n)}$ se obtiene dibujando todos los grafos de Feynman conectados, topológicamente diferentes en el espacio de los impulsos que contenga n vértices y el número correcto de líneas externas. La contribución a $M^{(n)}$ de cada diagrama se obtiene a partir de las siguientes reglas de Feynman:

1. Por cada vértice, se escribe un factor $ie\gamma^\mu$.
2. Por cada línea de fotón interna, etiquetada por el impulso k , se escribe un factor

$$iD_{F\mu\nu}(k) = -ig_{\mu\nu} \frac{1}{k^2 + i0} \quad (4.60)$$

3. Por cada línea interna de fermión, denotada por el impulso p , se escribe un factor

$$iS_F(p) = i \frac{1}{\gamma^\mu p_\mu - mc + i0} \quad (4.61)$$

4. Por cada línea externa, se escribe uno de los siguientes factores:

(a) por cada electrón inicial (final): $u_r\mathbf{p}$ ($\bar{u}_r\mathbf{p}$).

(a) por cada positrón inicial (final): $\bar{v}_r\mathbf{p}$ ($v_r\mathbf{p}$).

(a) por cada fotón inicial (final): $e_{\mathbf{k}\lambda}^\mu$ ($e_{\mathbf{k}\lambda}^{*\mu}$),

donde \mathbf{p} y \mathbf{k} denotan los impulsos del fermión y el fotón, respectivamente; r y λ son los estados de espín y de polarización.

5. Los factores espinoriales (matrices γ , propagadores S_F y 4-espinores) para cada línea de fermión están ordenados de tal manera que, leyendo de derecha a izquierda, aparecen en la misma secuencia que siguiendo la línea de fermión en la dirección de su flecha
6. Por cada lazo fermiónico cerrado, se toma la traza y se multiplica por un factor (-1) .
7. Los 4-impulsos asociados con las tres líneas que convergen a un vértice satisfacen la conservación de impulso-energía. Por cada 4-impulso q que no está determinado por la conservación del impulso-energía se efectúa una integral $(2\pi)^{-4} \int d^4q$.
8. Se multiplica la expresión por un factor de fase δ_P igual a $+1$ (-1) si se requiere un número par (impar) de intercambios de operadores fermiónicos vecinos para escribirlos en el orden normal correcto.

Aquellos diagramas de Feynman que involucran lazos cerrados, como los graficados en la Fig. 1, corresponden a los llamados efectos radiativos. Estos diagramas, en general sufren de divergencias infrarrojas u ultravioletas y se necesita un esquema de regularización para obtener resultados bien definidos. La corrección radiativa que hemos tratado en esta tesis corresponde a los diagramas de *autoenergía* de la Fig. 1. No hemos considerado aquí ningún efecto asociado a la polarización del vacío.

4.3 QED para estados ligados

La ecuación de Dirac toma en cuenta las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón mediante campos electrostáticos; esa descripción resulta suficiente para proporcionar, en gran medida, un acuerdo con los datos experimentales. Sin embargo, como ya se mencionó, existen algunas discrepancias pequeñas aunque medibles. La pequeñez de las correcciones requeridas para ajustar las predicciones teóricas a las mediciones experimentales indica que los efectos cuánticos del campo electromagnético pueden tratarse como perturbaciones a las soluciones a la ecuación de Dirac con campos clásicos. Esta es la base de la *QED para estados ligados*. Dentro de este formalismo, el campo electromagnético se separa en dos partes: un campo clásico $a^\mu(x)$ que describe lo grueso del espectro electrónico, y una perturbación $A^\mu(x)$ que describe pequeñas correcciones a él (tales como procesos de creación-aniquilación de partículas virtuales).³

La electrodinámica cuántica de sistemas con estados ligados se expresa mejor en la llamada *representación de interacción de Furry*[38]. En esta representación, se parte de las soluciones $\phi_i(x)$ a la ecuación de Dirac en el potencial $a^\mu(x)$ (como el potencial nuclear, por ejemplo) descrito por el Hamiltoniano H_0

$$H_0\phi(x) = (i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu + \frac{e}{c}\gamma^\mu a_\mu - mc)\phi(x) = 0, \quad (4.62)$$

mientras la interacción entre los campos cuantizados de Maxwell y Dirac está dada por

$$H_I = -\frac{e}{c}\gamma^\mu A_\mu(x). \quad (4.63)$$

El desarrollo del campo de Dirac en términos de un conjunto completo de soluciones de orden cero $\phi_n(x) = \phi_n(\mathbf{x})e^{-iE_n t/\hbar}$ de la ecuación de Dirac en el potencial $a^\mu(x)$, y la promoción de los coeficientes del desarrollo a operadores de creación y aniquilación, como en el caso de campos libres, nos permite mantener la interpretación en términos de partículas. Por lo tanto, el operador a_n (b_m^\dagger) aniquila (crea) electrones (positrones) en el estado ligado ϕ_n (ϕ_m) con $E_n > 0$ ($E_m < 0$).

Entonces, el campo electrón-positrón toma la forma

$$\psi(x) = \sum_{E_n > 0} a_n \phi_n(x) + \sum_{E_m < 0} b_m^\dagger \phi_m(x), \quad (4.64)$$

y los operadores de Fock satisfacen las usuales relaciones de anticonmutación

$$\{a_n, a_m^\dagger\} = \{b_n, b_m^\dagger\} = \delta_{nm}, \quad (4.65)$$

y cero en cualquier otro caso.

³Como se discutirá luego, para las aplicaciones a propiedades eléctricas y magnéticas en las que estamos interesados, el campo $A^\mu(x)$ debe considerarse como constituido por una parte clásica y otra cuántica. La primera da la dependencia de la energía molecular con los campos eléctricos y magnéticos externos, mientras la segunda produce los efectos de creación-aniquilación de partículas virtuales.

4.3.1 Fórmula del corrimiento de niveles

El principal interés en el problema de estado ligado es el cálculo de los corrimientos de niveles. Una característica de este problema que requiere alguna atención es el hecho que el desarrollo perturbativo de la matriz S , que proporciona el punto de partida para las evaluaciones de corrimientos de niveles energéticos, contiene términos infinitos que corresponden a estados intermedios degenerados con el estado en consideración. Gell-Mann y Low [39] y Sucher [102] proporcionaron una manera sistemática de regularizar las etapas intermedias del desarrollo perturbativo de la matriz S para problemas con estados ligados. Su formulación reemplaza el Hamiltoniano de interacción $H_I(t)$ por otro amortiguado adiabáticamente

$$H_I^\epsilon(x) = \int d^3x e^{-\epsilon|x^0|} j^\mu(x) A_\mu(x). \quad (4.66)$$

Para sistemas con estados ligados, Gell-Mann y Low[39] y Sucher[102] demostraron que la corrección de la energía de un estado no perturbado $|0\rangle$ está dada por la llamada *fórmula del corrimiento de energía*

$$\Delta E_0 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0, \lambda \rightarrow 1} \frac{i\epsilon\lambda}{2} \frac{\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle 0 | S_{\epsilon, \lambda} | 0 \rangle_c}{\langle 0 | S_{\epsilon, \lambda} | 0 \rangle_c} + const. \quad (4.67)$$

donde $S_{\epsilon, \lambda}$ es la matriz S definida según

$$S_{\epsilon, \lambda} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-i\lambda)^k}{k!} \int d^4x_1 \dots \int d^4x_k T\{H_I^\epsilon(x_1) \dots H_I^\epsilon(x_k)\}. \quad (4.68)$$

$T\{H_I^\epsilon(x_1) \dots H_I^\epsilon(x_k)\}$ es el *producto cronológico* (es decir, $x_1^0 < x_2^0 < \dots < x_k^0$) de los operadores $H_I^\epsilon(x_1) \dots H_I^\epsilon(x_k)$, y $\langle \dots \rangle_c$ representa diagramas conectados que corresponden a valores medios en el estado $|0\rangle$ y se lo entenderá implícitamente de aquí en más.

4.3.2 Teoría de perturbaciones de la QED

La teoría de perturbaciones de la electrodinámica cuántica [75] se basa en la fórmula de corrimientos de energía dada en la Sección previa. Sin embargo, debemos hacer una consideración adicional sobre la aplicación del teorema de Wick. En la QED de partículas libres, los campos en las corrientes están normalmente ordenados y la regla correspondiente es omitir las contracciones entre operadores a igual tiempo. En la QED de estados ligados, las contracciones entre operadores a igual tiempo producen correcciones de polarización del vacío que deben incluirse. Este caso puede ser incluido en el teorema de Wick haciendo las dos observaciones siguientes. Primero, la corriente se puede simplificar aprovechando la identidad

$$T\{AB \frac{1}{2}(CD - DC) \dots\} = T\{ABCD \dots\} \quad (4.69)$$

válida para operadores fermiónicos. Segundo, el operador de ordenamiento cronológico se define para operadores a tiempos iguales mediante

$$T\{A(t)B(t)\} = \frac{1}{2}A(t)B(t) - \frac{1}{2}B(t)A(t). \quad (4.70)$$

Esto determina el símbolo de contracción para tiempos iguales por la definición

$$\underbrace{AB} = \langle 0 | T \{ AB \} | 0 \rangle \quad (4.71)$$

que conduce a la expresión correcta para las correcciones de polarización de vacío.

Desarrollando ΔE_0 en potencias de λ , la fórmula de la energía se puede escribir, en términos de las matrices S de órdenes uno a cuatro, como

$$\Delta E_0^{(1)} = \frac{i\epsilon}{2} \langle S^{(1)} \rangle, \quad (4.72)$$

$$\Delta E_0^{(2)} = \frac{i\epsilon}{2} \left(2 \langle S^{(2)} \rangle - \langle S^{(1)} \rangle^2 \right), \quad (4.73)$$

$$\Delta E_0^{(3)} = \frac{i\epsilon}{2} \left(3 \langle S^{(3)} \rangle - 3 \langle S^{(1)} \rangle \langle S^{(2)} \rangle + \langle S^{(1)} \rangle^3 \right), \quad (4.74)$$

$$\Delta E_0^{(4)} = \frac{i\epsilon}{2} \left(4 \langle S^{(4)} \rangle - 4 \langle S^{(1)} \rangle \langle S^{(3)} \rangle - 2 \langle S^{(2)} \rangle^2 + 4 \langle S^{(1)} \rangle^2 \langle S^{(2)} \rangle - \langle S^{(1)} \rangle^4 \right). \quad (4.75)$$

Se ha demostrado [75] que, para potenciales externos clásicos V y átomos monoelectrónicos en el estado a , las fórmulas de corrección de la energía de primero y segundo órdenes se reduce a las bien conocidas expresiones de la teoría de perturbaciones habitual

$$\Delta E_a^{(1)} = V_{aa} \quad (4.76)$$

$$\Delta E_a^{(2)} = \sum_{E_n \neq E_a} V_{an} \frac{1}{E_a - E_n} V_{na}. \quad (4.77)$$

Como aplicación de la fórmula de tercer orden, Blundell *et al.* [15] calcularon correcciones de autoenergía en sistemas atómicos en presencia de un potencial externo. En esta tesis, se ha usado la expresión de la energía de cuarto orden $\Delta E_0^{(4)}$ para obtener correcciones de autoenergía a los parámetros de la RMN (Sección 5.4). Los diagramas de Feynman representados en las Figuras 1–3 son necesarios para el cálculo de $\Delta E_0^{(4)}$; su cálculo explícito es algo extenso y los detalles se encuentran en el Artículo 4.

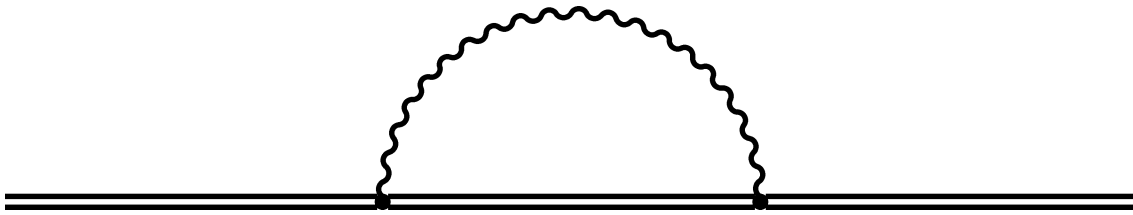


Figure 1: Diagrama básico de Feynman de autoenergía.

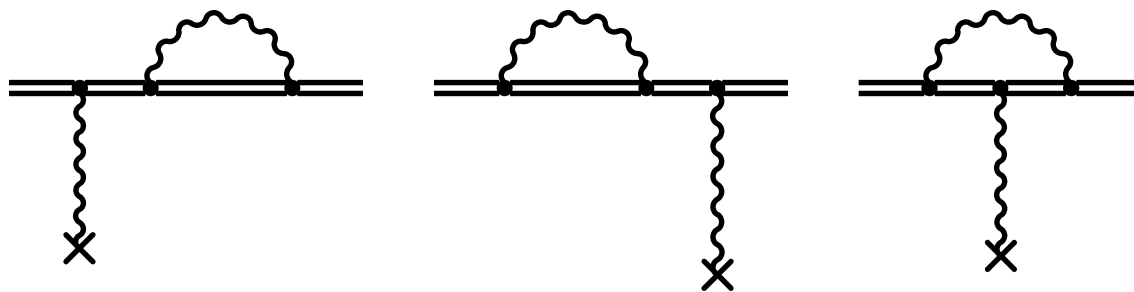


Figure 2: Diagramas de Feynman *lateral izquierdo* (L), *lateral derecho* (R) and *vértice* (V) para correcciones de autoenergía correspondientes al término $S_{\epsilon\lambda}^{(3)}$.

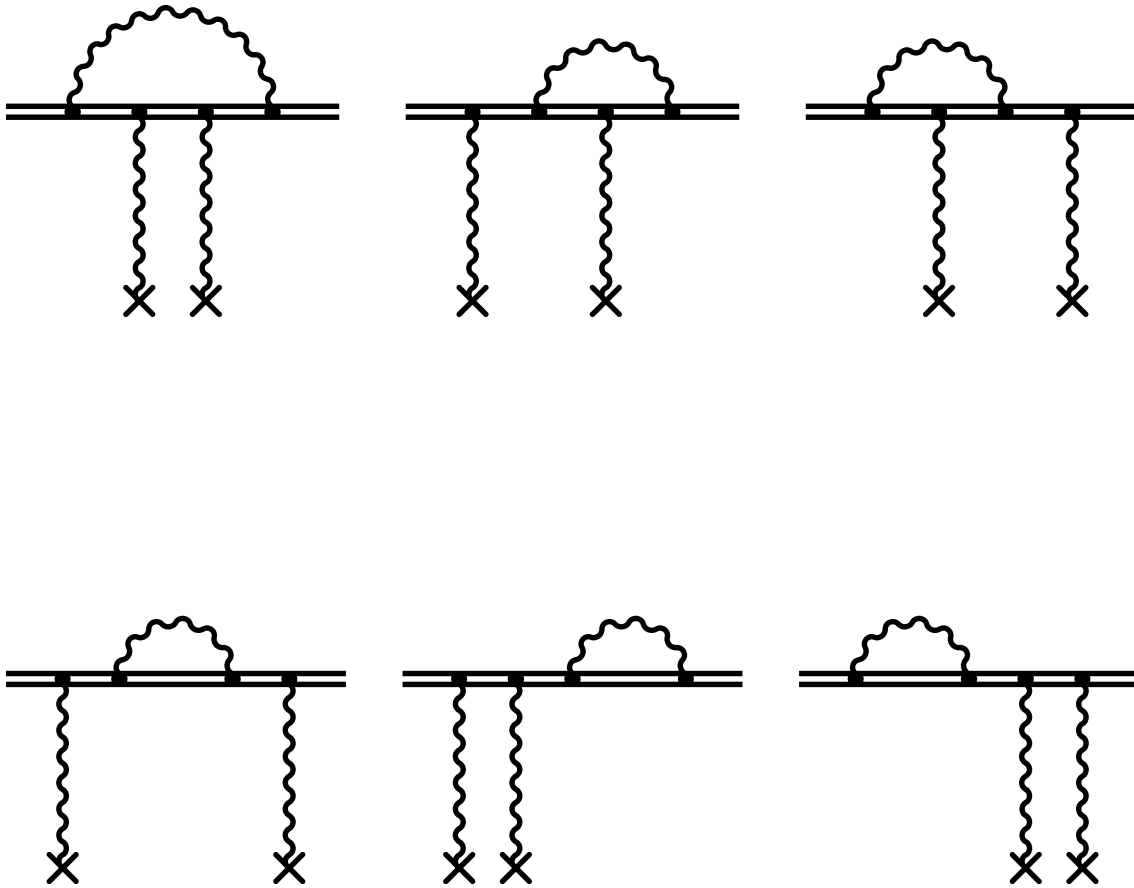


Figure 3: Diagramas de Feynman de cuarto orden *vértice-vértice* (VV), *izquierda-vértice* (LV), *vértice-derecha* (VR), *izquierda-derecha* (LR), *izquierda-izquierda* (LL) and *derecha-derecha* (RR) que contribuyen a correcciones de autoenergía cuadráticas en el campo externo correspondientes al término $S_{\epsilon\lambda}^{(4)}$.

4.4 QED multipolar

El formalismo desarrollado para la fundamentación basada en la QED de la teoría del tensor de acoplamiento entre espines nucleares (Sección 5.3) está estrechamente inspirado en la descripción de la absorción de un fotón por moléculas en la QED multipolar [17]. Daremos entonces, en esta sección, una idea básica de esta descripción.

La absorción de un fotón es el proceso de absorción ordinario con fuentes de luz convencionales. El Hamiltoniano de un conjunto de moléculas que interactúan con un campo de radiación está dado por

$$H = \sum_i H_{mol}(i) + H_{rad} + H_{int}(i), \quad (4.78)$$

donde $H_{mol}(i)$ es el Hamiltoniano de la i -ésima molécula, que se supone conocido, y cuya función de onda se puede calcular. H_{rad} es el Hamiltoniano de radiación y $H_{int}(i)$ es el término de interacción para el acoplamiento de la i -ésima molécula con el campo. Dentro de la aproximación dipolar eléctrica,

$$H_{int}(i) = -\epsilon_0^{-1} \boldsymbol{\mu}(i) \cdot \mathbf{d}^\perp(\mathbf{R}_i), \quad (4.79)$$

donde $\mathbf{d}^\perp(\mathbf{R}_i)$ es el vector de desplazamiento eléctrico expresado en términos de los operadores de Fock en el desarrollo en modos (comparar con la Ec. 4.24)

$$\mathbf{d}^\perp(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar c k \epsilon_0}{2V} \right)^{1/2} \left[\mathbf{e}_{\mathbf{k}(\lambda)} c_{\mathbf{k}(\lambda)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \bar{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}(\lambda)} c_{\mathbf{k}(\lambda)}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right]. \quad (4.80)$$

En el estado inicial todas las moléculas están en el estado fundamental, de tal manera que el estado inicial del sistema —moléculas y radiación— se puede representar como la función de onda producto

$$|inicial\rangle = |n(\mathbf{k}\lambda)\rangle \otimes \prod_{i=1}^N |\psi_0(i)\rangle, \quad (4.81)$$

donde los n cuantos de radiación están en el único modo $(\mathbf{k}\lambda)$. La energía de los fotones incidentes está sujeta a la condición de conservación de la energía.

$$E_m - E_0 = \hbar c k, \quad (4.82)$$

donde E_m y E_0 denotan las energías de los estados excitados final ψ_m y el estado fundamental inicial ψ_0 , respectivamente. La amplitud de probabilidad para el caso en que la i -ésima molécula está excitada es

$$M_{fi}(i) = \langle \psi_m(i); (n-1)(\mathbf{k}\lambda) | -\epsilon_0^{-1} \boldsymbol{\mu}(i) \cdot \mathbf{d}^\perp(\mathbf{R}_i) | n(\mathbf{k}\lambda); \psi_0(i) \rangle. \quad (4.83)$$

Argumentos similares a los utilizados en el caso de absorción de un fotón conducen a los elementos de matriz para procesos de dos fotones

$$H_{fi} = \sum_I \frac{\langle f | -\epsilon_0^{-1} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{d}^\perp | I \rangle \langle I | -\epsilon_0^{-1} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{d}^\perp | i \rangle}{E_{iI}}, \quad (4.84)$$

donde la suma corre sobre un conjunto completo de estados intermedios I .

Estas fórmulas semejan expresiones de la teoría de perturbaciones de segundo orden que dependen bilinealmente de los momentos dipolares μ . Se podría pensar entonces, en escribir una expresión para la energía basada en teoría de perturbaciones de segundo orden para la interacción entre dos momentos dipolares magnéticos (en lugar de eléctricos) como es el caso de la expresión fenomenológica para la energía de interacción entre dos espines nucleares. Sin embargo, el tratamiento no puede ser tan directo dado que la teoría de perturbaciones independiente del tiempo no es aplicable a estos procesos no estacionarios. La teoría de respuesta, que ha demostrado ser equivalente a la teoría de perturbaciones estacionaria cuando la perturbación no depende del tiempo, es la generalización directa de la definición de propiedades moleculares para perturbaciones dependientes del tiempo. Entonces, una alternativa es generalizar la teoría de respuesta para incluir la descripción de los grados de libertad moleculares como los de la radiación; en la Sección IV del Artículo 3 se demuestra la forma de construir tal generalización.

4.5 QED y los parámetros de la RMN

Los efectos relativistas están empezando actualmente a ser incluidos rutinariamente en cálculos de propiedades moleculares magnéticas en moléculas que contienen átomos pesados. Dado que las mediciones experimentales de estas propiedades tienen una creciente precisión, es importante considerar las modificaciones a la teoría debido a la inclusión de la electrodinámica cuántica. Por ejemplo, se ha demostrado que contribuciones de QED de estados ligados al factor g de electrones ns de valencia en átomos de metales alcalinos es tan grande como un 10 % para Rb y menos para los otros átomos de la serie [61]. También demostraron que las correcciones radiativas en átomos pesados y superpesados pueden alcanzar hasta 0.5% de la energía de ionización [60]. Desde un punto de vista de la teoría de campos, el acoplamiento entre espines nucleares, siendo una interacción de acción a distancia, debe ser sólo una interacción efectiva, deducible a partir de argumentos más fundamentales. Es deseable entonces, tanto por coherencia lógica como por la búsqueda de posibles nuevos efectos, tener en cuenta la naturaleza cuántica de la radiación. Estos han sido los objetivos de los Artículos 3 y 4 de esta tesis.

Parte III

Resultados

Capítulo 5

Publicaciones

Lista de artículos

Partes de esta tesis han sido, o serán, publicadas separadamente. Las referencias son:

1. *Relativistic corrections of the generalized oscillator strength sum rules*. R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A **57**, 2212 (1998).
2. *Reply to “Comment on ‘Relativistic corrections of the generalized oscillator strength sum rules’ ”*. R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A **59**, 4849 (1999).
3. *QED approach to the nuclear spin-spin coupling tensor*. R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A, **65**, 053411 (2002).
4. *Self-energy corrections to NMR properties within Quantum Electrodynamics perturbation theory*, R. H. Romero and G. A. Aucar, Int. J. Mol. Sci. **3**, 914-930 (2002).
5. *Fully relativistic calculation of nuclear magnetic shieldings and indirect nuclear spin-spin couplings in Group-15 and -16 hydrides*, S. S. Gómez, R. H. Romero and G. A. Aucar, J. Chem. Phys. **117**, 7942 (2002).
6. *Relativistic effects on the nuclear magnetic shielding tensor*, J. I. Melo, M. C. Ruiz Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar and R. H. Romero, J. Chem. Phys. **118** (2003).
7. *Relativistic mass corrections to the heavy atom nuclear magnetic shieldings: Analysis of contributions in terms of localized orbitals*, S. S. Gómez, R. H. Romero and G. A. Aucar, Chem. Phys. Lett. **367**, 265 (2003).

5.1 Artículo 1: Phys. Rev. A 57, 2212 (1998)

Relativistic correction of the generalized oscillator strength sum rules

Rodolfo H. Romero and Gustavo A. Aucar*

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Nordeste, Av. Libertad 5300, (3400) Corrientes, Argentina

(Received 29 April 1997)

A complete and accurate scheme to calculate relativistic corrections to the generalized oscillator strength sum rules is presented. We discuss the relations between ours and previous schemes used to solve this old problem. A calculation of the relativistic correction to the sum rule S_2 , up to the order $(v/c)^2$, is given. Our method could also be used to calculate relativistic corrections of molecular properties.
[S1050-2947(98)09702-9]

PACS number(s): 31.15.-p, 31.30.Jv, 31.70.-f

Since the discovery of the relativistic equation for the electron by Dirac, in 1928, there was a wide interest in determining how nonrelativistic calculation of atomic and molecular properties are modified by effects of relativity. Such corrections are particularly important when the molecular system we are dealing with contains heavy atoms, the electrons of which have velocities that cannot be disregarded compared with the speed of light. In this work we present a calculation of relativistic corrections for the nonrelativistic sum rules, based on a formulation recently published in Ref. [1]. Previous works [2–5] have led to different results that leave undetermined both the magnitude and the sign of the correction. Some of those results cannot even recover the well-known nonrelativistic results [3]. The general scheme we are presenting here overcomes those problems and can be reduced to previous calculations by considering only some of the terms contributing to the total correction. We consider that our calculation gives the complete solution to this problem, up to terms of the order $(v/c)^2$.

The main difficulty that appears when generalizing any magnitude from the nonrelativistic to the relativistic regime is related to the increase of the number of components in the wave functions from one in the Schrödinger equation, to four in the Dirac one, and the introduction of negative energy solutions, which have no counterpart in the nonrelativistic spectrum. Knowledge of the corrections needed to introduce in the nonrelativistic expressions of the sum rules would be useful, for example, for probing basis set completeness [6] in accurate *ab initio* molecular properties and electronic structure relativistic calculations. On the other hand, some of these sum rules are related [7] and used to calculate [8] molecular properties such as polarizabilities, hyperpolarizabilities, etc.

The k th sum rule S_k can be defined in terms of the dipole (d) oscillator strength, or the generalized ones (g), as [9]

$$S_k^{(d,g)} = (2m/\hbar^2) \sum_{m \neq 0} (E_m - E_0)^k |\langle 0 | O^{(d,g)} | m \rangle|^2, \quad (1)$$

where $O^{(d)} = \mathbf{r}$ for the dipole sum rule, and $O^{(g)} = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})/q$ for the generalized one, each term of the sum

being the corresponding oscillator strength. They describe, within the first Born approximation, the interaction of radiation with material targets, $\hbar\mathbf{q}$ being the momentum transferred in the transition from the state $|0\rangle$ with energy E_0 to the state $|m\rangle$, with energy E_m . We consider here that the momentum transfer \mathbf{q} is of the same (or less) order of magnitude as the momentum of the atomic electrons. For the sake of brevity, we shall indicate the dipole and generalized sum rules through their \mathbf{q} dependence, i.e., S_k and $S_k(\mathbf{q})$ will stand for $S_k^{(d)}$ and $S_k^{(g)}$, respectively. As is well known, in the *optical limit*, i.e., when the momentum transfer \mathbf{q} is equal to zero, $S_k(\mathbf{q})$ equals S_k .

Some of the previous calculations [2–4] have dealt with obtaining relativistic corrections for S_1 , the so-called Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) sum rule. In the nonrelativistic regime $S_1(\mathbf{q}) = Z$ (Bethe sum rule), Z being the number of electrons in the system. Because of its \mathbf{q} independence $S_1 = Z$ also. These calculations have led to a negative relativistic correction coming from the inclusion of the *mass velocity term* ($-p^4/8m^3c^2$) as a kinetic correction added to the Schrödinger Hamiltonian. The addition of other terms of the same order, coming from squaring the Dirac Hamiltonian and keeping terms through the order $(v/c)^4$, such as the spin-orbit Hamiltonian, does not lead to any correction because of the linear p dependence of those terms, canceling out their contributions [2]. However, these calculations use a complete set of solutions of the Schrödinger equation; so, we can state that, in this case, the correction to S_1 comes from correcting, in Eq. (1), the energies E_i , but not the eigenstates $|i\rangle$, as we will show explicitly when we discuss the term S_1^{LL} of our results.

On the other hand, complete relativistic calculations for one-electron systems [3], that is, using all the solutions of the Dirac Hamiltonian, do not lead to useful results because positive and negative energy spectra enter in a symmetric way. For example, S_1 becomes identically zero, and S_2 is a constant proportional to c^2 , which tends to infinity in the nonrelativistic limit $c \rightarrow \infty$. Closely related to these difficulties lies the very existence of the negative energy continuum. Nevertheless, within the typical range of energies involved in atomic and molecular physics, the leading corrections of the calculated properties come from the finite value of the velocity of light; those coming from quantum electrodynamics

*Author to whom correspondence should be addressed. Electronic address: gaa@unne.edu.ar

(QED) (i.e., electron self-energy, vacuum polarization, retardation effects, and transitions with intermediate states belonging to the negative continuum) are much less in magnitude. So, we could use eigenfunctions and eigenvalues of the Dirac equation, but restricted to those of bound and positive continuum states (no pair approximation). Doing this in the configuration representation involves the construction of the projector on positive energy states, whose representation is not explicitly known in the general case of many-electron atoms.

In the following we will sketch the procedure used to obtain the relativistic corrections for $S_k^{(d,g)}$ in Eq. (1). This will be done by following the general scheme of Ref. [1], which applies the no-pair approximation. We shall use the second quantization formalism with normal order enforced.

The four-component relativistic stationary wave functions of an electron are obtained from the eigenvalue equation

$$(H - E_i)|i\rangle = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V - E_i)|i\rangle = 0, \quad (2)$$

where H is the Dirac Hamiltonian, α^k and β are the usual Dirac matrices which, in the standard representation, are expressed in terms of the Pauli matrices σ^k as

$$\alpha^k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^k \\ \sigma^k & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

where 1 and 0 stand for unity and null 2×2 matrices.

As is well known, the upper and lower spinor of the four-components of $|i\rangle = \begin{pmatrix} i^L \\ i^S \end{pmatrix}$, behave distinctly as $c \rightarrow \infty$. The large (upper) component $|i^L\rangle$ approaches the Schrödinger eigensolutions, while the small (lower) one $|i^S\rangle$ goes to zero in the nonrelativistic limit $c \rightarrow \infty$. Furthermore, large and small components are related, as deduced from the Dirac equation (2), through

$$|i^S\rangle = K(p) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} |i^L\rangle,$$

$$K(p) = \{mc[1 + \sqrt{1 + (p/mc)^2}]\}^{-1}. \quad (4)$$

However, when treating many-electron systems this decoupling cannot be performed due to the interaction between electrons. The Hartree-Fock approximation reduces the many-electron problem down to a one-electron case, in which the solutions are obtained self-consistently. We use the no-pair version of the Dirac-Fock Hamiltonian and its ground state as the reference state $|0\rangle$, which is acted upon by creation and annihilation operators in order to produce the eigenstates $|n\rangle$. All the operators are considered second-quantized ones and normal ordering is enforced [1], thus ensuring that only positive energy states are included in the calculations. The Dirac-Fock Hamiltonian looks very much like the Dirac one, except that it contains two more terms due to the Coulomb and exchange interactions, which can be included in $V(\mathbf{r})$ as an effective one-electron potential. Consequently, it is possible to argue in terms of the Dirac Hamiltonian, but keeping in mind that every result holds valid for many-electron systems within the self-consistent field (SCF) approximation. Under these assumptions, we get a similar

expression to Eq. (19) of Ref. [1], although generalized to sum rules other than the Bethe sum rule,

$$\begin{aligned} (\hbar^2/2m)S_k(\mathbf{q}) &= \sum_{\alpha,m} (\varepsilon_m - \varepsilon_\alpha)^k |\langle \alpha | O^+ | m \rangle|^2 \\ &= S_k^{LL}(\mathbf{q}) + S_k^{LS}(\mathbf{q}) + S_k^{SL}(\mathbf{q}) + S_k^{SS}(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} S_k^{XY}(\mathbf{q}) &= \sum_{\alpha,m} (\varepsilon_m - \varepsilon_\alpha)^k \langle \alpha^X | O^+ | m^X \rangle \langle m^Y | O | \alpha^Y \rangle \\ &(X, Y = L, S). \end{aligned} \quad (5b)$$

The ε 's stand for the Dirac-Fock one-electron orbital energies and the matrix elements are also taken between one-electron Dirac-Fock states. Here, we have used the usual notation that greek and latin subscripts denote occupied and vacant orbitals, respectively. Equations (5) are completely relativistic and we have used the property that the operator O is even, i.e., it does not mix large and small components, so that we get the four terms of Eqs. (5). It is easy now to express the matrix elements in terms of the large components only, by eliminating the small components through Eq. (4). The result will remain equivalent to Eqs. (5) as long as no approximation for $K(p)$ is made. As the ratio between small and large components, given by Eq. (4), is of order v/c , by expanding $K(p)$ in terms of the dimensionless parameter (p/mc) we can get the desired relativistic corrections with respect to their nonrelativistic values, up to any order in (v/c) . However, in the sums $S_k^{XY}(\mathbf{q})$ also the relativistic eigenvalues ε 's are involved, for which there is no (p/mc) expansion around the corresponding nonrelativistic energy eigenvalues. We can overcome this problem by introducing the energies into the matrix elements of Eqs. (5) using the relations

$$\begin{aligned} \varepsilon_i |i^L\rangle &= (V + mc^2) |i^L\rangle + c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} |i^S\rangle, \\ \varepsilon_i |i^S\rangle &= c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} |i^L\rangle + (V - mc^2) |i^S\rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

as derived from Eq. (2).

Introducing Eq. (6) into Eqs. (5) and applying the elimination of small components from Eq. (4) we get, for $S_k(\mathbf{q})$, the following equivalent expressions:

$$(\hbar^2 q^2/2m)S_k(\mathbf{q}) = S_k^{LL}(\mathbf{q}) + S_k^{LS}(\mathbf{q}) + S_k^{SL}(\mathbf{q}) + S_k^{SS}(\mathbf{q}), \quad (7)$$

with

$$\begin{aligned} S_1^{LL}(\mathbf{q}) &= \sum_{\alpha,m} \langle \alpha^L | A^+ [V + cK(p)p^2] | m^L \rangle \langle m^L | A | \alpha^L \rangle \\ &- \langle \alpha^L | A^+ | m^L \rangle \langle m^L | A [V + cK(p)p^2] | \alpha^L \rangle, \end{aligned} \quad (8a)$$

$$\begin{aligned} S_1^{LS}(\mathbf{q}) + S_1^{SL}(\mathbf{q}) &= \sum_{\alpha,m} c \langle m^L | A | \alpha^L \rangle \langle \alpha^L | [K(p), \Omega^+] | m^L \rangle \\ &+ \text{c.c.}, \end{aligned} \quad (8b)$$

$$S_1^{SS}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha, m} c \langle \alpha^L | [K(p), \Omega^+] | m^L \rangle \langle m^L | K(p) \Omega^+ K(p) | \alpha^L \rangle, \quad (8c)$$

where $\Omega = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})A(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})$, $A = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, c.c. stands for the complex conjugate term, and $[\ ,]$ denotes the usual commutator.

By expanding $K(p)$ in powers of (p/mc) and, approximating it by

$$K(p) \approx (2mc)^{-1}(1 - p^2/4m^2c^2), \quad (9)$$

Eqs. (8) turn into

$$S_1^{LL}(\mathbf{q}) = S_1^{NR}(\mathbf{q}) + \sum_{\alpha, m} (\langle \alpha | A^+ | m \rangle \langle m | AH_{mv} | \alpha \rangle - \langle \alpha | A^+ H_{mv} | m \rangle \langle m | A | \alpha \rangle), \quad (10a)$$

$$S_1^{LS}(\mathbf{q}) + S_1^{SL}(\mathbf{q}) = - \sum_{\alpha, m} \frac{\langle m | A | \alpha \rangle}{8m^3c^2} \langle \alpha | A^+ (\hbar^2 q^2 - 2\hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) \times (p^2 - \hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} \times \mathbf{p}) | m \rangle + \text{c.c.}, \quad (10b)$$

where H_{mv} stands for the mass velocity term. Every matrix element is calculated in terms of large components only. $S_1^{SS}(\mathbf{q})$ does not contribute through the order $(v/c)^2$, since their terms are, at least, of order $(v/c)^4$. The resulting correction, then, becomes

$$\begin{aligned} \Delta S_1(\mathbf{q}) &= S_1^{LL}(\mathbf{q}) + S_1^{LS}(\mathbf{q}) + S_1^{SL}(\mathbf{q}) - S_1^{NR}(\mathbf{q}) \\ &= \sum_{\alpha, m} \left\{ \langle \alpha | A^+ | m \rangle \langle m | AH_{mv} | \alpha \rangle - \langle \alpha | A^+ H_{mv} | m \rangle \langle m | A | \alpha \rangle - \frac{\langle m | A | \alpha \rangle}{8m^3c^2} \langle \alpha | A^+ (\hbar^2 q^2 - 2\hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) \times (p^2 - \hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} \times \mathbf{p}) | m \rangle \right\} + \text{c.c.} \quad (11) \end{aligned}$$

We would like to compare now the result of our scheme with previous ones, obtained within the dipole approximation and for one-electron systems. It should be noted that in deriving Eqs. (8) we have only assumed that $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ commutes with $V(\mathbf{r})$. So, Eqs. (8) remain valid for the corresponding dipole sum rule after replacing

$$q^2 S_1(\mathbf{q}) \rightarrow S_1 \text{ in the left-hand side,}$$

$$A \rightarrow \mathbf{r}, \quad A^+ \rightarrow \mathbf{r},$$

$$\Omega \rightarrow (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})r(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \text{ in the right-hand side.} \quad (12)$$

Furthermore, for the one-electron case the α summation restricts itself to just one term, namely, that corresponding to the unique occupied orbital. On the other hand, the m summation running over the rest of the (unoccupied) orbitals can be expressed through the closure relation as

$$\sum_m |m\rangle \langle m| = 1 - |\alpha\rangle \langle \alpha|. \quad (13)$$

Inserting Eq. (13) into Eqs. (8) and applying the replacements (12), we get

$$S_1^{LL} = c \langle \alpha | \mathbf{r} \cdot [K(p)p^2, \mathbf{r}] | \alpha \rangle \quad (14a)$$

and

$$S_1^{LS} + S_1^{SL} = c \langle \alpha | [\mathbf{r}; [(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{r}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}), K(p)]] | \alpha \rangle + \text{c.c.}, \quad (14b)$$

which reduces, by using the approximation (9) for $K(p)$, to

$$S_1^{NR} - S_1^{LL} = \frac{5\hbar^2}{2m^2c^2} \langle \alpha | p^2/2m | \alpha \rangle = S_1^{LS} + S_1^{SL}. \quad (15)$$

Hence, $S_1^{LL} + S_1^{LS} + S_1^{SL} = S_1^{NR}$, and $\Delta S_1 = 0$.

For the dipole S_2 sum rule, the inclusion of both the negative and the positive energy branches of the spectrum leads to the result $S_2 = 3c^2$ [3], which diverges as c approaches infinity. However, by proceeding along similar steps to those outlined in obtaining Eqs. (8) one gets, for the one-electron case,

$$\begin{aligned} S_2^{LL}(\mathbf{q}) &= - \langle \alpha | [A, K(p)p^2] [K(p)p^2, A^+] | \alpha \rangle \\ &\quad + c^2 \langle \alpha | [K(p)p^2, A] | \alpha \rangle \langle \alpha | [K(p)p^2, A^+] | \alpha \rangle, \quad (16a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2^{LS}(\mathbf{q}) + S_2^{SL}(\mathbf{q}) &= c^2 \langle \alpha | [K(p), \Omega] [K(p)p^2, A^+] | \alpha \rangle - c^2 \langle \alpha | [K(p), \Omega] | \alpha \rangle \\ &\quad \times \langle \alpha | [K(p)p^2, A^+] | \alpha \rangle + \text{c.c.}, \quad (16b) \end{aligned}$$

which reduces, by doing the replacements (12), to

$$\begin{aligned} S_2^{LL} &= - \langle \alpha | [\mathbf{r}, H_{\text{Sch}} + H_{mv}]^2 | \alpha \rangle \\ &\quad + c^2 \langle \alpha | [\mathbf{r}, H_{\text{Sch}} + H_{mv}] | \alpha \rangle^2, \quad (17a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2^{LS} + S_2^{SL} &= \langle \alpha | [\mathbf{r}, H_{\text{Sch}} + H_{mv}] \left[(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{r}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}), -\frac{p^2}{8m^3c^2} \right] | \alpha \rangle \\ &\quad - \langle \alpha | [\mathbf{r}, H_{\text{Sch}} + H_{mv}] | \alpha \rangle \\ &\quad \times \langle \alpha | \left[(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{r}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}), -\frac{p^2}{8m^3c^2} \right] | \alpha \rangle + \text{c.c.}, \quad (17b) \end{aligned}$$

From Eqs. (17), one finally gets

$$\Delta S_2 = S_2^{LL} + S_2^{LS} + S_2^{SL} - S_2^{NR} = - \frac{\hbar^2}{2m^4c^2} \langle \alpha | p^4 | \alpha \rangle. \quad (18)$$

Next, we shall show that in the case of the dipole sum rule S_1 , previous calculations found in the literature can be reached taking only a part of Eqs. (14); i.e., they give an

incomplete correction. It is interesting to point out that Eq. (15) leads to an unexpected result in view of prior ones: the corresponding dipole sum rule S_1 reduces, in the one-electron case, to its nonrelativistic expression S_1^{NR} , due to the exact cancellation between the terms $S_1^{LS} + S_1^{SL}$ with that coming from S_1^{LL} . Hence, through the order $(v/c)^2$, there is no correction to the TRK sum rule.

This cancellation explains why this correction calculated by using two different procedures [1,2], but through the same order, gives the same results in absolute values but opposite in sign. S_1^{LL} comes from introducing corrections in the energies although considering no corrections in the wave functions, as can be seen from Eq. (14a); this term leads, in the one-electron case, to

$$S_1^{LL} = \langle \alpha | \mathbf{r} \cdot [H_{\text{Sch}} + H_{\text{mv}}, \mathbf{r}] | \alpha \rangle, \quad (19)$$

$|\alpha\rangle$ being the unique occupied orbital. Calculations performed by Lvinger, Rustgi, and Okamoto [2] are based on Eq. (19). For S_1^{LS} and S_1^{SL} we have the reciprocal situation because they are defined [Eqs. (8b), (8c)] in terms of matrix elements containing small components, which after its elimination give a relativistic correction to the Schrödinger wave functions. These terms are supposed to give the correction in Ref. [1], being exactly minus S_1^{LL} . Both terms are of the same order of magnitude, so they must be included in order to account for the total correction through the desired order, giving a vanishing total correction.

In the one-electron case, Eq. (11) should be compared with Eqs. (15)–(24) in the work by Leung, Rustgi, and Long [5]. In that work, the Hamiltonian resulting from applying a Foldy-Wouthuysen (FW) transformation [10] on the Dirac equation is used, although only the mass velocity term contributes to the correction looked for, likewise in our calculation. Nevertheless, the Bethe sum rule is calculated as an expectation value in the ground state given by the two-

component FW wave function ψ^{FW} , which is related to the large component of the Dirac ground-state wave function through $\psi^{\text{FW}} = (1 + p^2/8m^2c^2)\psi^L$. After elimination of the small components, the matrix elements arising from the $p^2\psi^L$ term become different from those arising from the $p^2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\psi^L$ term [see Eq. (4)]. So, Leung *et al.*'s and our results cannot be reduced to one another because they use different ways of accounting for the relativistic corrections of the wave functions.

On the other hand, for the dipole sum rule S_2 , we obtain a nonvanishing relativistic correction. It should be emphasized that, also in this case, that correction arises from the mass velocity correction to both the energy eigenvalues and the wave functions. For successive sum rules, i.e., for $k > 2$, a recursive formula can be found. Using that result and those obtained for S_0 , S_1 , and S_2 , it appears from the present calculations that there would be no corrections [up to order $(v/c)^2$] for odd sum rules, while there would be nonvanishing corrections for the even sum rules. It should also be noted that the TRK sum rule has a value proportional to the number of electrons in the system, which is a relativistic invariant; then, if it were to hold that meaning in the relativistic regime, its value must remain unchanged as it was shown through the order v^2/c^2 . In the case of S_0 and S_2 , these nonrelativistic sum rules are proportional to magnitudes that are not invariant under Lorentz transformations. In connection with this, we are currently working to make more clear this point.

As was shown, our method is quite general and could be used to calculate relativistic corrections to many other atomic and molecular properties. The solution presented here in order to calculate relativistic corrections of the nonrelativistic sum rules S_k appears to overcome this old problem in a complete and general way, up to order $(v/c)^2$.

Financial support from Secretaría de Ciencia y Técnica (UNNE) is greatly appreciated.

-
- [1] G. A. Aucar, J. Oddershede, and J. R. Sabin, *Phys. Rev. A* **52**, 1054 (1995).
 [2] J. S. Lvinger, M. L. Rustgi, and K. Okamoto, *Phys. Rev.* **106**, 1191 (1957).
 [3] S. P. Goldman and G. W. F. Drake, *Phys. Rev. A* **25**, 2877 (1982).
 [4] H. O. Dogliani and W. F. Bailey, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **9**, 1643 (1969).
 [5] P. T. Leung, M. L. Rustgi, and S. A. T. Long, *Phys. Rev. A* **33**, 2827 (1986).
 [6] G. W. F. Drake and S. P. Goldman, *Phys. Rev. A* **23**, 2093 (1981).
 [7] J. O. Hirschfelder, W. Byers-Brown, and S. T. Epstein, *Adv. Quantum Chem.* **1**, 255 (1964).
 [8] M. J. Packer, S. P. A. Sauer, and J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **100**, 8969 (1994).
 [9] H. A. Bethe and R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics* (Benjamin, New York, 1968), 2nd ed.
 [10] L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).

5.2 Artículo 2: *Phys. Rev. A* 59, 4849 (1999)

Reply to “Comment on ‘Relativistic correction of the generalized oscillator strength sum rules’”

R. H. Romero and G. A. Aucar

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avenida Libertad 5500, (3400) Corrientes, Argentina

(Received 21 September 1998)

We have recently calculated corrections to the S_1 and S_2 generalized oscillator strength sum rules [Phys. Rev. A **57**, 2212 (1998)]. In a recent Comment, Cohen and Leung have pointed out the need of taking into account the normalization of the large component of Dirac wave functions. We agree on that and, although this will change the final results presented in the original paper, it is shown that, by including the normalization for the large components in a general way, the method of analysis remains valid and general. [S1050-2947(99)07105-X]

PACS number(s): 31.30.Jv, 11.55.Hx

In their Comment [1] on our paper [2], Cohen and Leung make the objection that our use of the closure relation $\sum_n |n^L\rangle\langle n^L| = 1 - |\chi^L\rangle\langle\chi^L|$ for large components of Dirac eigenstates is wrong. The summation which runs over both occupied $|\chi\rangle$ and vacant $|n\rangle$ states is equal to unity only for normalized large components. The authors also claim that, “We have not found a way to do this calculation explicitly [to correct the closure relation] in the general case.” We agree that this lack of normalization does change some parts of the calculation involving the S_1^{LL} term [the others remain unchanged because of their order $(v/c)^2$] and, hence, the final results of [2]. However, we would like to point out that the method of calculation remains both rigorous and general and that the normalization of large components can be addressed in a quite general way.

As is well known, there exist several methods for obtaining semirelativistic, up-to-order $(v/c)^2$ approximations to the Dirac equation. One of them, the elimination of small components, is the one used in [2]. Another possibility is to use Hamiltonians obtained from the Dirac Hamiltonian, in which the odd terms (those connecting large and small components) are removed by applying unitary transformations, e.g., the Foldy-Wouthuysen transformation. This is the approach used by Cohen and Leung in a recent paper [3]. All of these approaches are equivalent up to order $(v/c)^2$, but not all of them are suitable for generalization to calculate higher-order corrections. Given this equivalence, it is interesting to investigate possible discrepancies between results obtained through different approaches.

The normalization of large components can be introduced through an operator N defined [4] by introducing the normal-

ized two-component spinor $|\tilde{i}\rangle = N|i^L\rangle$, where $N = [1 + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})K^2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})]^{1/2} = 1 + p^2/8m^2c^2 + O(\alpha^4)$. Then, a corrected closure relation for large components can be recovered:

$$\sum_n |i^L\rangle\langle i^L| = \sum_n N^{-1}|\tilde{i}\rangle\langle\tilde{i}|N^{-1} = N^{-2} = 1 - p^2/4m^2c^2 + O(\alpha^4), \quad (1)$$

where the sum runs over both occupied and vacant large components $|i^L\rangle$. Hence the sum over the vacant states used in [2] can be replaced by

$$\sum_n |n^L\rangle\langle n^L| = 1 - p^2/4m^2c^2 - |\chi^L\rangle\langle\chi^L| + O(\alpha^4), \quad (2)$$

χ denoting the only occupied orbital. Finally, the expectation values of the various operators have to be calculated using the non-normalized wave function,

$$|\chi^L\rangle = N^{-1}|\bar{\chi}\rangle = (1 - p^2/8m^2c^2)|\bar{\chi}\rangle. \quad (3)$$

Inserting these replacements into our formulas for the one-electron case makes our results coincide with Cohen and Leung’s [1], and the correction for the sum rules becomes

$$\Delta S_1 = -\frac{5}{3mc^2} \left\langle \chi \left| \frac{p^2}{2m} \right| \chi \right\rangle. \quad (4)$$

This work has been supported by CONICET (Argentina).

[1] S. M. Cohen and P. T. Leung, Phys. Rev. A **59**, 4847 (1999).
 [2] R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A **57**, 2212 (1998).
 [3] S. M. Cohen and P. T. Leung, Phys. Rev. A **57**, 4994 (1998).

[4] R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics* (Chapman and Hall, London, 1972), p. 136.

5.3 Artículo 3: *Phys. Rev. A* 65, 053411 (2002)

PHYSICAL REVIEW A, VOLUME 65, 053411

QED approach to the nuclear spin-spin coupling tensor

Rodolfo H. Romero and Gustavo A. Aucar

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Av. Libertad 5500, (3400) Corrientes, Argentina

(Received 8 November 2001; published 8 May 2002)

A quantum electrodynamical approach for the calculation of the nuclear spin-spin coupling tensor of nuclear-magnetic-resonance spectroscopy is given. Quantization of radiation fields within the molecule is considered and expressions for the magnetic field in the neighborhood of a nucleus are calculated. Using a generalization of time-dependent response theory, an effective spin-spin interaction is obtained from the coupling of nuclear magnetic moments to a virtual quantized magnetic field. The energy-dependent operators obtained reduce to usual classical-field expressions at suitable limits.

DOI: 10.1103/PhysRevA.65.053411

PACS number(s): 33.25.+k, 12.20.Ds, 33.15.-e

I. INTRODUCTION

During the last few years there has been an ever increasing interest in the study of relativistic effects on molecular properties for molecules containing heavy atoms. It is also expected that the next level of theory, including quantum electrodynamics (QED) effects, be relevant as the precision of the calculations increases. Some efforts in order to include those effects and evaluate their magnitude in various properties have been done in atoms and more recently in molecules [1–4].

The nuclear-magnetic-resonance (NMR) spectroscopic parameters, i.e., the nuclear spin-spin coupling and the nuclear magnetic shielding, are good candidates for studying the effects of relativity on molecular properties. They depend strongly on the behavior of electrons close to the nuclei, where relativity has profound influence especially when atoms of the fourth row of the Periodic Table or below are considered. Some *ab initio* methods and calculations of NMR parameters that include relativistic effects on different grounds have been published recently [5–10]. The calculation of NMR parameters from full four-component relativistic methods [5,11] and also through the usual nonrelativistic response theory has shown that the experimental trends can be reproduced for shieldings in halogen halides [6,7,9] and methyl halides [9] only when relativistic effects are included.

Ramsey formulated, in 1953, the first theory for the calculation of indirect nuclear-spin couplings [12]. He proposed that the electron-coupled or indirect nuclear spin-spin interaction arises from the magnetic interaction between the nuclei and the molecular electrons. Pyykkö derived in 1977 a relativistic analog to Ramsey's theory, using a relativistic hyperfine Hamiltonian and *j-j* intermediate coupling [13]. All terms of Ramsey's nonrelativistic theory are combined into a single term in the relativistic theory of coupling constants. Following the same scheme, Aucar and Oddershede formulated the fully relativistic polarization propagator method for the calculation of response properties. It uses four-component wave functions, Dirac-like operators and includes both positive- and negative-energy electronic states arising in a one-particle Dirac-Hartree-Fock scheme. The final expressions have the correct analytic nonrelativistic limit.

From a field-theoretical point of view, the nuclear spin-

spin coupling, being an *action-at-a-distance* interaction, must be an effective one, derivable from more fundamental arguments. So, it would be desirable, both for logical coherence and also for searching for possible new effects, to take also into account the quantal features of radiation. The purpose of this paper is twofold. On one hand, to present a formalism where the radiation is taken explicitly as a part of the quantum system; and, on the other hand, to show that the classical-field formalism can be recovered at a suitable limit.

Equations of motion for the operators in the combined photon-electron Fock space are derived in Sec. II. In Sec. III the magnetic field perturbed by the presence of electrons in the neighborhood of a nucleus *N* is calculated. In Sec. IV a generalization of time-dependent response theory including the field as a part of the dynamical system is developed. This extension is used in Sec. V for calculating response functions involving two magnetic nuclei *N* and *M*. In Sec. VI the resulting effective nucleus-nucleus interaction is compared to the usual classical-field theory. Finally, in Sec. VII some concluding remarks are given.

II. OPERATOR EQUATIONS OF MOTION

The total Hamiltonian for bounded electrons in a molecule interacting with quantized electromagnetic fields is

$$H = H_{DF} + H_R + H_I, \quad (1)$$

where H_{DF} is the electronic Hamiltonian at the Dirac-Fock (DF) level of approximation, H_R is the free radiation Hamiltonian, and $H_I = H_I^A + H_I^N + H_I^M$ accounts for the interaction of the radiation with the electrons, and the nuclei *N* and *M*, respectively. Using second quantization and Coulomb gauge, we can write

$$H_R = \sum_k \hbar \omega_k a_k^\dagger a_k, \quad (2)$$

$$H_{DF} = \sum_i \epsilon_i b_i^\dagger b_i, \quad (3)$$

$$H_I^A = ec \int \Psi^\dagger(x) \boldsymbol{\gamma} \mathbf{A}(x) \Psi(x) d^3x, \quad (4)$$

RODOLFO H. ROMERO AND GUSTAVO A. AUCAR

PHYSICAL REVIEW A 65 053411

$$H_I^K = -\boldsymbol{\mu}_K \cdot \mathbf{B}(R_K), \quad (K=M, N), \quad (5)$$

where $\omega = ck$ is the photon frequency in the mode (\mathbf{k}, λ) , ϵ_i is the orbital energy of the DF state ϕ_i and b_i^\dagger and b_i are the corresponding creation and annihilation operators. $\Psi = \sum_i b_i \phi_i$ stands for the fermion field operator and \mathbf{A} is the second quantized transverse three-dimensional vector potential

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 c k V} \right)^{1/2} \mathbf{e}^{(\lambda)} (a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}), \quad (6)$$

where $\mathbf{e}^{(\lambda)}(\mathbf{k})$ is the unit polarization vector transverse to the wave vector \mathbf{k} and V is a normalization volume. Hereafter, the mode dependence of the photon creation and annihilation operators will be implicit. With this choice of gauge, all charge interactions within the molecule defining H_{DF} are instantaneous.

It is convenient to transform to the interaction picture, where the Hamiltonian can be written as $H = H_0 + H_I^A$. In this representation, the operators evolve with time according to Heisenberg-like equations of motions depending on the interaction Hamiltonian H_I^A . Photon and fermion Fock operators become $a(t) = \alpha(t) e^{-i\omega t}$, $b_n(t) = \beta_n e^{-i\epsilon_n t}$ and their Hermitian conjugate relations for a^\dagger and b_n^\dagger .

The electron-radiation interaction Hamiltonian becomes now

$$H_I^A = ec \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 c k V} \right)^{1/2} \mathbf{e} \cdot (\alpha e^{-i\omega t} \mathbf{u}^{(+ij)} + \alpha^\dagger e^{i\omega t} \mathbf{u}^{(-ij)}) \beta_i^\dagger \beta_j e^{i\omega_{ij} t}, \quad (7)$$

where the vectors $\mathbf{u}^{(\pm)ij}$ have components $u_r^{(\pm)ij} \equiv \langle i | \alpha_r e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | j \rangle$, α_r is the r th Dirac matrix ($r=1,2,3$). The operator equations of motion

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\alpha} &= [\alpha, H_I^A] \\ &= ec \sum_{ij} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega V} \right)^{1/2} \mathbf{e} \cdot \mathbf{u}^{(-ij)} e^{i(\omega + \omega_{ij})t} \beta_i^\dagger(t) \beta_j(t), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\beta}_j &= [\beta_j, H_I^A] \\ &= ec \sum_n \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega V} \right)^{1/2} \beta_n \mathbf{e} \cdot (\alpha \mathbf{u}^{(+jn)} e^{-i(\omega - \omega_{jn})t} + \alpha^\dagger \mathbf{u}^{(-jn)} e^{i(\omega + \omega_{jn})t}) \end{aligned} \quad (9)$$

can be integrated to give

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \alpha(0) - iec \sum_{ij} \left(\frac{1}{2\epsilon_0 \hbar \omega V} \right)^{1/2} e_r u_r^{(-ij)} \\ &\quad \times \int_0^t e^{i(\omega + \omega_{ij})t'} \beta_i^\dagger(t') \beta_j(t') dt', \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \beta_j(t) &= \beta_j(0) - iec \sum_n \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{1}{2\epsilon_0 \hbar \omega V} \right)^{1/2} e_r \int_0^t dt' \beta_n(t') \\ &\quad \times [\alpha(t') u_r^{(+jn)} e^{-i(\omega - \omega_{jn})t'} + \alpha^\dagger(t') u_r^{(-jn)} e^{i(\omega + \omega_{jn})t'}]. \end{aligned} \quad (11)$$

These coupled equations can be solved by successive iterations to get a solution in terms of powers of the electron charge. Substituting the unperturbed operators $\alpha(0)$ and $\beta_j(0)$ into the right-hand side (rhs) of Eqs. (10) and (11) we get the first-order corrections

$$\begin{aligned} \alpha^{(1)}(t) &= -ec \sum_{ij} \left(\frac{1}{2\epsilon_0 \hbar \omega V} \right)^{1/2} \\ &\quad \times e_r u_r^{(-ij)} \frac{e^{i(\omega + \omega_{ij})t} - 1}{\omega + \omega_{ij}} \beta_i^\dagger(0) \beta_j(0), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \beta_j^{(1)}(t) &= ec \sum_l \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \hbar \omega V} \right)^{1/2} \beta_l(0) \\ &\quad \times \left[\alpha(0) e_r u_r^{(+jl)} \frac{e^{-i(\omega - \omega_{jl})t} - 1}{\omega - \omega_{jl}} - \alpha^\dagger(0) e_r u_r^{(-jl)} \frac{e^{i(\omega + \omega_{jl})t} - 1}{\omega + \omega_{jl}} \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

On the other hand, the $O(e^2)$ correction $\alpha^{(2)}$ to the photon operator follows from approximating, in the rhs of Eq. (10), $\beta_i^\dagger(t) \beta_j(t)$ by its first-order approximation $\beta_i^{\dagger(1)} \beta_j(0) + \beta_i^\dagger(0) \beta_j^{(1)}$, with $\beta_i^{\dagger(1)}$ and $\beta_j^{(1)}$ given by Eq. (13) and its Hermitian conjugate. Then,

$$\begin{aligned} \alpha^{(2)}(t) &= \sum_{ijl} \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} \left(\frac{e^2 c}{2\epsilon_0 \hbar V} \right) \left(\frac{1}{kk'} \right)^{1/2} \beta_i^\dagger(0) \beta_l(0) \left\{ \alpha^\dagger(0) \left[\frac{(e_r u_r^{(-ij)})(e'_s u'_s^{(+jl)})}{\omega' - \omega_{jl}} \left(\frac{e^{-i(\omega' - \omega - \omega_{il})t} - 1}{\omega' - \omega - \omega_{il}} + \frac{e^{i(\omega + \omega_{ij})t} - 1}{\omega + \omega_{ij}} \right) \right. \right. \\ &\quad - \frac{(e'_s u'_s^{(+ij)})(e_r u_r^{(-jl)})}{\omega' - \omega_{ij}} \left(\frac{e^{-i(\omega' - \omega - \omega_{il})t} - 1}{\omega' - \omega - \omega_{il}} + \frac{e^{i(\omega + \omega_{ij})t} - 1}{\omega + \omega_{ij}} \right) \left. \right] + \alpha^\dagger(0) \left[\frac{(e_r u_r^{(-ij)})(e'_s u'_s^{(-jl)})}{\omega' + \omega_{jl}} \left(\frac{e^{i(\omega' + \omega + \omega_{il})t} - 1}{\omega' + \omega + \omega_{il}} \right) \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{e^{i(\omega + \omega_{ij})t} - 1}{\omega + \omega_{ij}} - \frac{(e'_s u'_s^{(-ij)})(e_r u_r^{(-jl)})}{\omega' + \omega_{ij}} \left(\frac{e^{i(\omega' + \omega + \omega_{il})t} - 1}{\omega' + \omega + \omega_{il}} - \frac{e^{i(\omega + \omega_{ij})t} - 1}{\omega + \omega_{ij}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

III. MAGNETIC FIELD IN THE NEIGHBORHOOD OF A NUCLEUS

From the expressions derived in Sec. II the contribution of order $O(e^l)$ to the magnetic field at the nuclear position \mathbf{R}_N can be calculated as

$$B_p^{(l)}(\mathbf{R}_N, t) = i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega V} \right)^{1/2} \varepsilon_{mnp} k_m e_n(\alpha^{(l)}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_N - \omega t)} - \alpha^{(l)\dagger} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_N - \omega t)}, \quad (15)$$

the lowest-order approximation being the unperturbed field

$$B_p^{(0)}(\mathbf{R}_N, t) = i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left(\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega V} \right)^{1/2} \varepsilon_{mnp} k_m e_n[\alpha(0) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_N - \omega t)} - \alpha^\dagger(0) e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_N - \omega t)}]. \quad (16)$$

A. First- and second-order corrections

Inserting Eq. (12) into Eq. (15) and summing over the polarization directions, we get

$$B_p^{(1)}(\mathbf{R}_N, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} \left(\frac{e}{2\varepsilon_0 k V} \right) \varepsilon_{mnp} k_m \beta_i^\dagger(0) \beta_j(0) \times \left(u_n^{(+ij)}(N) \frac{e^{i\omega_{ij}t} - e^{i\omega t}}{\omega - \omega_{ij}} - u_n^{(-ij)}(N) \frac{e^{i\omega_{ij}t} - e^{-i\omega t}}{\omega + \omega_{ij}} \right), \quad (17)$$

where $u_n^{\pm ij}(N) \equiv \langle i | \alpha_n e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_N} | j \rangle$, and $\mathbf{r}_N = \mathbf{r} - \mathbf{R}_N$ is the electron position relative to the nucleus N . As usual, summation over the wave vector \mathbf{k} is made by replacing $V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow (2\pi)^{-3} \int d^3k$ with $d^3k = k^2 dk d\Omega$. Integration over the angular variables gives

$$B_p^{(1)}(\mathbf{R}_N, t) = \frac{e}{8\pi^2 i \varepsilon_0 c} \sum_{ij} \varepsilon_{mnp} \nabla_m^N \beta_i^\dagger(0) \beta_j(0) \times \left\langle i \left| \frac{\alpha_n}{r_N} \int_0^\infty dk (e^{ikr_N} - e^{-ikr_N}) \left(\frac{e^{ick_{ij}t} - e^{-ickt}}{k + k_{ij}} + \frac{e^{ick_{ij}t} - e^{-ickt}}{k - k_{ij}} \right) \right| j \right\rangle, \quad (18)$$

where the derivatives ∇_m^N are taken with respect to the nuclear coordinates \mathbf{R}_N . Finally, evaluating the integrals in the complex k plane, we get

$$B_p^{(1)}(\mathbf{R}_N, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} e c \sum_{ij} \varepsilon_{mnp} \left\langle i \left| \nabla_m^N \left(\frac{e^{-ik_{ij}(r_N - ct)}}{r_N} \right) \alpha_n \right| j \right\rangle \beta_i^\dagger(0) \beta_j(0), \quad (19)$$

if $t > r_N/c$, and 0 if $t < r_N/c$, reflecting the causal nature of fields.

Inserting Eq. (14) into Eq. (15), and summing again over the polarization directions, transforming the sum over the wave vector into an integral and integrating the angular variables, we get the correction to the field up to order e^2

$$B_p^{(2)}(\mathbf{R}_N, t) = \sum_{ijl} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\lambda'} \left(\frac{1}{2\varepsilon_0 \hbar \omega' V} \right)^{1/2} \frac{e^2}{8\pi^2 i \varepsilon_0} \varepsilon_{mnp} \nabla_m \beta_i^\dagger(0) \beta_j(0) \left\{ \alpha'(0) \left[\frac{e'_r u'_r{}^{(+ij)}}{\omega' - \omega_{ij}} \left\langle j \left| I^{(+)}(k' - k_{il}, k_{ij}) \frac{\alpha_n}{r_N} \right| l \right\rangle \right. \right. \\ - \left. \left. \left\langle i \left| I^{(+)}(k' - k_{il}, k_{ij}) \frac{\alpha_n}{r_N} \right| j \right\rangle \frac{e'_r u'_r{}^{(+jl)}}{\omega' + \omega_{jl}} \right] + \alpha'^\dagger(0) \left[\left\langle i \left| I^{(-)}(-k' - k_{il}, -k_{ij}) \frac{\alpha_n}{r_N} \right| j \right\rangle \frac{e'_r u'_r{}^{(-jl)}}{\omega' + \omega_{jl}} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{e'_r u'_r{}^{(-ij)}}{\omega' + \omega_{ij}} \left\langle j \left| I^{(-)}(-k' - k_{il}, -k_{ij}) \frac{\alpha_n}{r_N} \right| l \right\rangle \right] \right\} \quad (20)$$

for times $t > r_N/c$, where

$$I^{(\pm)}(q', q'') = \int_{-\infty}^{\infty} dk (e^{ikr_N} - e^{-ikr_N}) \left(\frac{e^{-icq't} - e^{\pm ickt}}{k \pm q'} - \frac{e^{\pm icq''t} - e^{\pm ickt}}{k - q''} \right), \quad (21)$$

while $B_p^{(2)}(\mathbf{R}_N) = 0$ if $t < r_N/c$.

IV. RESPONSE THEORY

We shall evaluate now the effect of the presence of nucleus M on the interaction of nucleus N with the perturbed magnetic field obtained in Sec. III.

The perturbative expansion of the magnetic field obtained in Sec. III gives rise to a corresponding expansion of the \mathbf{B} -dependent Hamiltonians H_I^M and H_I^N in powers of the electron charge

$$H_I^K = H_I^{K(0)} + H_I^{K(1)} + H_I^{K(2)} + \dots \quad (K = M, N). \quad (22)$$

These expansions include [up to $O(e^2)$] the effect of the

RODOLFO H. ROMERO AND GUSTAVO A. AUCAR

PHYSICAL REVIEW A **65** 053411

electron-radiation interaction. Let us write the state of the electron-field system in the presence of the nucleus M as $\Xi(t)$. It satisfies the Schrödinger-like equation of motion

$$i\hbar \frac{d\Xi}{dt} = (H_0 + H_I^M)\Xi(t). \quad (23)$$

The expectation value of the Hamiltonian H_I^N , at time t , becomes then

$$\begin{aligned} \langle \Xi(t) | H_I^N(t) | \Xi(t) \rangle &= \langle \Xi(t) | H_I^{N(0)}(t) + H_I^{N(1)}(t) + H_I^{N(2)}(t) \\ &+ \dots | \Xi(t) \rangle. \end{aligned} \quad (24)$$

In order to determine the influence of the perturbation produced by the nucleus M on this expectation value, we solve Eq. (23) expanding the state Ξ in terms of the complete set of states of H_{DF} and H_R

$$\{\Phi_0\Psi_0, \Phi_{k\lambda}\Psi_0, \Phi_0\Psi_a^r, \Phi_{k\lambda}\Psi_a^r, \dots\}, \quad (25)$$

where Φ_0 is the state of the photon vacuum state, $\Phi_{k\lambda} = a_{k\lambda}^\dagger \Phi_0$ represents one-photon states in the $(k\lambda)$ mode, etc. On the other hand, Ψ_0 is the Dirac-Fock ground state of energy E_0 , and $\Psi_a^r = b_r^\dagger b_a \Psi_0$ are single-excited (with respect to Ψ_0) Slater determinants, $\Psi_{ab}^{rs} = b_s^\dagger b_b \Psi_a^r$ are doubly excited Slater determinants, etc.

Hence, the state Ξ becomes

$$\begin{aligned} \Xi(t) &= \Phi_0\Psi_0 + \sum_{k\lambda} c_{k\lambda}(t)\Phi_{k\lambda}\Psi_0 + \sum_{ar} c_a^r(t)\Phi_0\Psi_a^r \\ &+ \sum_{k\lambda} \sum_{ar} c_{a;k\lambda}^r(t)\Phi_{k\lambda}\Psi_a^r \\ &+ \sum_{k\lambda, k'\lambda'} c_{k\lambda k'\lambda'}(t)\Phi_{k\lambda}\Phi_{k'\lambda'}\Psi_0 \\ &+ \sum_{abrs} c_{ab}^{rs}(t)\Phi_0\Psi_{ab}^{rs} + \dots, \end{aligned} \quad (26)$$

where the coefficients of this expansion satisfy the equations of motion

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_{k\lambda}(t) &= \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_0 | H_I^M | \Phi_0\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{k'\lambda'} c_{k'\lambda'}(t) \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_0 | H_I^M | \Phi_{k'\lambda'}\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{ar} c_a^r(t) \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_0 | H_I^M | \Phi_0\Psi_a^r \rangle + \dots \\ &= \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_0 | H_I^{M(0)} + H_I^{M(2)} | \Phi_0\Psi_0 \rangle \\ &+ c_{k\lambda}(t) \langle \Psi_0 | H_I^{M(1)} | \Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{ar} c_a^r(t) \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_0 | H_I^{M(2)} | \Phi_0\Psi_a^r \rangle + \dots, \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_a^r(t) &= \langle \Phi_0\Psi_a^r | H_I^M | \Phi_0\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{k\lambda} c_{k\lambda}(t) \langle \Phi_0\Psi_a^r | H_I^M | \Phi_{k\lambda}\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{ar} c_a^r(t) \langle \Phi_0\Psi_a^r | H_I^M | \Phi_0\Psi_a^r \rangle + \dots, \\ &= \langle \Phi_0\Psi_a^r | H_I^{M(1)} | \Phi_0\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{k\lambda} c_{k\lambda}(t) \langle \Phi_0\Psi_a^r | H_I^{M(2)} | \Phi_{k\lambda}\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{ar} c_a^r(t) \langle \Phi_0\Psi_a^r | H_I^{M(1)} | \Phi_0\Psi_a^r \rangle + \dots, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_{a;k\lambda}^r(t) &= \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_a^r | H_I^M | \Phi_0\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{k\lambda} c_{k\lambda}(t) \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_a^r | H_I^M | \Phi_{k\lambda}\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{ar} c_a^r(t) \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_a^r | H_I^M | \Phi_0\Psi_a^r \rangle + \dots, \\ &= \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_a^r | H_I^{M(2)} | \Phi_0\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{k\lambda} c_{k\lambda}(t) \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_a^r | H_I^{M(1)} | \Phi_{k\lambda}\Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{ar} c_a^r(t) \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_a^r | H_I^{M(0)} + H_I^{M(2)} | \Phi_0\Psi_a^r \rangle \\ &+ \dots. \end{aligned} \quad (29)$$

It should be noted that these coupled equations have to fulfill the initial conditions $c_{k\lambda}(-\infty) = 0$, $c_a^r(-\infty) = 0$, $c_{a;k\lambda}^r(-\infty) = 0$, so that $\Xi(-\infty) = \Psi_0\Phi_0$, and can be solved iteratively considering an expansion of the coefficients $c_{k\lambda}$, c_a^r , and $c_{a;k\lambda}^r$ in powers of e .

From the order of the Hamiltonian H_I^M it can be seen that $c_{k\lambda}$ is at least $O(e^0)$, while c_a^r and $c_{a;k\lambda}^r$ are at least $O(e^1)$. Furthermore, the iterative solutions of the equations (27)–(29) depend linearly, quadratically, cubically, etc. on H_I^M . Restricting ourselves to linear terms, we get the solutions

$$\begin{aligned} c_{k\lambda}^{(0)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_0 | H_I^{M(0)}(t') | \Phi_0\Psi_0 \rangle dt', \\ c_a^{r(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle \Phi_0\Psi_a^r | H_I^{M(1)}(t') | \Phi_0\Psi_0 \rangle dt', \\ c_{a;k\lambda}^{r(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_a^r | H_I^{M(2)}(t') | \Phi_0\Psi_0 \rangle dt', \\ c_{k\lambda}^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle \Phi_{k\lambda}\Psi_0 | H_I^{M(2)}(t') | \Phi_0\Psi_0 \rangle dt'. \end{aligned} \quad (30)$$

Hence,

$$\begin{aligned} \delta\langle H_I^N \rangle &= \langle \Xi(t) | H_I^N(t) | \Xi(t) \rangle - \langle \Phi_0 \Psi_0 | H_I^N(t) | \Psi_0 \Phi_0 \rangle - \frac{i}{\hbar} \sum_{k\lambda} \int_{-\infty}^t \langle \Phi_0 \Psi_0 | H_I^{N(0)}(t) + H_I^{N(2)}(t) | \Phi_{k\lambda} \Psi_0 \rangle \langle \Phi_{k\lambda} \Psi_0 | H_I^{M(0)}(t') \\ &\quad + H_I^{M(2)}(t') | \Phi_0 \Psi_0 \rangle dt' - \frac{i}{\hbar} \sum_{ar} \int_{-\infty}^t \langle \Phi_0 \Psi_0 | H_I^{N(1)}(t) | \Psi_a^r \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 \Psi_a^r | H_I^{M(1)}(t') | \Psi_0 \Phi_0 \rangle dt' \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_{k\lambda} \sum_{ar} \int_{-\infty}^t \langle \Phi_0 \Psi_0 | H_I^{N(2)}(t) | \Phi_{k\lambda} \Psi_a^r \rangle \langle \Phi_{k\lambda} \Psi_a^r | H_I^{M(2)}(t') | \Phi_0 \Psi_0 \rangle dt' + \text{c.c.} + \dots, \\ &= \langle \langle H_I^{N(0)}(t) + H_I^{N(2)}(t); H_I^{M(0)}(t') + H_I^{M(2)}(t') \rangle \rangle + \langle \langle H_I^{N(1)}(t); H_I^{M(1)}(t') \rangle \rangle + \langle \langle H_I^{N(2)}(t); H_I^{M(2)}(t') \rangle \rangle + \text{c.c.} + \dots, \end{aligned} \quad (31)$$

where c.c. and . . . denote, respectively, complex conjugate and nonbilinear terms in H_I^M and H_I^N . Due to the orthogonality of the set of states (25) not every possible combination of the matrix elements of the perturbations occurs. It should also be noted that the expectation value of H_I^N at the time t depends on matrix elements of H_I^M at every time t' , with $t' \leq t$, i.e., it is a time correlation function. Equation (31) gives formally the expression of the (linear) response of the nuclear spin N to the perturbation of nuclear spin M . It differs from the usual linear-response theory in the fact that the field degrees of freedom are included. As is well known, response theory is equivalent to perturbation theory when the perturbations become static, i.e., time independent, and represents a straightforward generalization of the definition of molecular properties for time-dependent perturbations [16].

V. EFFECTIVE NUCLEAR SPIN-SPIN INTERACTION

The response theory outlined in the preceding section can be used to obtain an effective nuclear spin-spin interaction. Phenomenologically, in NMR spectroscopy, the energy shift that is bilinear in the nuclear spins \mathbf{I}_N and \mathbf{I}_M defines the nuclear-spin coupling tensor $D_{pq}(N, M) + J_{pq}(N, M)$ according to

$$E^{(2)} = h[J_{pq}(N, M) + D_{pq}(N, M)]I_{Np}I_{Mq}, \quad (32)$$

where D_{pq} and J_{pq} are named the *direct* and *indirect* (i.e., via the electrons) coupling tensor, respectively; the nuclear magnetic moment is related to the nuclear spin by $\boldsymbol{\mu}_K = \gamma_K \hbar \mathbf{I}_K$, ($K = M, N$), γ_K being the magnetogyric ratio of nucleus K .

Equation (31) allows us to define a quantum-field analog T_{pq} to the coupling tensor by factoring out the nuclear spins

$$\delta\langle H_I^N \rangle = hT_{pq}I_{Np}I_{Mq}, \quad (33)$$

with

$$T_{pq} = \gamma_N \gamma_M \frac{h}{(2\pi)^2} \langle \langle B_p(\mathbf{R}_N, t); B_q(\mathbf{R}_M, t') \rangle \rangle. \quad (34)$$

Using the expressions for $\mathbf{B} = \sum_a \mathbf{B}^{(a)}$ derived in Sec. III, the various contributions to the tensor $T_{pq} = \sum_{ab} T_{pq}^{(a,b)}$ can be calculated as follows:

$$T_{pq}^{(a,b)} = \gamma_N \gamma_M \frac{h}{(2\pi)^2} \langle \langle B_p^{(a)}(\mathbf{R}_N, t); B_q^{(b)}(\mathbf{R}_M, t') \rangle \rangle. \quad (35)$$

A. e^0 -order term

The leading term in T_{pq} is the lowest (e^0)-order contribution $T_{pq}^{(0,0)}$. This corresponds to the case of interaction of the magnetic moments with the nonperturbed radiation field. As can be seen from Eq. (31) and since no interactions with the electrons occurs, this corresponds to transitions from the unperturbed ground states $|\Phi_0 \Psi_0\rangle$ to the intermediate states $|\Phi_{k\lambda} \Psi_0\rangle$. So, Eq. (35) gives

$$T_{pq}^{(0,0)} = \gamma_N \gamma_M \frac{h}{(2\pi)^2} \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\delta_{pq} R_{MN}^2 - 3X_{MN,p} X_{MN,q}}{R_{MN}^5} \right], \quad (36)$$

where $X_{MN,i}$ is the i th component of the vector $\mathbf{R}_{MN} = \mathbf{R}_M - \mathbf{R}_N$, and $R_{MN} = |\mathbf{R}_{MN}|$.

B. e^2 -order terms

The possible quadratic contributions in the electron charge are $T_{pq}^{(1,1)}$ and $T_{pq}^{(0,2)} + T_{pq}^{(2,0)}$, which we grouped according to the order of the fields involved. Note that the operator $\mathbf{B}^{(1)}$ acts on the fermion states while $\mathbf{B}^{(2)}$ changes both the fermion states and the photon number. As it was noted previously in a nonrelativistic context, this is an operator having no classical analog [14].

I. $T_{pq}^{(1,1)}$

The operator $\mathbf{B}^{(1)}$ only acts on the fermion Fock space. Hence, the ground and intermediate states are, respectively, $|\Phi_0 \Psi_0\rangle$ and $|\Phi_0 \Psi_a^r\rangle$ [see Eq. (31)]. Inserting the operator $\mathbf{B}^{(1)}$ [Eq. (19)], and summing over the polarization directions by use of the identity

$$\sum_{\lambda} \mathbf{k} \times \mathbf{e}^{(\lambda)} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{e}^{(\lambda)}) = \mathbf{k} \times \boldsymbol{\alpha}, \quad (37)$$

and transforming the \mathbf{k} summation into an integral, we get

$$T_{pq}^{(1,1)} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} e c \right)^2 \sum_{ar} \varepsilon_{mnp} \varepsilon_{rsq} \left\langle a \left| \nabla_m \left(\frac{e^{-ik_{ar}r_N}}{R_N} \right) \alpha_n \right| r \right\rangle \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_r} \left\langle r \left| \nabla_r \left(\frac{e^{ik_{ar}r_M}}{R_M} \right) \alpha_s \right| a \right\rangle. \quad (38)$$

2. $T_{pq}^{(0,2)} + T_{pq}^{(2,0)}$

The term $T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)}) \equiv T_{pq}^{(0,2)} + T_{pq}^{(2,0)}$ depends on the second-order field, which is an operator acting in the combined fermion-photon space. However, it enters into $T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)})$ with $B^{(0)}$ which does not change the fermion state. So, the intermediate states are of the form $|\Phi_{k\lambda} \Psi_0\rangle$, i.e., single occupation of photon modes and electrons in the DF ground state. Then, after some manipulations, from Eq. (35) and for times (such that ct is greater than any of the distances r_{1N} , r_{2N} , r_{1M} or r_{2M}) relevant for spectroscopy, we get (see the Appendix for details)

$$\begin{aligned} T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)}) = & \sum_{ja} \left(\frac{\mu_0 e c}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_j} \varepsilon_{lmp} \varepsilon_{rsq} \left\{ \left\langle a j \left| (\alpha_r^{(1)} \nabla_s^M) (\alpha_l^{(2)} \nabla_m^N) \left[\frac{1 - e^{-ik_{ja}(r_{2N} - ct)}}{r_{1M} r_{2N}} \theta(r_{1M} - r_{2N}) \right. \right. \right. \\ & + \left. \left. \frac{1 - e^{ik_{ja}(r_{1M} - ct)}}{r_{1M} r_{2N}} \theta(r_{2N} - r_{1M}) \right] \right| n j \right\rangle + \left\langle a j \left| (\alpha_l^{(1)} \nabla_m^N) (\alpha_r^{(2)} \nabla_s^M) \left[\frac{1 - e^{ik_{ja}(r_{1N} - ct)}}{r_{1N} r_{2M}} \theta(r_{2M} - r_{1N}) \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \frac{1 - e^{-ik_{ja}(r_{2M} - ct)}}{r_{1N} r_{2M}} \theta(r_{1N} - r_{2M}) \right] \right| j a \right\rangle \right\}. \quad (39) \end{aligned}$$

VI. COMPARISON TO CLASSICAL-FIELD THEORY

It is instructive to consider the relation between the quantum-field (Q) coupling tensor T_{pq} defined in the preceding section with the usual classical-field (C) one, namely, the tensor K_{pq} of the NMR spectroscopy. Note that Q expressions consist finally in one-electron operators without references to the photon frequencies. However, their influence can be traced out through the dependence on the energy differences in the exponents. As is usual; the C expressions are recovered as these differences approach zero. Let us consider successively the $T_{pq}^{(1,1)}$ and $T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)})$ tensors.

Exponential functions of Eq. (38) show that the leading contributions to the tensor $T_{pq}^{(1,1)}$ are those having $k_{ar} \ll 1$ since otherwise the exponentials turn to be rapidly oscillating and the matrix elements give vanishing contributions. Since a and r represent occupied and virtual states, respectively, and their energy differences must be $|\epsilon_a - \epsilon_r| \ll 2mc/\hbar$, the virtual states r are essentially positive-energy states. Then

$$T_{pq}^{(1,1)} \simeq \left(\frac{\mu_0}{4\pi} e c \right)^2 \sum_a^{occ} \sum_r^{(+)} \varepsilon_{mnp} \varepsilon_{rsq} \left\langle a \left| \nabla_m \left(\frac{1}{R_N} \right) \alpha_n \right| r \right\rangle \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_r} \left\langle r \left| \nabla_r \left(\frac{1}{R_M} \right) \alpha_s \right| a \right\rangle + \text{c.c.} \quad (40)$$

On the other hand, Eq. (39) shows that the most important contributions to $T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)})$ come from the low-lying negative-energy states for which $k_{ja} \simeq 2mc/\hbar$, so that the exponential functions oscillate rapidly and the numerators can be replaced by unit. Then,

$$\begin{aligned} T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)}) = & \sum_a^{occ} \sum_j^{(-)} \left(\frac{\mu_0 e c}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_j} \varepsilon_{lmp} \varepsilon_{rsq} \left\{ \left\langle a j \left| (\alpha_r^{(1)} \nabla_s^M) (\alpha_l^{(2)} \nabla_m^N) \left(\frac{1}{r_{1M} r_{2N}} \right) \right| a j \right\rangle \right. \\ & \left. + \left\langle a j \left| (\alpha_l^{(1)} \nabla_m^N) (\alpha_r^{(2)} \nabla_s^M) \left(\frac{1}{r_{1N} r_{2M}} \right) \right| j a \right\rangle \right\} \\ = & \sum_{ja} \left(\frac{\mu_0 e c}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_j} \varepsilon_{lmp} \varepsilon_{rsq} \left\{ \left\langle a \left| (\alpha_r \nabla_s^M) \frac{1}{r_M} \right| j \right\rangle \left\langle j \left| (\alpha_l \nabla_m^N) \frac{1}{r_N} \right| a \right\rangle \right. \\ & \left. + \left\langle a \left| (\alpha_l \nabla_m^N) \frac{1}{r_N} \right| j \right\rangle \left\langle j \left| (\alpha_r \nabla_s^M) \frac{1}{r_M} \right| a \right\rangle \right\}. \quad (41) \end{aligned}$$

It should be noted that the matrix elements of Eqs. (40) and (41) can be reduced to their nonrelativistic form by using the approximate relation between the large (L) and small (S) two-components spinors of the four-component Dirac wave functions

$$|\psi^S\rangle \approx \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2mc} |\psi^L\rangle, \quad (42)$$

where

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

for positive-energy and

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

for negative-energy wave functions, and the standard representation of the Dirac matrices $\boldsymbol{\alpha}$ in terms of Pauli matrices $\boldsymbol{\sigma}$

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (43)$$

to give

$$\left\langle a \left| \nabla_m \left(\frac{1}{R_N} \right) \alpha_n \right| r \right\rangle \approx \frac{1}{2mc} \left\langle a^L \left| \left\{ \nabla_m \left(\frac{1}{R_N} \right) \sigma_n \cdot \sigma_i p_i \right\} \right| r^L \right\rangle \quad (44)$$

when r is a positive-energy state and $\{A, B\} = AB + BA$ represents the anticommutator between A and B ; and

$$\left\langle a \left| \nabla_m \left(\frac{1}{R_N} \right) \alpha_n \right| j \right\rangle \approx \left\langle a^L \left| \nabla_m \left(\frac{1}{R_N} \right) \sigma_n \right| j^L \right\rangle \quad (45)$$

when j is a negative-energy state.

It should also be pointed out that in Ramsey's nonrelativistic theory, paramagnetic terms (Fermi contact paramagnetic spin-orbit, and spin-dipolar) arise from second-order perturbation theory, while the single diamagnetic spin-orbit term DSO is obtained from first-order perturbation theory. However, in the relativistic domain, as discussed by Sternheim [15] and Aucar *et al.* [10], the operators are linear in the nuclear spins; hence, there is no contribution from first-order perturbation theory to the nuclear spin-spin coupling. In this case, the coupling is an effect completely accounted for second-order perturbation theory. The nonrel-

ativistic DSO term is an approximation to the part of the (second-order) expression including intermediate negative-energy states. This contribution does not represent a virtual pair creation, but only provides *full relaxation* of the reference electronic state to the effect of the perturbation. In line with this, Eq. (41) is the relativistic C expression with negative-energy (of order $-2mc^2$) states j , which has been shown to give the nonrelativistic DSO term [10,15].

VII. CONCLUDING REMARKS

In this paper we have defined a quantum-field analog T_{pq} of the nuclear spin-spin coupling tensor K_{pq} of NMR spectroscopy. From a field-theoretical point of view, this approach is both more consistent (because both the electrons and the photons are considered as part of the dynamical system) and general.

The magnetic field is described perturbatively as a power series in the electron charge. The various successive terms contain operators acting only on the photon Fock space, only on the fermion Fock space, and on both; the later has no classical counterpart. As a consequence, operators describing the fermion-field interaction arise. These operators are electronic energy dependent and they are shown to reduce to well-known relativistic operators when the energy differences (corresponding to the energy of the photons) approach zero.

The influence of a magnetic nucleus M on another magnetic nucleus N is accounted for through a straightforward generalization of time-dependent response theory including the dynamical degrees of freedom of the magnetic field.

An insight into the meaning of the different terms of the power expansion of T_{pq} can be given when the energy differences approach zero. At the lowest (zeroth) order (i.e., without electron-field interaction), the coupling tensor $T^{(0,0)}$ gives the usual *direct* coupling tensor. At $O(e^2)$ there are two types of terms, term $T^{(1,1)}$ depending twice on the first-order field $B^{(1)}$ and $T(B^{(0)}, B^{(2)})$ depending on the product of zeroth- and second-order fields. These quantum-field expressions reduce in the classical-field limit (vanishing photon frequencies) to the relativistic expression for the *indirect* coupling tensor, which, in due course, can be split up in its paramagnetic and diamagnetic contributions within the nonrelativistic regime. These contributions come from the classical limit of $T^{(1,1)}$ and $T(B^{(0)}, B^{(2)})$, respectively.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from National Council of Scientific Research CONICET (Argentina) and the National Agency for the Promotion of Science and Technology (Argentina) is greatly appreciated.

APPENDIX: DERIVATION OF EQ. (39)

From Eq. (35) and with intermediate states of the form $|\Phi_{k\lambda}\Psi_0\rangle$ we have

$$\begin{aligned}
T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)}) = & \sum_{k'} \sum_{ja} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{i}{2\epsilon_0\hbar\omega'^2V} \epsilon_{lmp}\epsilon_{rsq} \left\{ \theta(ct-r_N) \left[\frac{\langle a|k'_r\alpha_s e^{ik'_r r_M}|j\rangle}{\omega'+\omega_{ja}} \left\langle j \left| \nabla_l^N \left(\frac{e^{ik'_r r_N} - e^{-ik_{ja}(r_N-ct)} e^{i\omega't}}{r_N} \right) \alpha_m \right| a \right\rangle \right. \right. \\
& - \left. \left\langle a \left| \nabla_l^N \left(\frac{e^{ik'_r r_N} - e^{ik_{ja}(r_N-ct)} e^{i\omega't}}{r_N} \right) \alpha_m \right| j \right\rangle \frac{\langle j|k'_r\alpha_s e^{ik'_r r_M}|a\rangle}{\omega'-\omega_{ja}} \right] \theta(ct-r_M) \\
& \times \left[\frac{\langle a|k'_l\alpha_m e^{-ik'_l r_N}|j\rangle}{\omega'-\omega_{ja}} \left\langle j \left| \nabla_r^M \left(\frac{e^{ik'_l r_M} - e^{-ik_{ja}(r_M-ct)} e^{-i\omega't}}{r_M} \right) \alpha_s \right| a \right\rangle \right. \\
& \left. \left. - \left\langle a \left| \nabla_r^M \left(\frac{e^{-ik'_l r_M} - e^{ik_{ja}(r_M-ct)} e^{-i\omega't}}{r_M} \right) \alpha_s \right| j \right\rangle \frac{\langle j|k'_l\alpha_m e^{-ik'_l r_N}|a\rangle}{\omega'+\omega_{ja}} \right] \right\}, \tag{A1}
\end{aligned}$$

where a runs over the set of occupied orbitals and summation on j runs over the complete spectrum.

Integrating the angular variables of \mathbf{k} and writing the products of one-electron matrix elements as matrix elements of a two-electron operator, we get

$$\begin{aligned}
T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)}) = & \sum_{ja} \left(\frac{\mu_0 e c}{4\pi} \right) \frac{1}{2\pi i \hbar c} \epsilon_{lmp}\epsilon_{rsq} \left\{ \theta(ct-r_{1N}) \left\langle aj \left| (\alpha_l^{(1)} \nabla_m^N) \right. \right. \\
& \times \left. \left. (\alpha_r^{(2)} \nabla_s^M) \frac{1}{r_{1N} r_{2M}} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{(e^{iqr_M} - e^{-iqr_M})(e^{iqr_N} - e^{ik_{jn} r_N} e^{i(q-k_{ja})ct})}{q(q-k_{ja})} \right| ja \right\rangle \\
& - \theta(ct-r_{2N}) \left\langle aj \left| (\alpha_r^{(1)} \nabla_s^M) (\alpha_l^{(2)} \nabla_m^N) \frac{1}{r_{1M} r_{2N}} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{(e^{iqr_M} - e^{-iqr_M})(e^{iqr_N} - e^{-ik_{ja} r_N} e^{i(q+k_{ja})ct})}{q(q+k_{ja})} \right| ja \right\rangle \\
& \times \theta(ct-r_{2M}) \left\langle aj \left| (\alpha_l^{(1)} \nabla_m^N) (\alpha_r^{(2)} \nabla_s^M) \frac{1}{r_{1N} r_{2M}} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{(e^{iqr_N} - e^{-iqr_N})(e^{-iqr_M} - e^{-ik_{ja} r_M} e^{-i(q-k_{ja})ct})}{q(q-k_{ja})} \right| ja \right\rangle \\
& \left. - \theta(ct-r_{1M}) \left\langle aj \left| (\alpha_r^{(1)} \nabla_s^M) (\alpha_l^{(2)} \nabla_m^N) \frac{1}{r_{1M} r_{2N}} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{(e^{iqr_N} - e^{-iqr_N})(e^{-iqr_M} - e^{ik_{ja} r_M} e^{-i(q+k_{ja})ct})}{q(q+k_{ja})} \right| ja \right\rangle \right\}. \tag{A2}
\end{aligned}$$

Evaluation of the integrals in the complex q plane gives

$$\begin{aligned}
T_{pq}(B^{(0)}, B^{(2)}) = & \sum_{ja} \left(\frac{\mu_0 e c}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_j} \epsilon_{lmp}\epsilon_{rsq} \left\{ \theta(ct-r_{2N}) \left\langle aj \left| (\alpha_r^{(1)} \nabla_s^M) (\alpha_l^{(2)} \nabla_m^N) \frac{1 - e^{-ik_{ja}(r_{2N}-ct)}}{r_{1M} r_{2N}} \theta(r_{1M} - r_{2N}) \right| ja \right\rangle \right. \\
& + \theta(ct-r_{1N}) \left\langle aj \left| (\alpha_l^{(1)} \nabla_m^N) (\alpha_r^{(2)} \nabla_s^M) \frac{1 - e^{ik_{ja}(r_{1N}-ct)}}{r_{1N} r_{2M}} \theta(r_{2M} - r_{1N}) \right| ja \right\rangle + \theta(ct-r_{1M}) \\
& \times \left\langle aj \left| (\alpha_r^{(1)} \nabla_s^M) (\alpha_l^{(2)} \nabla_m^N) \frac{1 - e^{ik_{ja}(r_{1M}-ct)}}{r_{1M} r_{2N}} \theta(r_{2N} - r_{1M}) \right| ja \right\rangle \theta(ct-r_{2M}) \\
& \left. \times \left\langle aj \left| (\alpha_l^{(1)} \nabla_m^N) (\alpha_r^{(2)} \nabla_s^M) \frac{1 - e^{-ik_{ja}(r_{2M}-ct)}}{r_{1N} r_{2M}} \theta(r_{1N} - r_{2M}) \right| ja \right\rangle \right\}. \tag{A3}
\end{aligned}$$

Finally, for times such that ct is greater than any of the distances r_{1N} , r_{2N} , r_{1M} , or r_{2M} , Eq. (39) arises.

[1] S. A. Blundell, K. T. Cheng, and J. Sapirstein, Phys. Rev. A **55**, 1857 (1997).

[2] T. Beier, I. Lindgren, H. Persson, S. Salomonson, P. Sunnergren, H. Häffner, and N. Hermanspahn, Phys. Rev. A **62**,

032510 (2000).

[3] L. Labzowsky, I. Goidenko, and P. Pyykkö, Phys. Lett. A **258**, 31 (1999).

[4] P. Pyykkö, K. G. Dyall, A. G. Császár, G. Tarczay, O. L. Poly-

QED APPROACH TO THE NUCLEAR SPIN-SPIN . . .

PHYSICAL REVIEW A **65** 053411

- ansky, and J. Tennyson, Phys. Rev. A **63**, 024502 (2001).
- [5] G. A. Aucar and J. Oddershede, Int. J. Quantum Chem. **47**, 425 (1993).
- [6] H. Fukui, T. Baba, and H. Inomata, J. Chem. Phys. **105**, 3175 (1996).
- [7] J. Vaara, K. Ruud, and O. Vahtras, J. Chem. Phys. **111**, 2900 (1999).
- [8] H. M. Quiney, H. Skaane, and I. P. Grant, Chem. Phys. Lett. **290**, 473 (1998).
- [9] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. Jensen, and J. Oddershede, J. Comput. Chem. **20**, 1262 (1999).
- [10] G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher, and H. J. Jensen, J. Chem. Phys. **110**, 6208 (1999).
- [11] H. J. Aa. Jensen, K. G. Dyall, T. Saue, and K. Faegri, J. Chem. Phys. **104**, 4083 (1996).
- [12] N. M. Ramsey, Phys. Rev. **91**, 303 (1953).
- [13] P. Pyykko, Chem. Phys. **22**, 289 (1977).
- [14] E. A. Power and T. Thirunamachandran, Phys. Rev. A **28**, 2663 (1983).
- [15] M. M. Sternheim, Phys. Rev. **128**, 676 (1962).
- [16] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1992).

5.4 Artículo 4: Int. J. Mol. Sci. 3, 914 (2002)

Int. J. Mol. Sci. **2002** , 3, 914–930

Int. J. Mol. Sci.
ISSN 1422-0067
www.mdpi.org/ijms/

Self-energy effects on Nuclear Magnetic Resonance parameters within Quantum Electrodynamics perturbation theory

Rodolfo H. Romero and Gustavo A. Aucar

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Nordeste, Avenida Libertad 5500 (3400)

Corrientes, Argentina. Tel. +54 3783 473931 Fax. +54 3783 473930

E-mail: rromero@exa.unne.edu.ar; gaa@rec.unne.edu.ar

Received: 22 March 2002 / Accepted: 20 May 2002 / Published: 31 August 2002

Abstract: A theory for the calculation of self-energy corrections to the nuclear magnetic parameters is given in this paper. It is based on the S -matrix formulation of bound-state quantum electrodynamics (QED). Explicit expressions for the various terms of the S -matrix are given. The interpretation of the *self-energy*, *one-* and *two-vertex* terms and some perspective for possible future developments are discussed.

Keywords: NMR parameters; Quantum Electrodynamics; S -matrix theory; Self-energy correction; Dirac-Fock perturbation theory.

1 Introduction

Relativistic effects are at the moment starting to be included routinely in calculations of magnetic molecular properties on molecular systems that contain heavy atoms. That is because we are aware of that they are very important in order to predict experimental results.

The usual treatment of molecular properties by theoretical methods is based on classical electrodynamic theory, *i.e.* without resorting to quantized fields. The reason is that most of the relevant terms are included in the perturbed Hamiltonian just using classical fields. Given that the experimental results for magnetic molecular properties have an increasing precision that is in average less than a few percent of its total value it would be important to relax the limitation of using classical fields in our calculations in order to include additional corrections. This is also important from a formal point of view.

Then the next step for precise calculation of molecular properties is related with QED effects. There were some preliminary studies for atomic systems by different groups. Labzowsky, Goidenko and Pyykko found that the bound-state QED contributions to the g -factor of valence ns electrons in alkali metal atoms is as large as 10 % for Rb and less for the other atoms of that series.¹ They also showed that the radiative corrections for the heavy and superheavy atoms can rise up to 0.5% of the ionization energy.² They included QED derived potentials on usual perturbation theory to calculate energy corrections.

Our aim in this paper is to go an step forward trying to describe in some detail a formalism necessary to use when one wants to include QED effects on molecular magnetic properties; even though we have recently worked on the NMR-J spectroscopic parameter by using a different methodology.³ The new scheme presented here can be applied to both spectroscopic parameters mentioned above and is more systematic than the previous one.

In order to include QED effects in calculation of atomic or molecular properties it is possible to work with different formalisms. The formulation of QED we choose to work with is the adiabatic S -matrix approach of Gell-Mann, Low⁴ and Sucher⁵ which was first applied to the bound-state QED by Labzowsky⁶ and later on by Mohr.⁷ This formalism was applied very recently to atomic and highly ionized systems.^{8,9} In our previous work on this field we worked out QED corrections to the NMR-J spectroscopic parameter but without inclusion of radiative corrections which are now treated properly from the outset.

In the next section we give a summary of quantum electrodynamics perturbation theory based on S -matrix formalism. Then we apply that general formalism to the calculation of self-energy corrections to NMR properties. Depending on the external potential we choose (arising from the nuclear magnetic moment or the external static magnetic field) we arrive to J or σ .

2 Quantum electrodynamics perturbation theory

We briefly outline in this section the theory for the calculation of level shifts of bound state electrons interacting with quantized radiation. A more comprehensive description can be found elsewhere.⁷ Bound state quantum electrodynamics is a reformulation of standard QED for free-particles as described in textbooks.¹⁰ It is assumed that Dirac equation with a given classical potential \mathcal{V}

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + \mathcal{V}] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1)$$

can be solved. The factors $\boldsymbol{\alpha}$ are the 4×4 Dirac matrices which, in the *standard representation*, has the form

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ are the Pauli matrices, and 0 and 1 represent the null and unit 2×2 matrices. It is convenient to use the set of matrices $\gamma^0 = \beta$ and $\boldsymbol{\gamma} = \beta\boldsymbol{\alpha}$ in order to manifest explicitly the relativistic covariance properties of the Dirac matrices.

The eigenfunctions ϕ_i are taken as the zeroth-order wave functions in terms of which the field operators are built

$$\psi(x) = \sum_{\varepsilon_i > 0} a_i \phi_i(x) + \sum_{\varepsilon_j < 0} b_j^\dagger \phi_j, \quad (3)$$

where a_i (b_j^\dagger) is the annihilation (creation) operator for an electron (a positron) in the state ϕ_i (ϕ_j) of energy $\varepsilon_i > 0$ ($\varepsilon_j < 0$). The Fock operators satisfy the usual anti-commutation relations

$$[a_i, a_j^\dagger]_+ = [b_i, b_j^\dagger]_+ = \delta_{ij}, \quad (4)$$

and zero otherwise.

The interaction between electrons and a quantized electromagnetic field is accounted for through the interaction Hamiltonian

$$H_I(x) = \int d^3x j^\mu(x) A_\mu(x), \quad (5)$$

where $j^\mu(x) = -e\bar{\psi}(x)\gamma^\mu\psi(x)$ is the Dirac 4-current written in terms of the fermion fields and the γ matrices $\gamma^\mu = (\gamma^0, \boldsymbol{\gamma})$, A_μ is the electromagnetic 4-vector potential and $x = (x^0, \mathbf{x})$ is the position 4-vector¹.

For the level shifts calculations, it is convenient to replace the interaction Hamiltonian by an adiabatically damped one

$$H_I^\epsilon(x) = \int d^3x e^{-\epsilon|x^0|} j^\mu(x) A_\mu(x). \quad (6)$$

¹Einstein's convention that two repeated Greek indices indicates summation from 0 to 3 is used throughout this paper.

In that case, Gell-Mann, Low⁴ and Sucher⁵ have shown that the energy shift of an unperturbed state $|0\rangle$ is given by

$$\Delta E_0 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0, \lambda \rightarrow 1} \frac{i\epsilon\lambda}{2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{\langle 0 | S_{\epsilon, \lambda} | 0 \rangle_c}{\langle 0 | S_{\epsilon, \lambda} | 0 \rangle_c} + \text{const.} \quad (7)$$

where $S_{\epsilon, \lambda}$ is the S -matrix defined as

$$S_{\epsilon, \lambda} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-i\lambda)^k}{k!} \int d^4 x_1 \dots \int d^4 x_k T \{ H_I^\epsilon(x_1) \dots H_I^\epsilon(x_k) \}. \quad (8)$$

$T\{H_I^\epsilon(x_1) \dots H_I^\epsilon(x_k)\}$ is the *time-ordered product* (i.e., $x_1^0 < x_2^0 < \dots < x_k^0$) of the operators $H_I^\epsilon(x_1) \dots H_I^\epsilon(x_k)$, and $\langle \dots \rangle_c$ represents connected diagrams corresponding to expectation values on the state $|0\rangle$ and it will be implicitly understood in the following. Wick's theorem¹¹ allows to express a T -product of any set of Fock operators $A, B, C, \dots X, Y, Z$ in terms of their *normal ordered* product and one, two, etc. *contractions*,

$$\begin{aligned} T\{ABC \dots XYZ\} &= :ABC \dots XYZ: + : \underbrace{AB}C \dots XYZ: + : \underbrace{BC} \dots XYZ: + \dots \\ &+ : \underbrace{ABC \dots XYZ}: + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

i.e. product of Fock operators with the creation operators placed to the left of the annihilation operators times photon and fermion propagators (represented by the underbraces) defined as

$$S_F(x, y) = \langle T\{\psi(x)\bar{\psi}(y)\} \rangle, \quad (10)$$

$$D_{F\mu\nu}(x, y) = \langle T\{A_\mu(x)A_\nu(y)\} \rangle. \quad (11)$$

The time dependence of the propagators can be made explicit if we write them as follows

$$S_F(x, y) = \int \frac{dE}{2\pi i} S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) e^{-iE(x^0 - y^0)}, \quad (12)$$

$$D_{F\mu\nu}(x, y) = g_{\mu\nu} \int \frac{dk_0}{2\pi i} D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) e^{-ik_0(x^0 - y^0)}. \quad (13)$$

The fermion propagator $S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E)$ has the following spectral representation⁷

$$S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{x})\bar{\phi}_n(\mathbf{y})}{E - \varepsilon_n(1 - i\delta)}, \quad (14)$$

where δ is an infinitesimal positive quantity and n runs over the complete spectrum of eigenfunctions. Expanding ΔE_0 in power of λ , the energy formula can be written from first to fourth order in the S -matrix as

$$\Delta E_0^{(1)} = \frac{i\epsilon}{2} \langle S^{(1)} \rangle, \quad (15)$$

$$\Delta E_0^{(2)} = \frac{i\epsilon}{2} \left(2\langle S^{(2)} \rangle - \langle S^{(1)} \rangle^2 \right), \quad (16)$$

$$\Delta E_0^{(3)} = \frac{i\epsilon}{2} \left(3\langle S^{(3)} \rangle - 3\langle S^{(1)} \rangle \langle S^{(2)} \rangle + \langle S^{(1)} \rangle^3 \right), \quad (17)$$



Figure 1: Basic self-energy Feynman diagram.

$$\Delta E_0^{(4)} = \frac{i\epsilon}{2} \left(4\langle S^{(4)} \rangle - 4\langle S^{(1)} \rangle \langle S^{(3)} \rangle - 2\langle S^{(2)} \rangle^2 + 4\langle S^{(1)} \rangle^2 \langle S^{(2)} \rangle - \langle S^{(1)} \rangle^4 \right). \quad (18)$$

It has been shown⁷ that, for classical external potentials V and one-electron atoms in the state a , the first and second order level shift formula reduces to the well known expressions from standard perturbation theory

$$\Delta E_a^{(1)} = V_{aa} \quad (19)$$

$$\Delta E_a^{(2)} = \sum_{E_n \neq E_a} V_{an} \frac{1}{E_a - E_n} V_{na}. \quad (20)$$

As an application of the third order formula, Blundell *et al.*⁸ calculated self-energy corrections in atomic systems in the presence of an external potential. In the next section, we use the fourth order energy expression $\Delta E_0^{(4)}$ to obtain self-energy corrections to the NMR parameters.

3 Self-energy effects on NMR properties

In this section, the S -matrix theory outlined in the previous section is applied to obtain expressions for the self-energy corrections to the NMR parameters J and σ . The self-energy correction corresponds to the level shifts due to the interaction of an electron with itself *via* one photon exchange (Fig. 1). For the problem we are tackling, we need to consider this type of diagrams in addition to the interaction with two external potentials, namely, those coming from the interaction of an electron with the magnetic moments $\boldsymbol{\mu}$ of two different nuclei (in the case of the tensor J) or the electron with a nucleus and the external magnetic field \mathbf{B} (in the case of the nuclear magnetic shielding σ).

Hence, we consider the electromagnetic 4-potential as the sum of a quantized potential A_μ plus a classical one $(\varphi, 0, 0, 0)$ and take the Dirac-Fock ground state $|DF\rangle$ as the unperturbed state $|0\rangle$. Then, the interaction Hamiltonian splits in $H_I = H_I^A + H_I^B$, where

$$H_I^A = e \int d^3x \bar{\psi}(x) \gamma^\mu A_\mu \psi(x), \quad (21)$$

$$H_I^B = \int d^3x \bar{\psi}(x) V(x) \psi(x), \quad (22)$$

Int. J. Mol. Sci. **2002**, 3

919

and $V(x) = e\gamma^0\varphi(x) = \gamma^0U(x)$. In order to discuss simultaneously both J and σ we assume $V = V_N + V_B$, where

$$V_N(\mathbf{r}) = -e\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\mu}_N \times \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3} \quad (23)$$

$$V_B(\mathbf{r}) = -e\boldsymbol{\gamma} \cdot \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}, \quad (24)$$

such that the proper potential should be taken for the property of interest.

Since we are interested in properties quadratic in the external potential V , the $\Delta E_0^{(4)}$ expression can be written as

$$\Delta E_0^{(4)} = 2i\epsilon \left(\langle S^{(4)} \rangle - \langle S^{(2a)} \rangle \langle S^{(2b)} \rangle + \langle S^{(1)} \rangle^2 \langle S^{(2a)} \rangle - \langle S^{(1)} \rangle \langle S^{(3)} \rangle \right), \quad (25)$$

where

$$\langle S_{\epsilon\lambda}^{(1)} \rangle = -i\lambda \int d^4x e^{-\epsilon|x^0|} \langle T \{ (:\bar{\psi}V\psi:)_x \} \rangle \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \langle S_{\epsilon\lambda}^{(2a)} \rangle &= -\frac{\lambda^2 e^2}{2} \int d^4x \int d^4y e^{-\epsilon|x^0|} e^{-\epsilon|y^0|} \\ &\times \langle T \{ (:\bar{\psi}\gamma^\mu A_\mu\psi:)_x (:\bar{\psi}\gamma^\nu A_\nu\psi:)_y \} \rangle \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \langle S_{\epsilon\lambda}^{(2b)} \rangle &= -\frac{\lambda^2}{2} \int d^4x \int d^4y e^{-\epsilon|x^0|} e^{-\epsilon|y^0|} \\ &\times \langle T \{ (:\bar{\psi}V\psi:)_x (:\bar{\psi}V\psi:)_y \} \rangle \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \langle S_{\epsilon\lambda}^{(3)} \rangle &= \frac{i\lambda^3 e^2}{3} \int d^4x \int d^4y \int d^4z e^{-\epsilon|x^0|} e^{-\epsilon|y^0|} e^{-\epsilon|z^0|} \\ &\times \langle T \{ (:\bar{\psi}\gamma^\mu A_\mu\psi:)_x (:\bar{\psi}\gamma^\nu A_\nu\psi:)_y (:\bar{\psi}V\psi:)_z \} \rangle \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \langle S_{\epsilon\lambda}^{(4)} \rangle &= \frac{\lambda^4 e^2}{4} \int d^4w \int d^4x \int d^4y \int d^4z e^{-\epsilon|w^0|} e^{-\epsilon|x^0|} e^{-\epsilon|y^0|} e^{-\epsilon|z^0|} \\ &\times \langle T \{ (:\bar{\psi}V\psi:)_w (:\bar{\psi}\gamma^\mu A_\mu\psi:)_x (:\bar{\psi}\gamma^\nu A_\nu\psi:)_y (:\bar{\psi}V\psi:)_z \} \rangle \end{aligned} \quad (30)$$

Note that $S^{(2a)}$ and $S^{(2b)}$ represent the terms of the second order S -matrix containing only quantized and classical potentials, respectively. It should be also stressed that even when we are treating a many-electron system, the use of the approximation of independent particles and, hence, the lack of dynamical correlation in the wave functions, allows us to use all the formal machinery devised for one-electron calculations.

Let us consider separately the different contributions to the S -matrix.

3.1 First order

As an illustration of the use of the level shift formulas, let us consider in detail the calculations of the first few orders of the S -matrix. To first order, writing explicitly the time dependence, and taking into account that the state $|0\rangle$ has no positrons, we get

$$\begin{aligned} \langle S_{\epsilon\lambda}^{(1)} \rangle &= -i\lambda \sum_{ij} \int d^3x \bar{\phi}_i(\mathbf{x}) V(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) \\ &\quad \times \int dx^0 e^{-\epsilon|x^0|} e^{i(\epsilon_i - \epsilon_j)x^0} \langle : a_i^\dagger a_j : \rangle \\ &= -i\lambda \sum_{ij} U_{ij} \frac{2\epsilon}{\epsilon^2 + (\epsilon_i - \epsilon_j)^2} \langle : a_i^\dagger a_j : \rangle \end{aligned} \quad (31)$$

For the Dirac-Fock state $|0\rangle$, $\langle : a_i^\dagger a_j : \rangle = \delta_{ij}$, where i must be an occupied state, say, α . Then,

$$\langle S_{\epsilon\lambda}^{(1)} \rangle = -\frac{2i\lambda}{\epsilon} \sum_{\alpha}^{occ} U_{\alpha\alpha}, \quad (32)$$

that is, $\Delta E_0^{(1)} = \sum_{\alpha}^{occ} U_{\alpha\alpha}$, which is a generalization of the one-electron case.

3.2 Second order

In this section we shall consider in some detail the calculation of the terms $S_{\epsilon\lambda}^{(2a)}$ and $S_{\epsilon\lambda}^{(2b)}$, because their treatment involves some general procedures to be applied in the more complicate higher order terms.

3.2.1 Term $S_{\epsilon\lambda}^{(2a)}$

Application of the Wick theorem to the product $T\{H_{I\epsilon}^A(x)H_{I\epsilon}^A(y)\}$ gives one- and two-electron operators. The one-electron term $2\gamma^\mu D_F(x, y)S_F(x, y)\gamma_\mu : \bar{\psi}(x)\psi(y) :$ is related to the self-energy of the DF-occupied states and is the only term to be included in $S_{\epsilon\lambda}^{(2a)}$. The two-electron term is not relevant for the calculations involved here since it gives a contribution related to one-photon exchange interaction between two-electrons, namely, the *Coulomb-Breit* interaction.

As in the first order case, the expectation value $\langle : \bar{\psi}(x)\psi(y) : \rangle$ becomes a summation over occupied states α . Integration over time variable x^0 gives

$$\int dx^0 e^{-\epsilon|x^0|} e^{-i(k_0 + E - \epsilon_\alpha)x^0} = \Delta_\epsilon(k_0 + E - \epsilon_\alpha) \quad (33)$$

and a similar result for the integration over y^0 , where

$$\Delta_\epsilon(k_0 + E - \epsilon_\alpha) = \frac{2\epsilon}{\epsilon^2 + (k_0 + E - \epsilon_\alpha)^2} \quad (34)$$

Int. J. Mol. Sci. **2002**, 3

921

is a function such that

$$\Delta_\epsilon(E) \begin{cases} = 2/\epsilon = \mathcal{O}(\epsilon^{-1}), & E = 0, \\ \simeq 2\epsilon/E^2 = \mathcal{O}(\epsilon), & E \neq 0. \end{cases} \quad (35)$$

Recalling that at the end of the calculations we take $\epsilon \rightarrow 0$, the roots $u = 0$ of the argument of $\Delta_\epsilon(u)$ determine the most relevant energy regions for the integrals over E . So, for $S_{\epsilon\lambda}^{(2a)}$, the energy denominator emphasize the region $E = \varepsilon_\alpha - k_0$ and we can approximate the integral over E by evaluating the propagator $S(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E)$ at that energy value. Hereafter, this will be a general strategy for the evaluation of those integrals. Hence,

$$\langle S_{\epsilon\lambda}^{(2a)} \rangle = \lambda^2 \sum_\alpha^{occ} \int \frac{dE}{2\pi i} \left[\frac{2\epsilon}{\epsilon^2 + (k_0 + E - \varepsilon_\alpha)^2} \right]^2 \Sigma_{\alpha\alpha}(\varepsilon_\alpha), \quad (36)$$

where the *self-energy* insertion $\Sigma_{mn}(\varepsilon)$ is defined by

$$\Sigma_{mn}(\varepsilon) = -e^2 \int d^3x \int d^3y \int \frac{dk_0}{2\pi i} \bar{\phi}_m(\mathbf{x}) \gamma^\mu D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \varepsilon - k_0) \gamma_\mu \phi_n(\mathbf{y}). \quad (37)$$

that is,

$$\langle S_{\epsilon\lambda}^{(2a)} \rangle = \frac{\lambda^2}{i\epsilon} \sum_\alpha^{occ} \Sigma_{\alpha\alpha}(\varepsilon_\alpha) \quad (38)$$

3.2.2 Term $S_{\epsilon\lambda}^{(2b)}$

The time-ordered product $T\{H_{I\epsilon}^B(x)H_{I\epsilon}^B(y)\}$ has also contributions from one- and two-electron operators

$$\begin{aligned} & 2 \sum_{ij} \bar{\phi}_i(x) V(x) S_F(x, y) V(y) \phi_j(x) a_i^\dagger a_j \\ & + \sum_{ijkl} \bar{\phi}_i(x) V(x) \phi_j(x) \bar{\phi}_k(y) V(y) \phi_l(y) a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j. \end{aligned} \quad (39)$$

Inserting Eq. (39) into the expression (28) for $S_{\epsilon\lambda}^{(2b)}$, the integration over the time variables gives

$$\Delta_\epsilon(E + k_0 - \varepsilon_i) \Delta_\epsilon(E + k_0 - \varepsilon_j) \quad (40)$$

for the first (one-electron) term; while

$$\Delta_\epsilon(k_0 + \varepsilon_j - \varepsilon_i) \Delta_\epsilon(k_0 + \varepsilon_k - \varepsilon_l) \quad (41)$$

for the two-electron one. Furthermore, for the DF ground state, $\langle a_i^\dagger a_j \rangle = \delta_{ij}$ and $\langle a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl} - \delta_{il} \delta_{kj}$, j and l being occupied orbitals, say, α and β . Hence, the Δ_ϵ -functions emphasize,

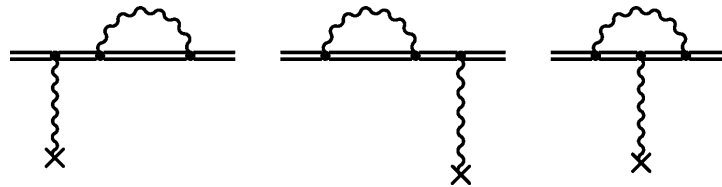


Figure 2: Feynman diagrams *side left* (L), *side right* (R), and *vertex* (V) for self-energy correction corresponding to the $S_{\epsilon\lambda}^{(3)}$ term.

respectively, the regions $E = \epsilon_\alpha - k_0$ and $k_0 = \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta$ of the integrals over E and k_0 . Then, $S_{\epsilon\lambda}^{(2b)}$ gives

$$S_{\epsilon\lambda}^{(2b)} = 2\lambda^2\epsilon^2 \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{U_{\alpha\beta}U_{\beta\alpha}}{[\epsilon^2 + (\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta)^2]^2} + \lambda^2 \sum_{\alpha l} U_{\alpha l}U_{l\alpha} \int \frac{dE}{2\pi i} \frac{1}{E - \epsilon_l(1 - i\delta)} \left[\frac{2\epsilon}{\epsilon^2 + (E - \epsilon_\alpha)^2} \right]^2, \quad (42)$$

where we have replaced the fermion propagator by its spectral representation, Eq. (14). This is a common technique used throughout this paper, and we use it repeatedly in the following sections, for the calculation of higher order terms. It should be noted that the first term of the previous Eq. is of order $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ because $\alpha \neq \beta$. Therefore, it does not contribute to the energy shift and, hereafter, it will be disregarded.

Finally,

$$\langle S^{(2b)} \rangle = -2 \frac{\lambda^2}{\epsilon^2} \sum_{\alpha l_\alpha} U_{\alpha l_\alpha} U_{l_\alpha \alpha} + \lambda^2 \sum_{\alpha l'_\alpha} U_{\alpha l'_\alpha} U_{l'_\alpha \alpha} \left[\frac{\text{sg}(\epsilon_{l'_\alpha})}{(\epsilon_\alpha - \epsilon_{l'})^2} + \frac{1}{i\epsilon} \frac{1}{\epsilon_\alpha - \epsilon_{l'_\alpha}} \right]. \quad (43)$$

where l_α (l'_α) represents states degenerate (non-degenerate) with α .

3.3 Third order

Third order S -matrix, Eq. (29) produces one- and two-electron operators. The former comes from the diagrams depicted in Fig. 2, while the later are product of $S^{(1)}$ times $S^{(2a)}$, *i.e.*, a diagram with two electron lines, one of them interacting with the external field and the other having a self-energy graph (Fig. 1).

Diagrams of Fig. 2 have been previously considered⁸ in the calculation of self-energy corrections in atomic systems in the presence of an external potential. They were named *left-side* (L), *right-*

side (R) and vertex (V) terms. Following the same lines as the calculation of first and second order terms, we get expressions which represent many-electron generalizations of those from Ref.⁸

$$\begin{aligned} \langle S_L^{(3)} \rangle &= i\lambda^3 e^2 \sum_{\alpha}^{occ} \int d^3x \int d^3y \int d^3z \int \frac{dk_0}{2\pi i} \int \frac{dE_1}{2\pi i} \int \frac{dE_2}{2\pi i} \\ &\quad \times \bar{\phi}_{\alpha}(\mathbf{x}) V(\mathbf{z}) S_F(\mathbf{z}, \mathbf{x}; E_1) \gamma^{\mu} D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) \\ &\quad \times S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E_2) \gamma_{\mu} \phi_{\alpha}(\mathbf{y}) \Delta_{\epsilon}(E_2 + k_0 - E_1) \\ &\quad \times \Delta_{\epsilon}(E_2 + k_0 - \varepsilon_{\alpha}) \Delta_{\epsilon}(E_1 - \varepsilon_{\alpha}) \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \langle S_R^{(3)} \rangle &= i\lambda^3 e^2 \sum_{\alpha}^{occ} \int d^3x \int d^3y \int d^3z \int \frac{dk_0}{2\pi i} \int \frac{dE_1}{2\pi i} \int \frac{dE_2}{2\pi i} \\ &\quad \times \bar{\phi}_{\alpha}(\mathbf{x}) \gamma^{\mu} D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E_1) \gamma_{\mu} \\ &\quad \times S_F(\mathbf{y}, \mathbf{z}; E_2) V(\mathbf{z}) \phi_{\alpha}(\mathbf{z}) \Delta_{\epsilon}(E_2 - \varepsilon_{\alpha}) \\ &\quad \times \Delta_{\epsilon}(E_1 + k_0 - E_2) \Delta_{\epsilon}(E_1 + k_0 - \varepsilon_{\alpha}) \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \langle S_V^{(3)} \rangle &= i\lambda^3 e^2 \sum_{\alpha}^{occ} \int d^3x \int d^3y \int d^3z \int \frac{dk_0}{2\pi i} \int \frac{dE_1}{2\pi i} \int \frac{dE_2}{2\pi i} \\ &\quad \times \bar{\phi}_{\alpha}(\mathbf{x}) \gamma^{\mu} D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E_1) V(\mathbf{z}) \\ &\quad \times S_F(\mathbf{z}, \mathbf{y}; E_2) \gamma_{\mu} \phi_{\alpha}(\mathbf{y}) \Delta_{\epsilon}(E_1 + k_0 - \varepsilon_{\alpha}) \\ &\quad \times \Delta_{\epsilon}(E_2 + k_0 - \varepsilon_{\alpha}) \Delta_{\epsilon}(E_1 - E_2). \end{aligned} \quad (46)$$

The Δ_{ϵ} -functions favor $E_1 = \varepsilon_{\alpha}$ and $E_2 = \varepsilon_{\alpha}$ in $S_L^{(3)}$ and $S_R^{(3)}$, respectively. So, if we proceed, as in the previous lower orders calculations, to replace the fermion propagators by its spectral representations, the whole expression diverges. However, $S_V^{(3)}$ does not suffer of this problem because the arguments of the Δ_{ϵ} -functions does not vanish at any energy eigenvalue ε_i . Then, a special treatment must be given to the side terms, while $S_V^{(3)}$ can be handled as before to give

$$\langle S_V^{(3)} \rangle = \frac{2i\lambda^3}{3\epsilon} \sum_{\alpha}^{occ} \Lambda_{\alpha\alpha}(\varepsilon_{\alpha}), \quad (47)$$

where the vertex insertion $\Lambda_{nm}(\varepsilon)$ is defined by

$$\begin{aligned} \Lambda_{nm}(\varepsilon) &= -e^2 \int d^3x \int d^3y \int d^3z \int \frac{dk_0}{2\pi i} \bar{\phi}_m(\mathbf{x}) \gamma^{\mu} D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) S_F(\mathbf{x}, \mathbf{z}; \varepsilon \\ &\quad - k_0) V(\mathbf{z}) S_F(\mathbf{z}, \mathbf{y}; \varepsilon - k_0) \gamma_{\mu} \phi_n(\mathbf{y}). \end{aligned} \quad (48)$$

Inserting those terms of the spectral representation of the fermion propagators, Eq. (14), which are non degenerate with the state α , the calculations follows the same steps of the vertex term

Int. J. Mol. Sci. **2002**, *3*

924

and we get

$$\langle S_L^{(3a)} \rangle = \frac{2i\lambda^3}{3\epsilon} \sum_{\alpha}^{occ} \sum_{\varepsilon_l \neq \varepsilon_{\alpha}} U_{\alpha l} \frac{1}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_l} \Sigma_{l\alpha}(\varepsilon_{\alpha}). \quad (49)$$

A similar expression for the right term is

$$\langle S_R^{(3a)} \rangle = \frac{2i\lambda^3}{3\epsilon} \sum_{\alpha}^{occ} \sum_{\varepsilon_l \neq \varepsilon_{\alpha}} \Sigma_{\alpha l}(\varepsilon_{\alpha}) \frac{1}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_l} U_{l\alpha} \quad (50)$$

To handle those terms of Eq. (14) corresponding to states degenerates with α , we expand the second propagator in power series around $E = \varepsilon_{\alpha} - k_0$ to first order; for example, in the left side term

$$\begin{aligned} S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E_2) &\simeq S_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \\ &+ (E_2 - \varepsilon_{\alpha} + k_0) \times S'_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0), \end{aligned} \quad (51)$$

where

$$\begin{aligned} S'_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \\ = - \int d^3w S_F(\mathbf{x}, \mathbf{w}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \gamma^0 S_F(\mathbf{w}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0). \end{aligned} \quad (52)$$

The first term of Eq. (51), combined with the part of the spectral representation of the propagator (14) containing states α' degenerate with α ($\varepsilon_{\alpha'} = \varepsilon_{\alpha}$) divergent at $E = \varepsilon_{\alpha} - k_0$, gives

$$\langle S_L^{(3b)} \rangle = -\frac{i\lambda^3}{\epsilon^2} \sum_{\alpha}^{occ} \sum_{\alpha'} U_{\alpha\alpha'} \Sigma_{\alpha'\alpha} \quad (53)$$

$$\langle S_R^{(3b)} \rangle = -\frac{i\lambda^3}{\epsilon^2} \sum_{\alpha}^{occ} \sum_{\alpha'} \Sigma_{\alpha\alpha'} U_{\alpha'\alpha} \quad (54)$$

Finally, the last term of the expansion (51), together with those from the representation (14) corresponding to states α' , give rise to the so-called *derivative terms*⁷

$$\begin{aligned} \langle S_L^{(3c)} \rangle &= \frac{i\lambda^3 e^2}{3\epsilon} \sum_{\alpha}^{occ} \sum_{\alpha'} U_{\alpha\alpha'} \int d^3w \int d^3x \int d^3y \int \frac{dk_0}{2\pi i} \\ &\times D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) \bar{\phi}_{\alpha'}(\mathbf{x}) \gamma^{\mu} S_F(\mathbf{x}, \mathbf{w}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \gamma^0 \\ &\times S_F(\mathbf{w}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \gamma_{\mu} \phi_{\alpha}(\mathbf{y}), \end{aligned} \quad (55)$$

Int. J. Mol. Sci. **2002**, 3

925

and

$$\begin{aligned} \langle S_R^{(3c)} \rangle &= \frac{i\lambda^3 e^2}{3\epsilon} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \int d^3 w \int d^3 x \int d^3 y \int \frac{dk_0}{2\pi i} \\ &\quad \times D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) \bar{\phi}_{\alpha}(\mathbf{x}) \gamma^{\mu} S_F(\mathbf{x}, \mathbf{w}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \gamma^0 \\ &\quad \times S_F(\mathbf{w}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \gamma_{\mu} \phi_{\alpha'}(\mathbf{y}) U_{\alpha'\alpha} \end{aligned} \quad (56)$$

It is worth to mention the symmetry between both side terms.

3.4 Fourth order

Following the same procedure as before, we get the following contributions to $S^{(4)}$

$$S^{(4)} = S_{VV}^{(4)} + S_{LV}^{(4)} + S_{VR}^{(4)} + S_{LR}^{(4)} + S_{LL}^{(4)} + S_{RR}^{(4)}, \quad (57)$$

corresponding to the Feynman diagrams of Fig. 3, where

$$\begin{aligned} \langle S_i^{(4)} \rangle &= \lambda^4 e^2 \sum_{\alpha} \int d^4 w \int d^4 x \int d^4 y \int d^4 z \\ &\quad \times e^{-\epsilon|w^0|} e^{-\epsilon|x^0|} e^{-\epsilon|y^0|} e^{-\epsilon|z^0|} M_i, \end{aligned} \quad (58)$$

and M_i ($i = VV, LV, VR, LR, LL, RR$) is defined as follows

$$\begin{aligned} M_{VV} &= \bar{\phi}_{\alpha}(x) \gamma^{\mu} D_F(x, y) S_F(x, w) V(w) S_F(w, z) V(z) S_F(z, y) \gamma_{\mu} \phi_{\alpha}(y). \\ M_{LV} &= \bar{\phi}_{\alpha}(w) V(w) S_F(w, x) \gamma^{\mu} D_F(x, y) S_F(x, z) V(z) S_F(z, y) \gamma_{\mu} \phi_{\alpha}(y) \\ M_{VR} &= \bar{\phi}_{\alpha}(x) \gamma^{\mu} D_F(x, y) S_F(x, w) V(w) S_F(w, y) \gamma_{\mu} S_F(y, z) V(z) \phi_{\alpha}(z) \\ M_{LR} &= \bar{\phi}_{\alpha}(w) V(w) S_F(w, x) \gamma^{\mu} D_F(x, y) S_F(x, y) \gamma_{\mu} S_F(y, z) V(z) \phi_{\alpha}(z) \\ M_{LL} &= \bar{\phi}_{\alpha}(w) V(w) S_F(w, z) V(z) S_F(z, x) \gamma^{\mu} D_F(x, y) S_F(x, y) \gamma_{\mu} \phi_{\alpha}(y) \\ M_{RR} &= \bar{\phi}_{\alpha}(x) \gamma^{\mu} D_F(x, y) S_F(x, y) \gamma_{\mu} S_F(y, w) V(w) S_F(w, z) V(z) \phi_{\alpha}(z) \end{aligned} \quad (59)$$

The subscripts (L), (R) and (V) have the same meaning as those from third order terms $S^{(3)}$. Integration over time variables gives products of Δ_{ϵ} -functions emphasizing the energy regions detailed in Table 1. As it is shown there, the relevant point for the energy landscape in the VV term correspond to the value $\varepsilon_{\alpha} - k_0$ which is not a pole for any of the propagators. Hence, the term $S_{VV}^{(4)}$ becomes fairly convergent. The contributions $S_{LV}^{(4)}$ and $S_{VR}^{(4)}$, however, contain one fermion propagator diverging at the relevant point ε_{α} . Finally, the contributions $S_{LR}^{(4)}$, $S_{LL}^{(4)}$ and $S_{RR}^{(4)}$ have two divergent propagators at the occupied orbital energies. Then, the term $S_{VV}^{(4)}$ can be

Int. J. Mol. Sci. **2002**, *3*

926

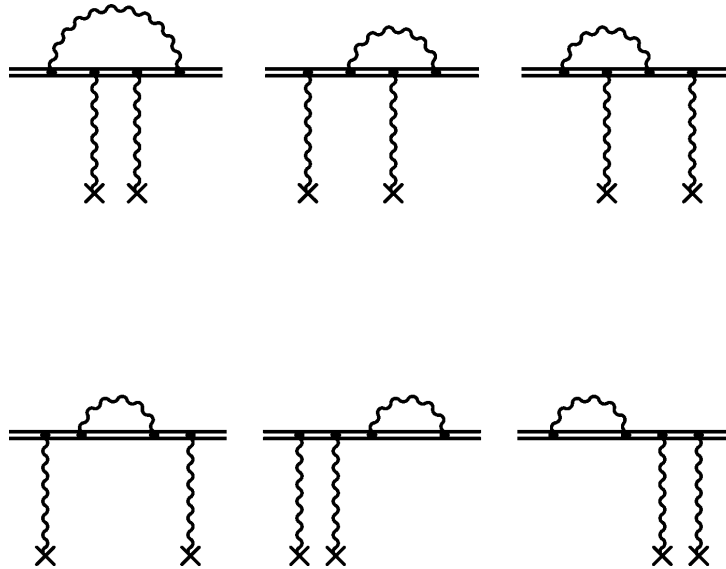


Figure 3: Fourth order Feynman diagrams *vertex-vertex* (VV), *left-vertex* (LV), *vertex-right* (VR), *left-right* (LR), *left-left* (LL) and *right-right* (RR) contributing to self-energy correction quadratic in the external field corresponding to the $S_{\epsilon\alpha}^{(4)}$ term.

Table 1: Energy regions emphasized by the Δ_ϵ -functions after integration over time variables in the contributions to $S^{(4)}$. See text after Eq. (58)

| Term | Leading energy regions |
|------|--|
| VV | $E_1 = E_2 = E_3 = \varepsilon_\alpha - k_0$ |
| LV | $E_2 = E_3 = \varepsilon_\alpha - k_0,$ $E_1 = \varepsilon_\alpha$ |
| VR | $E_1 = E_2 = \varepsilon_\alpha - k_0,$ $E_3 = \varepsilon_\alpha$ |
| LR | $E_2 = \varepsilon_\alpha - k_0,$ $E_1 = E_3 = \varepsilon_\alpha$ |
| LL | $E_3 = \varepsilon_\alpha - k_0,$ $E_1 = E_2 = \varepsilon_\alpha$ |
| RR | $E_1 = \varepsilon_\alpha - k_0,$ $E_2 = E_3 = \varepsilon_\alpha$ |

calculated after some long but straightforward manipulations, to give

$$\begin{aligned} \langle S_{VV}^{(4)} \rangle &= \frac{ie^2\lambda^4}{2\epsilon} \sum_{\alpha} \int d^3w \int d^3x \int d^3y \int d^3z \int \frac{dk_0}{2\pi i} \\ &\times \bar{\phi}_{\alpha}(\mathbf{x})\gamma^{\mu}D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0)S_F(\mathbf{x}, \mathbf{w}; \varepsilon_{\alpha} - k_0)V(\mathbf{w}) \\ &\times S_F(\mathbf{w}, \mathbf{z}; \varepsilon_{\alpha} - k_0)V(\mathbf{z})S_F(\mathbf{z}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0)\gamma_{\mu}\phi_{\alpha}(\mathbf{y}) \end{aligned} \quad (60)$$

The other contributions, however, require the use of the power expansion (51) for the propagators converging at ε_{α} , while separating the states degenerate with α in the spectral representation (14) for those propagators diverging at ε_{α} .

So, we have a term arising from the states l non-degenerate with α

$$\langle S_{LV}^{(4)} \rangle_{non-deg} = -\frac{i\lambda^4}{2\epsilon} \sum_{\alpha} \sum_{\varepsilon_l \neq \varepsilon_{\alpha}}^{occ} U_{\alpha l} \frac{1}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_l} \Lambda_{l\alpha}(\varepsilon_{\alpha}), \quad (61)$$

plus a term derived from states α' degenerate with α ,

$$\langle S_{LV}^{(4)} \rangle_{deg} = -\frac{2\lambda^4}{3\epsilon^2} \sum_{\alpha} \sum_{\varepsilon_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha'}}^{occ} U_{\alpha\alpha'} \Lambda_{\alpha'\alpha}(\varepsilon_{\alpha}), \quad (62)$$

with the non divergent (at ε_{α}) propagators evaluated at $\varepsilon_{\alpha} - k_0$ in both cases. On the other hand, taking the derivative term (51) from one propagator and evaluating the other at $\varepsilon_{\alpha} - k_0$ it gives

$$\begin{aligned} \langle S_{LV}^{(4)} \rangle_{deriv} &= -\frac{i\lambda^4 e^2}{3\epsilon} \sum_{\alpha\alpha'} \int d^3w \int d^3x \int d^3y \int d^3z \int \frac{dk_0}{2\pi i} U_{\alpha\alpha'} \\ &\times \bar{\phi}_{\alpha'}(\mathbf{x})\gamma^{\mu}D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) \left[S_F(\mathbf{x}, \mathbf{w}; \varepsilon_{\alpha} - k_0)\gamma^0 \right. \\ &\times S_F(\mathbf{w}, \mathbf{z}; \varepsilon_{\alpha} - k_0)V(\mathbf{z})S_F(\mathbf{z}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \\ &+ S_F(\mathbf{x}, \mathbf{z}; \varepsilon_{\alpha} - k_0)V(\mathbf{z})S_F(\mathbf{z}, \mathbf{w}; \varepsilon_{\alpha} - k_0)\gamma^0 \\ &\times S_F(\mathbf{w}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0)\gamma_{\mu} \left. \right] \phi_{\alpha}(\mathbf{y}). \end{aligned} \quad (63)$$

Finally, there is also a term arising from the derivative term in both propagators. However, that term becomes of the order $\mathcal{O}(\epsilon^0)$, so it does not give any level shift and can be disregarded. The $S_{VR}^{(4)}$ contribution can be split similarly, too.

In the treatment of the terms $S_{LR}^{(4)}$, $S_{LL}^{(4)}$ and $S_{RR}^{(4)}$, we separate the degenerate states α' and α'' from the spectral representation of the two propagators which diverge at ε_{α} , and expand the other one according to (51). We shall not give here the details of the resulting terms which are rather

Int. J. Mol. Sci. **2002**, *3*

928

involved; but, as an illustration, we can consider, for example, those parts of the propagators depending on the states l and n having energies $\varepsilon_l \neq \varepsilon_\alpha \neq \varepsilon_n$. Then,

$$\langle S_{LL}^{(4)} \rangle_{non-deg} = \frac{\lambda^4}{2i\epsilon} \sum_{\alpha} \sum_{l,n} U_{\alpha l} \frac{1}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_l} U_{ln} \frac{1}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_n} \Sigma_{n\alpha}(\varepsilon_{\alpha}), \quad (64)$$

and similar terms for $\langle S_{LR}^{(4)} \rangle_{non-deg}$ and $\langle S_{RR}^{(4)} \rangle_{non-deg}$.

4 Discussion

We derived in the previous section the various terms of the S -matrix contributing to the energy shifts given by Eq. (25). It should be noted that some of them (e.g., $\langle S_{VV}^{(4)} \rangle$, $\langle S_{LV}^{(4)} \rangle_{non-deg}$ or $\langle S_{LL}^{(4)} \rangle_{non-deg}$) are of order $\mathcal{O}(1/\epsilon)$, what gives ϵ -independent energies. Others, however, have a ϵ -dependence faster than $\mathcal{O}(1/\epsilon)$; e.g., $\langle S_{LV}^{(4)} \rangle_{deg}$. These terms diverge as ϵ approaches zero. The same happens with those terms of Eq. (25) containing products, like $\langle S^{(1)} \rangle \langle S^{(3)} \rangle$. In fact, those terms cancel out the ϵ -divergences from the ones coming from $\langle S^{(4)}(1/\epsilon^n) \rangle$ such that $n > 1$. Hence, finally, we are left with energy expressions which does not diverge at the limit $\epsilon \rightarrow 0$.

In order to gain insight about the final expressions, let us discuss the energy contributions from the terms $\langle S_{VV}^{(4)} \rangle$, $\langle S_{LV}^{(4)} \rangle_{non-deg}$ and $\langle S_{LL}^{(4)} \rangle_{non-deg}$. The level shift formula Eq. (25) gives

$$\begin{aligned} \Delta E_{VV} &= -e^2 \sum_{\alpha}^{occ} \int d^3w \int d^3x \int d^3y \int d^3z \int \frac{dk_0}{2\pi i} \\ &\times \bar{\phi}_{\alpha}(\mathbf{x}) \gamma^{\mu} D_F(\mathbf{x}, \mathbf{y}; k_0) S_F(\mathbf{x}, \mathbf{w}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) V(\mathbf{w}) \\ &\times S_F(\mathbf{w}, \mathbf{z}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) V(\mathbf{z}) S_F(\mathbf{z}, \mathbf{y}; \varepsilon_{\alpha} - k_0) \gamma_{\mu} \phi_{\alpha}(\mathbf{y}) \end{aligned} \quad (65)$$

$$\Delta E_{LV} = \sum_{\alpha}^{occ} \sum_{\varepsilon_l \neq \varepsilon_{\alpha}} U_{\alpha l} \frac{1}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_l} \Lambda_{l\alpha}(\varepsilon_{\alpha}), \quad (66)$$

and

$$\Delta E_{LL} = \sum_{\alpha}^{occ} \sum_{l,n} U_{\alpha l} \frac{1}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_l} U_{ln} \frac{1}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_n} \Sigma_{n\alpha}(\varepsilon_{\alpha}). \quad (67)$$

The last two formulas are relatively simple and easy to interpret. ΔE_{LV} can be thought as a second order perturbation theory, written in terms of orbital energies and one-electron matrix elements, between the perturbation U and the *self-energy corrected* perturbation Λ . However, Λ can not be given in a closed form and it is only defined through its matrix elements already defined in Eq. (48). From its definition, we see that $\Lambda_{l\alpha}$ contains the external potential $V = \gamma^0 U$ such

Int. J. Mol. Sci. **2002**, 3

929

that the whole expression ΔE_{LV} becomes quadratic in U , as we expected. Furthermore $\Lambda_{l\alpha}$ has contributions from the complete spectrum of photon frequencies k_0 .

On the other hand, the energy ΔE_{LL} shows explicitly its quadratic dependence on V , and it has a form resembling third order perturbation theory with the self-energy insertion $\Sigma_{n\alpha}$ as an additional perturbation. Both ΔE_{LV} and ΔE_{LL} are feasible to be implemented in currently existing computational codes.

Finally, the two-vertex contribution ΔE_{VV} cannot be written as a perturbation theory-like expression, showing its intrinsic QED origin. Terms like this cannot be derived from standard perturbative methods, and illustrate the usefulness of the theory presented in this work.

5 Concluding Remarks and Perspectives

We have given in this paper a theory for the inclusion of self-energy corrections to the nuclear magnetic parameters J and σ . It is based on the S -matrix formulation of bound-states quantum electrodynamics. Explicit expressions were given for first up to fourth order S -matrix terms. Divergent terms at the limit $\epsilon \rightarrow 0$ cancel out each other and ϵ -independent energy contributions are obtained. The resulting expressions have standard perturbation theory forms with new QED-derived perturbation operators added.

Some work remains to be done to get formulas computationally implementable in widely used relativistic electronic structure computational codes. Particularly, a regularization scheme must be applied in order to render our final formulas ultraviolet and infrared convergent. In previous works, dimensional regularization have proven to be effective. It should also be noted that we have not considered here other QED radiative effects like vacuum polarization, which are expected to be of the same order than those included in this work.

Acknowledgments

Financial support from the National Council for Science and Technology CONICET (Argentina) is greatly acknowledged.

References

- [1] Labzowsky, L. N.; Goidenko, I.; Pyykkö, P. Estimates of the bound-state QED contributions to the g -factor of valence ns electrons in alkali metal atoms. *Phys. Lett. A* **1999**, 258, 31-37.

Int. J. Mol. Sci. **2002**, *3*

930

- [2] Labzowsky, L. N.; Goidenko, I; Tokman, M.; Pyykkö, P. Calculated self-energy contributions for an *ns* valence electron using the multiple-commutator method. *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2707-2711.
- [3] Romero, R. H.; Aucar, G. A. QED approach to the nuclear spin-spin coupling tensor. *Phys. Rev. A* (to be published).
- [4] Gell-Mann, M.; Low, F. Bound states in quantum field theory. *Phys. Rev.* **1951**, *54*, 350-354.
- [5] Sucher, J. *Phys. Rev.* **1957**, *107*, 1448.
- [6] Labzowsky, L. N.; Klimchitskaya, G. L.; Dimitriev, Y. Y. *Relativistic Effects in the Spectra of Atomic System*, IOP, London, 1993.
- [7] Mohr, P. J. In *Relativistic, Quantum Electrodynamics and Weak Interaction Effects in Atoms*; Johnson, W.; Mohr, P.; Sucher, J., Eds.; AIP, New York, 1989; AIP Conference Proceedings 189, pp. 47-62.
- [8] Blundell, S. A.; Cheng, K. T.; Sapirstein, J. Radiative corrections in atomic physics in the presence of perturbing potentials. *Phys. Rev. A* **1997** *55* 1857-1865.
- [9] Mohr, P. J.; Sapirstein, J. Evaluation of two-photon exchange graphs for excited states of highly charged heliumlike ions. *Phys. Rev. A* **2000**, *62* 52501.
- [10] See, for example, J. D. Bjorken; S. D. Drell, *Relativistic Quantum Mechanics*, Ed. McGraw-Hill, New York, 1965; C. Itzykson; J. B. Zuber, *Quantum Field theory*, Ed. McGraw-Hill, New York, 1980.
- [11] Wick, G. C. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 268.

5.5 Artículo 5: *J. Chem. Phys.* 117, 7942 (2002)

Fully relativistic calculation of nuclear magnetic shieldings and indirect nuclear spin–spin couplings in group-15 and -16 hydrides

Sergio S. Gomez, Rodolfo H. Romero, and Gustavo A. Aucar^{a)}

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avenida Libertad 5500, (3400) Corrientes, Argentina

(Received 14 June 2002; accepted 9 August 2002)

Fully relativistic calculations of the isotropic and anisotropic parts of both indirect nuclear spin–spin couplings $^1J(X-H)$ and $^2J(H-H)$ and nuclear magnetic shieldings $\sigma(X)$ and $\sigma(H)$ for the group-15 and -16 hydrides are presented. Relativistic calculations were performed with Dirac–Fock wave functions and the random phase approximation method. Results are compared to its nonrelativistic counterpart. Paramagnetic and diamagnetic contributions to the nuclear magnetic shielding constants are also reported. We found very large relativistic corrections to both properties in the sixth-row hydrides (BiH_3 and PoH_2). Our calculations of the relativistic corrections to the isotropic part of σ at the heavy nucleus X show that it is roughly proportional to $Z^{3.2}$ in both series of molecules. Paramagnetic term σ^p is more sensitive to the effects of relativity than the diamagnetic one σ^d , even though both have a behavior proportional to third power of the nuclear charge Z .
© 2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1510731]

I. INTRODUCTION

The strong influence of relativity on the electronic density distribution in molecules containing heavy atoms is a well-established effect.¹ This becomes more notorious for properties depending on the electronic density near the nucleus like the indirect nuclear spin–spin coupling and nuclear magnetic shielding.^{2,3} Recently, a number of computational codes for the fully relativistic calculation of both electronic structure and molecular properties have become available.^{4–6} Computational requirements restrict, for the time being, the realm of application of fully relativistic methods to molecules containing just a few heavy atoms.^{7–9} However, these calculations provide benchmarks theoretical values to be compared to those obtained from more approximate theories.^{10–13}

Indirect nuclear spin–spin couplings in the group-15 and -16 hydrides have been studied theoretically by Pyykkö and Wiesenfeld³ by using the relativistic extended Hückel method (REX). These calculations predicted correctly the order of magnitude and the trends in the increasing value of the couplings with the nuclear charge Z of the heavy nucleus. However, the estimates are too rough to be compared to precise experimental values. For the heaviest (Sb, Bi, Po) hydrides there are not even experimental values. REX calculations also indicate that the anisotropic part of the coupling tensor is more sensitive to the relativistic effects than the isotropic couplings. One aim of this work is to verify whether this statement holds in calculations using more accurate methods. Aucar *et al.*⁷ have calculated one- and two-bond couplings in the series XH_2 ($X=\text{O,S,Se,Te}$) using four-component Dirac–Fock (DF) wave functions and the relativistic polarization propagator within the random phase approximation (RPA). In that work, the experimental trend is

qualitatively reproduced and the differences can be attributed to the lack of enough electron correlation in the wave function. So far, no fully relativistic calculations of nuclear magnetic shielding in that series have been carried out and that is another aim of this paper. We want to verify whether relativistic corrections to nuclear magnetic shieldings for both heavy and hydrogen atoms are related to the nuclear charge of the heavy atom Z . This was previously observed by Fukui and Baba¹⁴ for the hydrogen halides. Comparing our results between both series, i.e., XH_2 ($X=\text{O,S,Se,Te,Po}$) and XH_3 ($X=\text{N,P,As,Sb,Bi}$), and also with previous calculations in hydrogen halides,⁸ we show that the relativistic correction increases nearly as Z^3 in all series.

In this work, we use the DF-RPA method to analyze the importance of relativistic effects on the nuclear magnetic shielding both in hydrogen and the heavy atom. Relativistic effects on the paramagnetic and diamagnetic contributions are also studied.

In Sec. II the theory for the calculation of electronic structure and magnetic properties is given. Section III contains the computational details of the calculations. In Sec. IV we report the results of our calculations of the NMR parameters. Finally, in Sec. V we give some concluding remarks.

II. THEORY

The Dirac–Fock method is the four-component relativistic analog of the well-known nonrelativistic self-consistent-field method for electronic structure calculations.

In the relativistic domain the interaction between electrons and external magnetic fields is accounted for by introducing the perturbation Hamiltonian

$$H_I = ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}, \quad (1)$$

^{a)}Electronic mail: gaa@rec.unne.edu.ar

where $\boldsymbol{\alpha}=(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ are the 4×4 Dirac matrices, which can be written in terms of the 2×2 Pauli matrices $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ as

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

and \mathbf{A} is the external vector potential. The indirect nuclear spin–spin couplings and nuclear magnetic shielding are accounted for by introducing the nuclear (\mathbf{A}_N) and external potential (\mathbf{A}_B) vectors

$$\mathbf{A}_N=\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_K \gamma_K \frac{\mathbf{I}_K \times \mathbf{r}_K}{r_K^3}, \quad (3)$$

$$\mathbf{A}_B=\frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_G=\frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r}-\mathbf{R}_G). \quad (4)$$

\mathbf{I}_K represents the nuclear spin of nucleus K and the gauge origin is set at the point \mathbf{R}_G .

The relativistic calculation of molecular properties can be achieved using response functions or propagators.¹⁵ The polarization propagator $\langle\langle P; Q \rangle\rangle_\omega$ gives the response of the molecule to an external perturbation. Then this response function represents the first-order change in the expectation value (in the reference state) of the operator P under the action of a perturbation Q of frequency ω . The proper choice of the operators P and Q allows us to express second-order electric and magnetic properties as propagators. NMR parameters can be written in terms of response functions as^{8,15}

$J_{ij}(K, L)$

$$=\left(\frac{\mu_0}{4\pi} e c \hbar\right)^2 \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \left\langle \left\langle \left(\frac{\boldsymbol{\alpha}_K \times \mathbf{r}_K}{r_K^3} \right)_i ; \left(\frac{\boldsymbol{\alpha}_L \times \mathbf{r}_L}{r_L^3} \right)_j \right\rangle \right\rangle_{E=0}, \quad (5)$$

$$\sigma_{ij}(K)=\frac{\mu_0}{4\pi} e^2 c^2 \left\langle \left\langle \left(\frac{\boldsymbol{\alpha}_K \times \mathbf{r}_K}{r_K^3} \right)_i ; (\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_G)_j \right\rangle \right\rangle_{E=0}. \quad (6)$$

III. COMPUTATIONAL DETAILS

Relativistic and nonrelativistic calculations of spin–spin couplings and nuclear magnetic shieldings were performed at the RPA level of approximation of the polarization propagator with Dirac–Fock and Hartree–Fock wave functions, respectively, as implemented in the DIRAC (Ref. 4) and DALTON (Ref. 16) programs.

All the calculations were carried out at experimental molecular geometries (see Table I) with uncontracted basis set. Shieldings were calculated with common gauge origin at the heavy nucleus.

The same basis sets were used both in nonrelativistic calculations and to generate the large component in relativistic calculations. Small component basis sets were generated from the large component ones by imposing the kinetic balance prescription. For most elements (except for Sb and Bi) spin–spin couplings were calculated with (uncontracted) Sadlej basis sets¹⁷ with four tight s functions added. These s functions were generated from the largest s function exponent of the Sadlej basis following an *even-tempered* criterion. Large s function exponents are needed to properly reproduce

TABLE I. Molecular geometries used in the calculations.

| Molecule | Bond length (Å) | Bond angle (deg) |
|-------------------|-----------------|------------------|
| NH ₃ | 1.012 | 106.70 |
| PH ₃ | 1.420 | 93.80 |
| AsH ₃ | 1.511 | 92.08 |
| SbH ₃ | 1.704 | 91.60 |
| BiH ₃ | 1.865 | 90.30 |
| H ₂ O | 0.957 | 104.50 |
| H ₂ S | 1.328 | 92.20 |
| H ₂ Se | 1.460 | 90.57 |
| H ₂ Te | 1.659 | 90.26 |
| H ₂ Po | 1.747 | 90.52 |

the electronic density close to the nuclei² and, hence, the most important contribution in nonrelativistic calculations of NMR couplings, namely, the Fermi contact term.

We made several calculations in NH₃ and PH₃ compounds which show that adding more than four s functions changes the coupling values in less than 1%; therefore, for each calculation, the original basis set was extended by adding four tight s functions with exponents generated as discussed above. For antimony a Faegri¹⁸ basis set plus tight s functions and four polarization f functions were used. The f functions were obtained repeating those of the central block of d functions from Faegri basis. The basis set for bismuth was taken as the Faegri basis set plus tight s functions.

We used the same basis sets for the nuclear magnetic shielding calculations. However, calculations on NH₃ and PH₃ show that this property is not very sensitive to the influence of tight functions.

The difference in the sensitivity of both parameters to the description of the electron density at the nuclear positions reflects the different underlying mechanisms in each property.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Nuclear spin–spin couplings

Table II shows results of relativistic and nonrelativistic calculations of nuclear spin couplings. Nonrelativistic isotropic coupling constants between the hydrogens and central atom increase monotonically (except for a slight decrease from N to P) along the group.

The relativistic correction to ${}^1K(X-H)$ is negative (see Table II); as a consequence, the one-bond coupling of the sixth-row hydrides becomes negative and large in absolute value. This is qualitatively in agreement with previous results reported in the literature^{3,19} obtained through more approximate methods.

One-bond anisotropic values increase monotonically both in relativistic and nonrelativistic calculations. However, according to nonrelativistic calculations this growth is slower than it is in relativistic calculations. Although the trend is the same in both cases, relativity strongly enhances the effect. This behavior was explained in Ref. 19 by means of semi-empirical calculations in terms of contributions from localized orbitals. The sign of the couplings was determined by

TABLE II. One- and two-bond isotropic (K^{iso}) and anisotropic (ΔK) reduced nuclear spin-spin coupling constants in XH_3 and XH_2 compounds (in units of $10^{19} \text{ N A}^{-2} \text{ m}^{-3}$). Nonrelativistic values are given within parentheses.

| X | K(X-H) | | K(H-H) | |
|---------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | K^{iso} | ΔK | K^{iso} | ΔK |
| XH_3 | | | | |
| N | 64.0697 (63.9372) | -17.5866 (-15.4887) | -2.0354 (-2.0527) | -2.9425 (-2.9929) |
| P | 53.0200 (52.7256) | 42.0438 (43.6717) | -2.0428 (-2.0882) | -0.9799 (-1.0479) |
| As | 72.6698 (84.1760) | 142.9321 (121.7447) | -2.4315 (-2.5128) | -0.7746 (-0.9481) |
| Sb | 78.9184 (143.5546) | 365.4187 (217.9652) | -2.6760 (-2.6454) | 0.5056 (-0.6859) |
| Bi | -1367.8263 (188.9121) | 1867.2860 (468.4040) | -7.2912 (-3.3952) | 8.0874 (-0.6720) |
| XH_2 | | | | |
| O | 63.1410 (63.6631) | 10.7043 (8.9765) | -1.8486 (-1.8911) | -4.1592 (-4.2538) |
| S | 45.1375 (45.5164) | 43.1011 (56.3157) | -1.5827 (-1.7737) | 1.9108 (-1.3687) |
| Se | 25.2352 (46.1454) | 186.5969 (165.2287) | -2.0361 (-2.1307) | -0.9669 (-1.1458) |
| Te | -21.8626 (86.0125) | 342.4068 (343.6714) | -1.8990 (-1.9477) | 1.8412 (-0.8409) |
| Po | -1481.1291 (73.7021) ^a | 868.5275 (330.5918) ^a | -2.6678 (-1.6110) ^a | 2.0238 (1.8948) ^a |

^aCalculated relativistically with the speed of light c scaled by 12. A factor of this order was found to reproduce the nonrelativistic limit $c \rightarrow \infty$. Larger factors can give rise to numerical instabilities in the relativistic calculation.

two dominant contributions of opposite sign: namely, the bond and lone pair ones.

Two-bond isotropic couplings ${}^2K(\text{H-H})$ are negative and relativistic calculations give values greater than their nonrelativistic counterpart. However, the relativistic corrections to ${}^2K(\text{H-H})$ are rather small except for the sixth-row hydrides, for which $K^{\text{R}}(\text{H-H})$ is roughly twice larger than $K^{\text{NR}}(\text{H-H})$. The anisotropy $\Delta K(\text{H-H})$ grows both in relativistic and nonrelativistic calculations, but the relativistic effects enhance this growing so that $\Delta K(\text{H-H})$ becomes positive for the SbH_3 and BiH_3 compounds.

B. Nuclear magnetic shieldings

Results of relativistic and nonrelativistic calculations of isotropic (σ^{iso}) and anisotropic ($\Delta\sigma$) contributions to the nuclear magnetic shieldings in the hydrogen and heavy atoms are given in Table III. Total isotropic shieldings are split up into paramagnetic (σ^p) and diamagnetic (σ^d) contributions as defined in Ref. 7. The results are shown in Table IV. Nonrelativistic values are given within parentheses.

Table III shows that both relativistic (R) and nonrelativistic (NR) $\sigma^{\text{iso}}(\text{X})$ have a increasing trend as X becomes heavier. Also $\sigma_{\text{R}}^{\text{iso}}(\text{H})$ and $\sigma_{\text{NR}}^{\text{iso}}(\text{H})$ have a similar (decreasing) behavior as one goes down along the group; i.e., relativistic effects change the magnitude of the isotropic shieldings, slightly for the lighter hydrides and more importantly in the heavier ones, but they do not affect the general trend. Figure 1 shows that the difference $|\sigma_{\text{R}}^{\text{iso}} - \sigma_{\text{NR}}^{\text{iso}}|$ is propor-

TABLE III. Isotropic (σ^{iso}) and anisotropic ($\Delta\sigma$) contributions to nuclear magnetic shieldings in XH_3 and XH_2 compounds (in units of ppm). Nonrelativistic values are given within parentheses.

| X | $\sigma(\text{X})$ | | $\sigma(\text{H})$ | |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | σ^{iso} | $\Delta\sigma$ | σ^{iso} | $\Delta\sigma$ |
| XH_3 | | | | |
| N ^a | 262.6417 (263.2301) | 14.2208 (19.4157) | 30.3269 (31.8986) | 17.7870 (15.9392) |
| P ^b | 627.9895 (594.0062) | 30.0087 (20.0691) | 28.6462 (29.7512) | 12.2811 (10.6021) |
| As ^c | 2398.5867 (1995.0271) | 27.1190 (42.4023) | 28.6451 (29.5515) | 20.3242 (18.2967) |
| Sb ^d | 5188.7370 (3517.1330) | 305.3552 (8.5720) | 28.1719 (28.9133) | 26.0105 (22.8953) |
| Bi ^e | 15696.9850 (7107.2752) | 1338.7372 (125.5671) | 15.4135 (27.5737) | 28.9372 (25.3874) |
| XH_2 | | | | |
| O ^f | 326.7247 (329.2893) | 68.9305 (56.3157) | 29.1499 (31.0213) | 23.1236 (20.2833) |
| S ^g | 783.4970 (733.1708) | 303.8530 (307.1212) | 30.7105 (31.1767) | 16.8462 (16.2308) |
| Se ^h | 2681.7619 (2165.2028) | 659.6255 (689.3219) | 33.2876 (30.4243) | 16.2917 (21.4409) |
| Te ⁱ | 5638.8112 (3675.9931) | 1231.7090 (1583.5205) | 39.8276 (29.8316) | 27.1350 (24.8884) |
| Po ^j | 17728.6631 (7051.5772) | 4369.0834 (-2546.9926) | 42.4056 (28.1430) | 293.6657 (30.4285) |

^aN: 14s, 6p, 4d.

^bP: 17s, 10p, 4d.

^cAs: 17s, 12p, 9d.

^dSb: 20s, 18p, 11d, 4f.

^eBi: 22s, 17p, 13d, 8f.

^fO: 10s, 6p, 4d.

^gS: 16s, 10p, 4d.

^hSe: 23s, 16p, 12d, 3f, Ref. 7.

ⁱTe: 27s, 21p, 15d, 4f, Ref. 7.

^jPo: 27s, 21p, 15d, 4f, Ref. 7.

tional to the logarithm of Z. As we discuss below, the relativistic effects become important for the paramagnetic contribution to the total isotropic value.

The anisotropic shieldings $\Delta\sigma(\text{X})$ at the heavy atoms along the series XH_2 resemble the behavior already observed by Visscher *et al.* in Ref. 8. We obtain a positive relativistic correction to $\Delta\sigma(\text{X})$ monotonically increasing from about 3 ppm for Z=16 to about 1800 ppm for Z=84. Along the group-15 hydrides, the relativistic correction is not monotonic, although it becomes quite large for $\Delta\sigma(\text{Sb})$ and $\Delta\sigma(\text{Bi})$, differing nearly by a factor of 4.

The anisotropic shielding on the hydrogen atom, $\Delta\sigma_{\text{R}}(\text{H})$, increases successively for As, Sb, and Bi, in the group-15 hydrides, while it increases from Te to Po, in the group-16 compounds.

Paramagnetic and diamagnetic contributions to the total isotropic shieldings are very differently affected by relativity (see Table IV). Nonrelativistic calculations show that diamagnetic and paramagnetic contributions have opposite signs and that the former is larger (roughly by a factor between 3 and 4) than the latter for all compounds studied. It can be seen that σ^d changes 5% in the fourth-row hydrides and less in the lighter ones. As shown in Fig. 2, the logarithm of the relativistic correction to both the diamagnetic and the

TABLE IV. Isotropic ($\sigma^{\text{iso}} = \sigma^d + \sigma^p$), diamagnetic (σ^d), and paramagnetic (σ^p) contributions to the heavy atom nuclear magnetic shielding, $\sigma(X)$, in XH_3 and XH_2 compounds (in units of ppm). Nonrelativistic values are given within parentheses.

| X | $\sigma^{\text{iso}}(X)$ | $\sigma^d(X)$ | $\sigma^p(X)$ |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| N ^a | 262.6417 (263.2302) | 354.3673 (352.3283) | -91.7256 (-89.0981) |
| P ^b | 627.9895 (594.0060) | 985.5573 (980.8207) | -357.5678 (-386.8147) |
| As ^c | 2398.5867 (1995.0271) | 2954.1732 (2891.0467) | -555.5865 (-896.0196) |
| Sb ^d | 5188.737 (3517.1330) | 5494.9877 (5239.7847) | -306.2507 (-1722.6517) |
| Bi ^e | 15696.9850 (7107.2752) | 11701.3317 (10261.5361) | 3995.6533 (-3154.2609) |
| O ^f | 326.7247 (329.3666) | 416.4620 (413.6267) | -89.7374 (-84.2601) |
| S ^g | 783.4970 (733.0603) | 1070.5694 (1064.2842) | -287.0724 (-331.2239) |
| Se ^h | 2681.7619 (2165.2275) | 3076.5851 (3011.0107) | -394.8232 (-845.7832) |
| Te ⁱ | 5638.8112 (3675.9931) | 5646.5898 (5372.0195) | -7.7786 (-1696.0264) |
| Po ^j | 17728.6631 (7051.5772) | 11740.9522 (10172.3890) | 5987.7109 (-3120.8119) |

^aN: 14s, 6p, 4d.

^bP: 17s, 10p, 4d.

^cAs: 17s, 12p, 9d.

^dSb: 20s, 18p, 11d, 4f.

^eBi: 22s, 17p, 13d, 8f.

^fO: 10s, 6p, 4d.

^gS: 16s, 10p, 4d.

^hSe: 23s, 16p, 12d, 3f, Ref. 7.

ⁱTe: 27s, 21p, 15d, 4f, Ref. 7.

^jPo: 19s, 16p, 10d, 5f.

paramagnetic components of $\sigma(X)$ follows a trend roughly proportional to $\log Z$. A numerical fit of our results gives the Z dependence shown in Table V.

It should be noted that, contrary to the results of Ref. 14 for the hydrogen halides, even though σ_{NR}^p is negative, the positive relativistic corrections depend nearly as Z^3 and are as important to invert the nonrelativistic trend along the

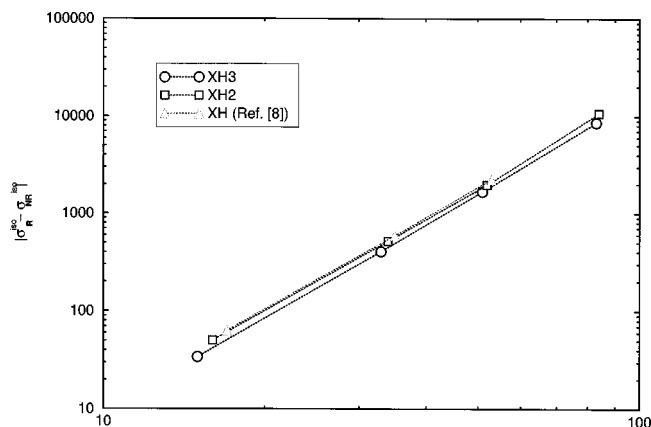


FIG. 1. Absolute values of relativistic corrections to diamagnetic and paramagnetic contribution to the isotropic shielding at the heavy atom vs nuclear charge Z .

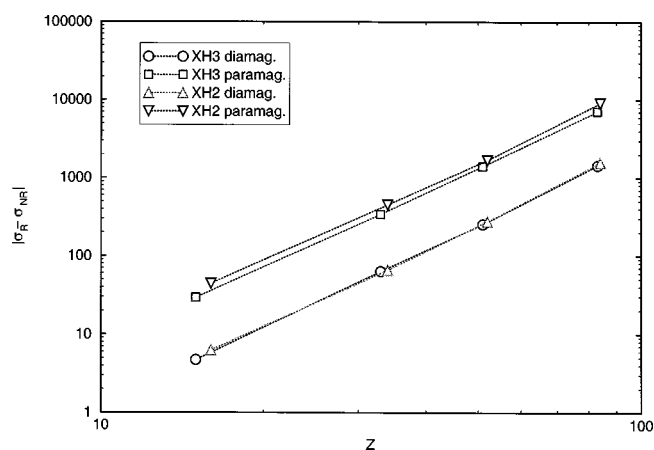


FIG. 2. Absolute values of relativistic corrections to the isotropic shielding at the heavy atom vs nuclear charge Z . XH results for hydrogen halides were taken from Ref. 8.

group. Hence, for the heavier elements (Bi, Te, and Po), $\sigma^p(X)$ becomes positive.

V. CONCLUSIONS

Nuclear spin-spin couplings and nuclear magnetic shieldings for XH_3 and XH_2 compounds (X belonging to group 15 and 16, respectively) were calculated both relativistically and nonrelativistically. As expected, relativistic calculations show large deviations from the nonrelativistic values as the X atom becomes heavier. This is particularly dramatic for one-bond couplings $^1K(\text{Bi-H})$ and $^1K(\text{Po-H})$ of the heaviest hydrides becoming negative and large in absolute value.

The relativistic effects on the heavy atom σ^{iso} for the molecules studied increase roughly in proportion to Z^3 as observed previously in the hydrogen halides using both perturbative¹⁴ and fully relativistic methods;⁸ this type of behavior along such a group of molecules having so dissimilar point symmetries and valence structure could be an indication that σ^{iso} is mainly determined by relativistic effects on the core as opposed to the valence electronic structure. On the other hand, perturbative calculations from Ref. 8 show that the so-called *mass correction* (MC) mechanism¹¹ $\sigma_{\text{MC}}^{\text{iso}}(X)$ accounts for most of the relativistic correction to $\sigma^{\text{iso}}(X)$ and that inclusion of the spin-orbit (SO) correction $\sigma_{\text{SO}}^{\text{iso}}(X)$ improves the results, but is not important for qualitative agreement with fully relativistic calculations. A numerical fit of results from Ref. 8 gives a behavior $\sigma_{\text{MC}}^{\text{iso}} \sim Z^{3.0}$ and $\sigma_{\text{SO}}^{\text{iso}} \sim Z^{3.5}$. Hence the Z dependence of our results $\sigma_{\text{R}}^{\text{iso}} - \sigma_{\text{NR}}^{\text{iso}} \sim Z^{3.2}$ indicates a weighted influence of both mechanisms.

TABLE V. Numerical fit of relativistic correction for diamagnetic and paramagnetic contributions to the heavy atom nuclear shielding as a function of the nuclear charge Z .

| Series | $\sigma_{\text{R}}^d - \sigma_{\text{NR}}^d$ | $\sigma_{\text{R}}^p - \sigma_{\text{NR}}^p$ |
|---------------|--|--|
| XH_3 | $5.64 \times 10^{-4} Z^{3.33}$ | $4.75 \times 10^{-3} Z^{3.21}$ |
| XH_2 | $5.96 \times 10^{-4} Z^{3.32}$ | $5.98 \times 10^{-3} Z^{3.20}$ |

The numerical results given in this paper are in agreement with previous calculations (where available) for the molecules studied and have close similarity with the behavior already observed in other hydrides. The nuclear spin-spin couplings and nuclear magnetic shieldings for the six-row hydrides are predicted; to our knowledge, no experimental values are available for them.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Secretaría General de Ciencia y Técnica (UNNE) and the Argentine National Council for Science and Technology (CONICET).

¹*The Effects of the Relativity in Atoms, Molecules and the Solid State*, edited by S. Wilson, I. P. Grant, and B. L. Gyorffy (Plenum, New York, 1991).

²T. Helgaker, M. Jaszuński, and K. Ruud, *Chem. Rev.* **99**, 293 (1999).

³P. Pyykkö and L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.* **43**, 557 (1981).

⁴DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, release 3.2 (2000), written by T. Saue, V. Bakken, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. K. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen, and L. Visscher (<http://dirac.chem.sdu.dk>).

⁵H. M. Quiney, H. Skaane, and I. P. Grant, *Adv. Quantum Chem.* **32**, 1 (1998); *J. Phys. B* **30**, L829 (1997).

⁶L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga, and W. C. Nieuwpoort, *Comput. Phys. Commun.* **81**, 120 (1994).

⁷G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher, and H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **110**, 6208 (1999).

⁸L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede, *J. Comput. Chem.* **20**, 1262 (1999).

⁹T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **112**, 3493 (2000).

¹⁰S. Kirpekar, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede, *Theor. Chim. Acta* **95**, 35 (1997).

¹¹H. Fukui, T. Baba, and H. Inomata, *J. Chem. Phys.* **105**, 3175 (1996); **106**, 2987 (1997).

¹²H. Nakatsuji, M. Hada, H. Kaneko, and C. C. Ballard, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 95 (1996).

¹³J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, H. Ågren, and J. Jokisaari, *J. Chem. Phys.* **109**, 1212 (1998).

¹⁴H. Fukui and T. Baba, *J. Chem. Phys.* **108**, 3854 (1998).

¹⁵G. A. Aucar and J. Oddershede, *Int. J. Quantum Chem.* **47**, 425 (1993).

¹⁶DALTON, a molecular electronic structure program, release 1.2 (2001), written by T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jorgensen *et al.* (<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton>).

¹⁷A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* **79**, 123 (1991); **81**, 45 (1991); **81**, 339 (1992); V. Kellö and A. J. Sadlej, *ibid.* **83**, 351 (1992).

¹⁸K. Faegri (private communication).

¹⁹G. A. Aucar and R. H. Contreras, *J. Magn. Reson.* (1969-1992) **93**, 413 (1991).

5.6 Artículo 6: *J. Chem. Phys.* 118 (2003)

Relativistic effects on the nuclear magnetic shielding tensor

J. I. Melo,^{a)} M. C. Ruiz de Azua,^{b),c)} and C. G. Giribet^{b)}

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Cdad. Universitaria, Pab. 1, (1428) Buenos Aires, Argentina

G. A. Aucar^{b)} and R. H. Romero^{d)}

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional del Nordeste, Av. Libertad 5300, (3400) Corrientes, Argentina

(Received 29 July 2002; accepted 9 October 2002)

A new approach for calculating relativistic corrections to the nuclear magnetic shieldings is presented. Starting from a full relativistic second order perturbation theory expression a 2-component formalism is constructed by transforming matrix elements using the elimination of small component scheme and separating out the contributions from the no-virtual pair and the virtual pair part of the second order corrections to the energy. In this way we avoid a strong simplification used previously in the literature. We arrive at final expressions for the relativistic corrections which are equivalent to those of Fukui *et al.* [J. Chem Phys. **105**, 3175 (1996)] and at some other additional terms correcting both the paramagnetic and the diamagnetic part of the nuclear magnetic shielding. Results for some relativistic corrections to the shieldings of the heavy and light nuclei in HX and CH₃X (X=Br,I) at both random phase (RPA) and second order polarization propagator approach (SOPPA) levels are given. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1525808]

I. INTRODUCTION

Relativistic effects on molecular properties were shown to be relevant from the earliest time of molecular quantum mechanics. In particular for properties which depend strongly on the electronic density in regions close to the nuclei, like nuclear magnetic resonance (NMR) parameters. In the last few years an ever increasing number of new formalisms and calculations for the evaluation of relativistic effects on molecular properties from four-, two- or one-component response schemes or perturbation theory approaches have been published.^{1–10} It was shown that the inclusion of such effects in the calculation of some molecular properties is mandatory when one wants to reproduce experimental trends.^{4,10}

Relativistic spin-orbit (SO) effects on magnetic molecular properties were thought to be the most important ones until recent calculations of Visscher *et al.*⁴ Numerical results for nuclear magnetic shieldings obtained by four-component calculations and their counterpart from Rayleigh-Schrödinger perturbation theory (RSPT) only match each other for the shielding of heavy atoms X in HX compounds when a new term different from SO is included. The so called mass-correction (MC) term was proposed for the first time by Fukui *et al.*⁶ It was obtained within a formalism in which the external magnetic field is explicitly included in the Breit-Pauli Hamiltonian in order to get a gauge-invariant scheme up to order c^{-4} . The MC term is a second order expression containing the Fermi contact (FC) and the kinetic

energy (p^2) operators. Nakatsuji *et al.*⁷ had previously derived explicit expressions for nuclear magnetic shieldings within a finite perturbation theory (FPT) approach, where the MC term did not appear. This last scheme is not gauge-invariant.

In a four-component context all relativistic corrections are included per se. A few years ago a full-relativistic scheme developed to calculate magnetic molecular properties within response theory was presented by Aucar and Oddershede.¹ Their relativistic polarization propagator approach (RPPA) was shown to be a natural extension of its nonrelativistic counterpart. The nonrelativistic limit of a given molecular property is reached by considering the corresponding limit of the property matrix elements and the principal propagator separately. They explicitly applied this procedure to the magnetic field interaction operator. The four-component calculations of Visscher *et al.*^{3,4} make use of this formalism within a fixed gauge origin approach.

The gauge-invariant two-component theory of Fukui *et al.*⁶ starts from a positive energy Hamiltonian which includes the magnetic interaction potential. The new MC contribution to the nuclear magnetic shielding comes from Eq. (5) in Ref. 6. However, the authors apply a justified simplification and neglect other operators arising from Eq. (5), being the mass-velocity operator the most remarkable one. Their N -electron wave function is built up as a Slater determinant of one-electron unrestricted Hartree-Fock (UHF) spin-orbitals obtained from that two-component positive energy Hamiltonian. In such a case one important point to clear up is related to the above mentioned simplification in the theory of Fukui *et al.*⁶ Given that the MC term is by far the largest one for relativistic corrections of shieldings on the

^{a)}With a fellowship from Universidad de Buenos Aires.

^{b)}Member of "Carrera del Investigador," CONICET.

^{c)}Author to whom correspondence should be addressed.

^{d)}With a fellowship from CONICET.

heavy atom in compounds like HX, there could be some other terms that were neglected though they could have important contributions.

The use of perturbative approaches allowing the calculation of relativistic effects employing the Schrödinger molecular spectrum is attractive because such approaches can be implemented within any standard quantum chemistry computational program. In the present work we are presenting a two-component theory for shielding calculations starting from a four-component RSPT formalism. A set of operators entering the RSPT expressions in terms of the Schrödinger molecular spectrum are derived by expanding such four-component expression as a power series in c^{-1} . All formal expressions are retained, without neglecting any terms in the intermediate steps of our derivation. In doing so one of our main goals has been to obtain formal expressions for operators previously neglected by other authors, regardless of the actual difficulties which could arise in their numerical evaluation. At the end we arrive to expressions that are similar to those of Fukui *et al.*⁶ though there are some other new terms. There are also some differences between closely related terms like the MC one which in our case has different constant factors and it also has anisotropic contributions. However, the existence of a sum rule connecting the present MC like operator and that one of Ref. 6 has been proven as part of the present work.

This paper is organized as follows: In Sec. II A the relativistic RSPT expression of magnetic properties in Dirac–Fock space is expanded as a power series in terms of c^{-1} in order to obtain expressions which are correct up to order c^{-4} . Consistently to this order, all quantities involved can be calculated in terms of solutions of the molecular Breit–Pauli Hamiltonian, which is briefly summarized in Sec. II B. Explicit expressions for the relativistic corrections to the magnetic shielding tensor are derived in Sec. II C. They consist of RSPT(1), RSPT(2), and RSPT(3) corrections to the Schrödinger molecular energy. The existence of a sum rule connecting the present results to those of Fukui *et al.*⁶ is explicitly shown in Sec. II D. Numerical results for the magnetic shielding constants of the heavy and light nuclei in HX and CH_3X ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) are presented in Sec. III. Concluding remarks are discussed in Sec. IV. Details of calculations are given in Appendices A, B, and C.

II. THEORETICAL APPROACH

A. Magnetic properties within the RSPT(2)

Within the relativistic framework magnetic molecular properties which are bilinear in the magnetic potential $V = \alpha \cdot A$ (in a.u.) such as the nuclear magnetic shielding tensor can be obtained from second order corrections to the relativistic molecular ground state energy. In the present work the unperturbed system Hamiltonian considered is the Breit Hamiltonian,^{11–15}

$$H^B = h^D + V^C + V^B, \quad (1)$$

where h^D stands for the one-body Dirac Hamiltonian for a particle in the field of the (fixed) nuclei of the molecule, and V^C and V^B stand for the Coulomb and Breit two-body inter-

action operators in Dirac–Fock space. Introducing a complete set of eigenstates of H^B and subtracting the vacuum polarization term,^{14,16} the second order correction to the energy, $E^{(2)}$, can be expressed as

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n} - \sum_{n \neq \text{vac}} \frac{\langle \text{vac}|V|n\rangle\langle n|V|\text{vac}\rangle}{E_{\text{vac}} - E_n}. \quad (2)$$

In Eq. (2), states $\{|n\rangle\}$ stand for all states in Dirac–Fock space that can be connected to $|0\rangle\langle\text{vac}|$ in the second term by the magnetic interaction operator V . In the relativistic framework, the spectrum of states $\{|0\rangle, |n\rangle\}$ must have fixed charge $Q = -eN$ for an N electron system in the nonrelativistic limit. But they do not have fixed number of particles, as both V and H^B operators in principle contain pair creation and destruction operators. $|\text{vac}\rangle$ stands for the vacuum state in the QED picture.¹⁵

In what follows, the nonrelativistic limit and the lowest order corrections in powers of c^{-1} to $E^{(2)}$ are given. To this end, the sum in Eq. (2) is splitted up according to the behavior of $(E_0 - E_n)^{-1}$ in the nonrelativistic limit,

$$E^{(2)} = E_a + E_b. \quad (3)$$

E_a collects those terms such that $(E_0 - E_n)^{-1}$ does not vanish in that limit. Hereafter, the intermediate states in E_a will be referred to as $\{|n_a\rangle\}$. In the nonrelativistic limit, these states correspond to the Schrödinger molecular spectrum. E_b collects terms where states $\{|n_b\rangle\}$ are such that $(E_0 - E_n)^{-1}$ does vanish in the nonrelativistic limit, i.e., they contain at least one virtual electron–positron pair created on $|0\rangle$. The vacuum contribution is included in E_b . Therefore,

$$E_a = \sum_{n_a \neq 0} \frac{\langle 0|V|n_a\rangle\langle n_a|V|0\rangle}{E_0 - E_{n_a}}, \quad (4)$$

$$E_b = \sum_{n_b} \frac{\langle 0|V|n_b\rangle\langle n_b|V|0\rangle}{E_0 - E_{n_b}} - \sum_{n_b} \frac{\langle \text{vac}|V|n_b\rangle\langle n_b|V|\text{vac}\rangle}{E_{\text{vac}} - E_{n_b}}. \quad (5)$$

Expansion of E_a up to order c^{-2} yields the nonrelativistic paramagnetic contribution to magnetic properties.¹ In agreement with Ref. 11, it will be shown that expansion of E_b up to order c^{-2} yields the diamagnetic contribution. The lowest order relativistic corrections to molecular magnetic properties arise to order c^{-4} in E_a and E_b . Consistently to this order, E_b can be approximated by expanding $(E_0 - E_{n_b})^{-1}$ as follows:

$$(E_0 - E_{n_b})^{-1} = -(2mc^2 + \Delta_{n_b0})^{-1} \cong -\frac{1}{2mc^2} \left(2 + \frac{E_0 - E_{n_b}}{2mc^2} \right), \quad (6)$$

where $\Delta_{n_b0} = E_{n_b} - E_0 - 2mc^2$ is of order c^0 or lower.

Taking Eq. (6) into account, the following expression of E_b is valid up to order c^{-4} :

$$\begin{aligned}
E_b = & -\frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left\{ 2\langle 0|V|n_b\rangle\langle n_b|V|0\rangle \right. \\
& + \frac{E_0 - E_{n_b}}{2mc^2} \langle 0|V|n_b\rangle\langle n_b|V|0\rangle \left. \right\} \\
& + \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left\{ 2\langle \text{vac}|V|n_b\rangle\langle n_b|V|\text{vac}\rangle \right. \\
& + \frac{E_{\text{vac}} - E_{n_b}}{2mc^2} \langle \text{vac}|V|n_b\rangle\langle n_b|V|\text{vac}\rangle \left. \right\}. \quad (7)
\end{aligned}$$

Considering that

$$(E_0 - E_{n_b})\langle 0|V|n_b\rangle = \langle 0|[H^B, V]|n_b\rangle, \quad (8)$$

Eq. (7) can be expressed as

$$\begin{aligned}
E_b = & -\frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left\{ \langle 0|2V + \frac{1}{2mc^2}[H^B, V]|n_b\rangle\langle n_b|V|0\rangle \right\} \\
& + \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left\{ \langle \text{vac}|2V + \frac{1}{2mc^2}[H^B, V]|n_b\rangle \right. \\
& \left. \times \langle n_b|V|\text{vac}\rangle \right\}. \quad (9)
\end{aligned}$$

As a result, an expression of $E^{(2)}$ consistent up to order c^{-4} is obtained from which relativistic corrections to magnetic properties can be derived,

$$\begin{aligned}
E^{(2)} = & \sum_{n_a \neq 0} \frac{\langle 0|V|n_a\rangle\langle n_a|V|0\rangle}{E_0 - E_{n_a}} - \frac{1}{2mc^2} \\
& \times \sum_{n_b} \left\{ \langle 0|2V + \frac{1}{2mc^2}[H^B, V]|n_b\rangle\langle n_b|V|0\rangle \right\} \\
& + \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left\{ \langle \text{vac}|2V + \frac{1}{2mc^2}[H^B, V]|n_b\rangle \right. \\
& \left. \times \langle n_b|V|\text{vac}\rangle \right\}. \quad (10)
\end{aligned}$$

The set of unperturbed relativistic molecular states $\{|n_a\rangle, |n_b\rangle\}$ in Eq. (10) is now considered. As mentioned above, they correspond to eigenstates of the Breit Hamiltonian H^B , in Dirac–Fock space. The complete space can be spanned in terms of the set of one-particle states obtained as solutions of the one-body Dirac–Hamiltonian h_1^D for a particle in the Coulomb field of the (fixed) nuclei in the molecular system.¹³ Consistently with the QED picture, this procedure defines the set of “electronic” and “positronic” bispinors needed to span the Dirac–Fock space. The bare vacuum $|\text{vac}\rangle$ is defined as the state which does not contain neither electrons nor positrons. In terms of such one-particle states, molecular states $\{|n_a\rangle, |n_b\rangle\}$ do not have a fixed number of particles, due to the presence of virtual pair creation and destruction operators in the Coulomb and Breit interaction terms.

However, within perturbation theory in terms of the c^{-1} parameter, the set of states $\{|n_a\rangle\}$ consist of N -particle states plus small virtual pair creation contributions; and states

$\{|n_b\rangle\}$ are $N \pm 2$ and $N \pm 4$ particle states with corresponding virtual pair corrections. In order to make clear this separation and easier the matrix element calculations involved in Eq. (10) we partition the second quantized form of the H^B Hamiltonian as¹³

$$H^B = H^{(0)} + H^{(\pm)}. \quad (11)$$

$H^{(0)}$ contains those terms of H^B which do not connect different particle number manifolds in Dirac–Fock space, i.e., it is the particle number conserving part of H^B . The corresponding spectrum consists of fixed particle number states. In particular, for a molecule of charge $Q = -eN$, solving $H^{(0)}$ within the N -particles manifold of Dirac–Fock space constitutes the no-pair approximation to molecular states. By construction, the one-body part, h_1^D , which contains terms of order c^2 is wholly included in $H^{(0)}$, since it has been diagonalized. $H^{(\pm)}$ gathers those terms of the Coulomb and Breit two-body operators that create or destroy one and two electron–positron pairs, i.e., connecting the N -particle manifold with both the $N \pm 2$ and $N \pm 4$ particle manifolds of the same charge Q . Matrix elements therein are of order c^0 or lower. As a consequence, the influence of $H^{(\pm)}$ can be taken into account by the application of perturbation theory with c^{-1} as perturbation parameter.

Taking into account the previous discussion, it is concluded that $E^{(2)}$ in Eq. (10) can be evaluated as a double perturbation series expansion in the magnetic interaction V and $H^{(\pm)}$. Within this approach the “unperturbed” Hamiltonian is $H^{(0)}$, i.e., the particle number conserving part of H^B . The fixed particle number spectrum of $H^{(0)}$ can be classified as follows. States of type $\{|n_a\rangle\}$ are N -particles states and they correspond to the no-pair approximation of the molecular spectrum. They are hereafter dubbed as $\{|n_a^{(0)}\rangle \equiv |n_N\rangle\}$. Eigenstates of $H^{(0)}$ of type $\{|n_b\rangle\}$ are $N \pm 2$ or $N \pm 4$ particles states and they are hereafter referred to as $\{|n_b^{(0)}\rangle \equiv |n_K\rangle, K = N \pm 2, N \pm 4\}$. Considering operators V and $H^{(\pm)}$, evaluation of $E^{(2)}$ from Eq. (10), can be separated into two terms: (1) a contribution obtained by considering the no-pair approximation to the spectrum of molecular states within the N -particle manifold of Dirac–Fock space; and (2) a contribution originating in one and two pair-creation effects.

1. No-pair approximation

When the no-pair approximation of unperturbed states is considered within the N -particle manifold of Dirac–Fock space in $E^{(2)}$, only the first term E_a in Eq. (10) yields a nonzero contribution. All quantities involved in it depend only on both the positive energy spectrum of the one-body relativistic Hamiltonian h_1^D and on the N -particles states $\{|0_N\rangle, |n_N\rangle\}$ which lead to the Schrödinger spectrum of states in the nonrelativistic limit. Such N -particle states contain only “electronic” bispinors, and they can be obtained consistently up to order c^{-2} applying perturbation theory to the nonrelativistic Schrödinger molecular spectrum via the Breit–Pauli Hamiltonian¹² (see Sec. II B for further details). Therefore, the E_a contribution to $E^{(2)}$, Eq. (10), within the no-pair approximation is

$$E_a^{\text{NP}} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0_N | V | n_N \rangle \langle n_N | V | 0_N \rangle}{E_{0_N} - E_{n_N}}. \quad (12)$$

Equation (12) is a suitable expression to obtain relativistic corrections as a power series in c^{-1} starting from the Schrödinger spectrum of states. To this end, matrix elements of the magnetic interaction involving “electronic” bispinors must be re-expressed in terms of their “large” components. The detailed calculation of these terms is presented in Sec. II C and Appendix A.

2. One and two virtual pair creation contributions

One and two virtual pair contributions to $E^{(2)}$, Eq. (10), are as follows: On the one hand, neglecting $H^{(\pm)}$, in E_b the magnetic interaction operator V connects the no-pair N -particle ground state with the manifold of $N+2$ particles states. This contribution is taken into account in E_b^{N+2} ,

$$E_b^{N+2} = -\frac{1}{2mc^2} \sum_{n_{N+2}} \left\{ \langle 0_N | 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] | n_{N+2} \rangle \langle n_{N+2} | V | 0_N \rangle \right\} + \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_2} \left\{ \langle \text{vac} | 2V + \frac{1}{2mc^2} \times [H^B, V] | n_2 \rangle \langle n_2 | V | \text{vac} \rangle \right\}, \quad (13)$$

where the consistent $|\overline{\text{vac}}\rangle$ state is the bare vacuum $|\text{vac}\rangle$ in the Dirac–Fock space. The intermediate states in the first (second) term of E_b^{N+2} are $N+2$ (2) particle states. Therefore, the sums in Eq. (13) act as projectors onto the manifold of the corresponding number of particles in each case. Defining the projection operator P_K onto the K -particle manifold of the Dirac–Fock space as

$$P_K = \sum_{n_K} |n_K\rangle \langle n_K|, \quad (14)$$

E_b^{N+2} can be expressed as

$$E_b^{N+2} = -\frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] P_{N+2} V | 0_N \rangle + \frac{1}{2mc^2} \langle \text{vac} | 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] P_2 V | \text{vac} \rangle. \quad (15)$$

In Sec. II C 2 explicit expressions are derived for each term in Eq. (15) as a function of the Schrödinger spectrum of states consistently up to order c^{-4} .

On the other hand, virtual pair creation contributions are also obtained when the effect of $H^{(\pm)}$ is taken into account into molecular states in E_a and E_b . These contributions can be introduced considering the first-order correction given by $H^{(\pm)}$ to the no-pair molecular states $\{|n_N\rangle\}$. Following Ref. 13, the leading term of this correction in the expansion parameter c^{-1} can be expressed as

$$E_{n_a}^{(1)} = \langle n_N | H^{(\pm)} | n_N \rangle = 0, \quad (16)$$

$$|n_a^{(1)}\rangle = \sum_m \frac{|m\rangle \langle m | H^{(\pm)} | n_N \rangle}{E_n - E_m} \cong -\left(\frac{1}{4mc^2} P_{N+4} + \frac{1}{2mc^2} P_{N+2} \right) H^{(\pm)} | n_N \rangle. \quad (17)$$

The result in Eq. (17) is based on the following grounds. Since $|n_N\rangle$ is an N -electron state, $H^{(\pm)}$ connects it with states $|m\rangle$ which contain $N+2$ or $N+4$ particles, i.e., one or two electron–positron pairs created on $|n_N\rangle$. The leading term in the energy differences $(E_n - E_m)$ is $-2mc^2$ in first place, and $-4mc^2$ secondly. Keeping only these leading terms in the denominator the sum over intermediate states $|m\rangle$ acts as a projector onto the $N+2$ or $N+4$ particle manifolds, respectively, yielding the final result of Eq. (17). It is worth mentioning that $P_{N+4} H^{(\pm)} | n_N \rangle$ contains terms of order c^0 due to the Breit interaction operator, but $P_{N+2} H^{(\pm)} | n_N \rangle$ is of order c^{-1} , or lower.

Replacing Eqs. (16) and (17) in Eq. (10), and keeping terms up to order c^{-4} the following corrections to $E^{(2)}$ due to one and two virtual pair creation contributions originating in $H^{(\pm)}$ are found:

$$E_a^{\text{VP}} = -\frac{1}{2mc^2} \times \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0_N | H^{(\pm)} P_{N+2} V + V P_{N+2} H^{(\pm)} | n_N \rangle \langle n_N | V | 0_N \rangle}{E_{0_N} - E_{n_N}} + \frac{\langle 0_N | V | n_N \rangle \langle n_N | H^{(\pm)} P_{N+2} V + V P_{N+2} H^{(\pm)} | 0_N \rangle}{E_{0_N} - E_{n_N}}, \quad (18a)$$

$$E_b^{N+4} = \frac{1}{8m^2c^4} (\langle 0_N | H^{(\pm)} P_{N+4} V P_{N+2} V | 0_N \rangle + \langle 0_N | V P_{N+2} V P_{N+4} H^{(\pm)} | 0_N \rangle) - \frac{1}{8m^2c^4} (\langle \text{vac} | H^{(\pm)} P_4 V P_2 V | \text{vac} \rangle + \langle \text{vac} | V P_2 V P_4 H^{(\pm)} | \text{vac} \rangle), \quad (18b)$$

where it must be understood that in Eq. (18) all intermediate states correspond to fixed particle number states.

Taking into account results Eqs. (12), (13), (18a), and (18b), the second-order energy correction has been splitted up as

$$E^{(2)} = E_a^{\text{NP}} + E_a^{\text{VP}} + E_b^{N+2} + E_b^{N+4}. \quad (19)$$

B. Relationship between no-pair relativistic molecular states and Schrödinger molecular states: The Breit–Pauli Hamiltonian

In order to evaluate the different contributions to $E^{(2)}$ in Eq. (19) as a series expansion in powers of c^{-1} in terms of the Schrödinger spectrum of states, the relationship between relativistic molecular states $\{|0_N\rangle, |n_N\rangle\}$, i.e., the N -particle solutions to $H^{(0)}$, and the Schrödinger spectrum of states

must be established. This connection is readily provided by the Breit–Pauli Hamiltonian,^{12,17} which is briefly summarized here.

The no-pair approximation to the Breit Hamiltonian of Eq. (20),^{12,17}

$$H^B = \sum_{i=1}^N h_1^D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \left\{ \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[\alpha_i \alpha_j + \frac{(\alpha_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\alpha_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \right\} \quad (20)$$

is obtained considering all possible configurations $|K^4\rangle = |\phi_{K_1}^4 \cdots \phi_{K_N}^4\rangle$ of N positive-energy four-component spinors $|\phi_i^4\rangle$ which are solutions of the one-body Dirac Hamiltonian h_1^D , i.e.,

$$h_1^D = c\alpha\mathbf{p} + mc^2\beta - \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|}, \quad (21)$$

$$h_1^D|\phi_i^4\rangle = (mc^2 + E_i)|\phi_i^4\rangle. \quad (22)$$

A given positive energy four-component spinor can be split in its large (L) and small (S) components,

$$|\phi_i^4\rangle = \begin{bmatrix} |\phi_i^L\rangle \\ |\phi_i^S\rangle \end{bmatrix}, \quad (23)$$

$$|\phi_i^S\rangle = R_i^{-1}c \cdot (\sigma p)|\phi_i^L\rangle, \quad (24)$$

$$R_i = (2mc^2 - (V_C - E_i)), \quad (25)$$

where V_C stands for the one-body potential in Eq. (21) and σ stand for the two-dimensional Pauli matrices. Consistently to order c^{-4} R_i^{-1} can be written as

$$R_i^{-1} \approx \frac{1}{2mc^2} \left[1 + \frac{V_C - E_i}{2mc^2} \right]. \quad (26)$$

Replacing Eq. (26) in Eq. (24) an expression for $|\phi_i^S\rangle$ which is exact up to order c^{-3} is obtained,

$$D_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i \neq j} \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{4} \frac{\mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j + (\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j) \cdot \mathbf{p}_i)}{\mathbf{r}_{ij}^3} - \pi \delta(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{\left(\frac{\sigma_i}{2} + \sigma_j\right) \cdot \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i}{\mathbf{r}_{ij}^3} \\ -\frac{\pi}{3} (\sigma_i \cdot \sigma_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{8} \frac{r_{ij}^2 (\sigma_i \sigma_j) - 3(\sigma_i \mathbf{r}_{ij})(\sigma_j \mathbf{r}_{ij})}{\mathbf{r}_{ij}^5} \end{array} \right\}. \quad (34)$$

Different terms in D_2 can be identified as follows. The first term is the so-called orbit–orbit (OO) interaction, the second one is the two-body Darwin term [DW(2)], the third one represents the two-body spin orbit [SO(2)] and spin–other orbit (SOO) interactions and the fourth and fifth terms stand for the spin–spin interaction terms, both Fermi contact (FC-SS) and dipole–dipole (SD-SS) interactions.

Therefore, the energy eigenvalues and configuration coefficients $\{E_n, |n_N\rangle = \sum C_{n_K} |K^4\rangle\}$ corresponding to

$$|\phi_i^S\rangle \approx \frac{1}{2mc} \left[1 + \frac{V_C - E_i}{2mc^2} \right] (\sigma p) |\phi_i^L\rangle \quad (27)$$

when the large component is exact up to order c^{-2} .

The differential equation for the large component $|\phi_i^L\rangle$ that arises from the Dirac Hamiltonian can be transformed into an eigenvalue problem with unit metric consistently up to order c^{-2} for a “normalized” spinor $|\tilde{\phi}_i\rangle$ with the following Pauli Hamiltonian:¹⁷

$$H^P = h^S + D_1, \quad (28)$$

where

$$|\phi_i^L\rangle = \left(1 - \frac{p^2}{8m^2c^2} \right) |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (29)$$

h^S stands for the one-body Schrödinger–Hamiltonian and D_1 is

$$D_1 = \frac{1}{8m^3c^2} p^4 + \frac{1}{8m^2c^2} (\nabla^2 V_C) + \frac{1}{4m^2c^2} \sigma(\nabla V_C \times p), \quad (30)$$

where the familiar mass–velocity (MV), Darwin (DW) and spin–orbit (SO) terms are readily recognized. In an analogous way, the two-body interaction terms in H^B between configurations of positive energy bispinors $|K^4\rangle$ can be re-expressed in terms of configurations $|\tilde{K}\rangle$ of the corresponding “normalized” spinors $|\tilde{\phi}_i\rangle$. Consistently up to order c^{-2} , this procedure leads to the Breit–Pauli Hamiltonian, H^{BP} ,

$$\langle L^4 | H^B | K^4 \rangle \approx \langle \tilde{L} | H^{BP} | \tilde{K} \rangle, \quad (31)$$

$$H^{BP} = H^S + D, \quad (32)$$

where H^S stands for the N -electron Schrödinger Hamiltonian and D is given by

$$D = D_1 + D_2, \quad (33)$$

with D_1 being the generalization of Eq. (30) to the N -particle state space and D_2 is

N -particles eigenstates $\{|n_N\rangle\}$ of H^B (i.e., within the no-pair approximation) can be obtained correctly up to order c^{-2} from the Breit–Pauli Hamiltonian. As a consequence, consistently to this order, both the expectation values and the RSPT expressions in Eqs. (12), (15), and (18), can be evaluated employing the H^{BP} spectrum of states. To this end, the reduction of matrix elements of a given Dirac-type operator W between configurations $\{|K^4\rangle\}$ to those of a new operator $O(W)$ between the corresponding configurations of “nor-

malized” spinors $\{|\tilde{K}\rangle\}$ must be carried out consistently to the desired order,

$$\langle L^4|W|K^4\rangle \cong \langle \tilde{L}|O(W)|\tilde{K}\rangle. \quad (35)$$

Thus, hereafter use will be made of Eqs. (36) and (37),

$$\langle 0^4|W|0^4\rangle \cong \langle \tilde{0}|O(W)|\tilde{0}\rangle, \quad (36)$$

$$\sum_{n_N \neq 0} \frac{\langle 0_N^4|W|n_N^4\rangle \langle n_N^4|W|0_N^4\rangle}{E_0 - E_{n_N}} \cong \sum_{\tilde{n} \neq 0} \frac{\langle \tilde{0}|O(W)|\tilde{n}\rangle \langle \tilde{n}|O(W)|\tilde{0}\rangle}{E_0 - E_{\tilde{n}}}, \quad (37)$$

where the superscripts are written in order to emphasize that the l.h.s. of Eqs. (36) and (37) are evaluated in terms of configurations $\{|K^4\rangle\}$, whereas those of the r.h.s. are evaluated in terms of configurations $\{|\tilde{K}\rangle\}$.

In the r.h.s. of Eqs. (36) and (37) the unperturbed states correspond to eigenstates of the Breit–Pauli Hamiltonian H^{BP} . The usefulness of such expressions comes from the fact that relativistic effects in H^{BP} are introduced via operators D_1 and D_2 which can be thought of as perturbations to the Schrödinger molecular Hamiltonian. The first order RSPT corrections to the energy and molecular states yield results that are correct up to order c^{-2} ,

$$E_{\tilde{n}} = E_n^S + \langle n^S|(D_1 + D_2)|n^S\rangle, \quad (38)$$

$$|\tilde{n}\rangle = |n^S\rangle + \sum_{n \neq n} \frac{\langle m^S|(D_1 + D_2)|n^S\rangle}{E_n^S - E_m^S} |m^S\rangle, \quad (39)$$

where the superscript “S” identifies eigenstates of the Schrödinger molecular Hamiltonian, H^S .

C. Relativistic corrections to the nuclear magnetic shielding tensor

The nuclear magnetic shielding tensor for a nucleus M can be obtained as¹⁸

$$\sigma_{Mij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{Mi} \partial \mathbf{B}_j} \right)_{\substack{\mathbf{B}=0 \\ \mu_M=0}}, \quad (40)$$

where E stands for the molecular electronic energy in the presence of both the external uniform and the nuclear magnetic fields. In order to express relativistic corrections to σ_M consistently up to order c^{-4} in terms of the Schrödinger molecular spectrum, all quantities defined in Sec. II A, i.e., E_a^{NP} , Eq. (12), E_a^{VP} , Eq. (18a), E_b^{N+2} , Eq. (15), and E_b^{N+4} , Eq. (18b), must be re-expressed according to results in Sec. II B, Eqs. (36)–(39). The corresponding expressions are obtained in the present section. Contributions that arise from E_a^{NP} and E_a^{VP} will be assigned to the paramagnetic term of σ_M , whereas those originating in E_b^{N+2} and E_b^{N+4} correspond to the diamagnetic term.

1. Paramagnetic term

a. Contribution from no virtual pair excitations to the paramagnetic term: In order to evaluate E_a^{NP} of Eq. (12), the reduction of matrix elements of the magnetic interaction operator $V = \alpha \cdot \mathbf{A}$ (atomic units are used throughout) between

positive energy bispinor configurations to spinor configurations is readily obtained if such reduction is carried out for the positive-energy bispinors themselves according to the discussion in Sec. II B [see Eq. (35)], i.e.,

$$\langle \phi_i^4 | \alpha \cdot \mathbf{A} | \phi_j^4 \rangle = \langle \tilde{\phi}_i | O(\alpha \cdot \mathbf{A}) | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (41)$$

Details of the derivation are presented in Appendix A. The resulting one-body operator O can be split up into a c^{-1} contribution (O^1), and a c^{-3} contribution (O^3). For the specific calculation of the nuclear magnetic shielding tensor one operator of this kind can be defined as a function of the uniform magnetic field B and another one as a function of the nuclear magnetic moment μ_M . These operators can still be re-expressed according to their singlet or triplet character. Explicit expressions are as follows. The first order singlet and triplet operators associated to the uniform magnetic field are

$$O^{1S}(B) = \frac{1}{2mc} L \cdot B, \quad (42a)$$

$$O^{1T}(B) = \frac{1}{2mc} \sigma \cdot B, \quad (42b)$$

which represent the orbital and spin Zeeman interactions which hereafter will be referred to with the acronyms “OZ” and “SZ,” respectively.

The first order singlet and triplet operators associated with the nuclear magnetic moment are

$$O^{1S}(\mu_M) = \frac{1}{mc} \frac{\mu_M \cdot L_M}{r_M^3}, \quad (43a)$$

$$O^{1T}(\mu_M) = \frac{1}{2mc} \sigma \cdot B_M, \quad (43b)$$

where

$$B_M = \left(\frac{8\pi}{3} \delta(r_M) \mu_M + \frac{3(\mu_M \cdot r_M) r_M - r_M^2 \mu_M}{r_M^5} \right). \quad (43c)$$

$O^{1S}(\mu_M)$ is the paramagnetic spin–orbit interaction operator (PSO) and $O^{1T}(\mu_M)$ contains the Fermi contact (FC) and spin-dipolar (SD) operators.

The singlet and triplet operators to the third order in c^{-1} associated to the uniform magnetic field B are

$$O^{3S}(B) = -\frac{1}{8m^3 c^3} \{L \cdot B, p^2\}, \quad (44a)$$

$$O^{3T}(B) = -\frac{1}{8m^3 c^3} (3(\sigma \cdot B) p^2 - (\sigma \cdot p)(p \cdot B) - 4m\sigma \cdot \nabla V_C \times A_B), \quad (44b)$$

where the curly brackets stand for the anticommutator and V_C for the one-body Coulomb potential in the Pauli Hamiltonian. $O^{3S}(B)$ will be identified by the acronym OZ-K. The first two terms in $O^{3T}(B)$ will be identified altogether by the acronym SZ-K and the third term will be called B-SO (magnetic external field induced spin–orbit term).

Singlet and triplet operators to the third order in c^{-1} associated with the nuclear magnetic moment are

$$O^{3S}(\mu_M) = -\frac{1}{4m^3c^3} \left\{ \frac{\mu_M \cdot L_M}{r_M^3}, p^2 \right\}, \quad (45a)$$

$$O^{3T}(\mu_M) = -\frac{1}{8m^3c^3} \left(\frac{3}{2} p^2 (\sigma \cdot B_M) + \frac{1}{2} (\sigma \cdot B_M) p^2 + i\sigma \cdot [A_M \times p, p^2] - 4m\sigma \cdot \nabla V_C \times A_M \right). \quad (45b)$$

$O^{3S}(\mu_M)$ will be referred to as the PSO- K term. The first, second, and third terms in $O^{3T}(\mu_M)$ will be identified altogether by the acronym SZ- B_M - K and the last one by B_M -SO (nuclear magnetic field-induced spin-orbit term).

Considering Eqs. (42)–(45) the expression of E_a^{NP} can be evaluated first at the lowest possible order in the parameter c^{-1} . In this case, the unperturbed molecular spectrum corresponds to the H^S spectrum and the perturbation operators are $O^1(\mu_M)$ and $O^1(B)$. For a system with a singlet ground state it is found,

$$E^{(\text{para, NR})} = E(O^{1S}(\mu_M), O^{1S}(B)), \quad (46)$$

where the shorthand notation for a second order RSPT expression of Eq. (47) has been introduced,

$$E(A, B) = \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0|A(N)|n\rangle \langle n|B(N)|0\rangle}{E_0 - E_n} + \frac{\langle 0|B(N)|n\rangle \langle n|A(N)|0\rangle}{E_0 - E_n} \right\}, \quad (47)$$

where $A(N)$ stands for the one-body operator A in the N -particle state space,

$$A(N) = \sum_i A_i. \quad (48)$$

Results of Eq. (46) yields the nonrelativistic paramagnetic contribution to σ_M . Triplet operators do not contribute to Eq. (46) because for a singlet ground state Eq. (49) holds,

$$O^{1T}(B)|0\rangle = 0. \quad (49)$$

Two classes of relativistic corrections to E_a^{para} originating in E_a^{NP} do appear up to order c^{-4} . Within the first class of terms, a third-order operator O^3 is included in a second-order RSPT expression,

$$E^{(\text{para, 2})} = E(O^{1S}(\mu_M), O^{3S}(B)) + E(O^{1T}(\mu_M), O^{3T}(B)) + E(O^{3S}(\mu_M), O^{1S}(B)). \quad (50)$$

We do not consider $O^{3T}(\mu_M)$ due to the result of Eq. (49).

The second class of terms are those in which an O^1 operator enters twice and the unperturbed molecular spectrum contains relativistic corrections via operator $D = D_1 + D_2$ defined in Sec. II B, Eq. (33). These combinations yield third order RSPT expressions. Introducing the short-hand notation,

$$E(A, B, C) = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|A(N)|n\rangle \langle n|B(N) - \langle B(N)\rangle|m\rangle \langle m|C(N)|0\rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} + \frac{\langle 0|B(N)|n\rangle \langle n|C(N) - \langle C(N)\rangle|m\rangle \langle m|A(N)|0\rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} + \frac{\langle 0|C(N)|n\rangle \langle n|A(N) - \langle A(N)\rangle|m\rangle \langle m|B(N)|0\rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)}, \quad (51)$$

where $\langle X(N)\rangle = \langle 0|X(N)|0\rangle$, the following terms are found for a system with a singlet ground state (taking spin symmetry into account):

$$E^{(\text{para, 3})} = E(O^{1S}(\mu_M), O^{1S}(B), D^S) + E(O^{1T}(\mu_M), O^{1S}(B), D^T) + E(O^{1T}(\mu_M), O^{1T}(B), D^T), \quad (52)$$

where the operator D has been separated into tensor components of rank 0 (singlet), D^S , 1 (triplet), D^T , and 2 (quintuplet), D^Q , in spin-space. The singlet D_1^S term corresponds both to the Darwin (DW) and mass-velocity (MV) operators and the triplet D_1^T term corresponds to the spin-orbit (SO) term. The singlet terms in D_2 are OO, DW(2), and FC-SS defined in Sec. II B. The triplet ones are the two-body SO(2) and SOO terms and the quintuplet one is SD-SS. For a system with a singlet ground state, there is no contribution from the SD-SS operator in Eq. (52), due to the result in Eq. (49). In Table I all possible contributions originating in Eqs. (50) and (52) are presented. The total contribution to $E^{(2)}$ which comes from E_a^{NP} is thus

$$E_a^{\text{NP}} = E^{(\text{para, NR})} + E^{(\text{para, 2})} + E^{(\text{para, 3})}. \quad (53)$$

b. One and two virtual pair contributions to the paramagnetic term: Turning the attention now to the operators in E_a^{VP} , Eq. (18a), it is observed that due to the factor $1/2mc^2$ and to the fact that the magnetic interaction operator V between N particles states yields matrix elements of order c^{-1} or lower, only terms of order c^{-1} of the remainder operators should be calculated. To this end, the corresponding reduction from bispinor configurations to the spinor configurations representation of the operator W defined in Eq. (54) must be carried out,

$$W = P_N(H^{(\pm)} P_{N+2} V + V P_{N+2} H^{(\pm)}) P_N. \quad (54)$$

Considering the second quantized form of the operators involved and both the Coulomb and Breit interaction terms in $H^{(\pm)}$, the final form of the operator reduced to spinors configurations according to Eq. (35) (see Appendix C for details), $O(W)$ is

$$O(W) = -\sum_{i \neq j} \left\{ O_i^1, \frac{1}{r_{ij}} \right\} - \frac{1}{mc} \sum_{i \neq j} \left[\{p_i, \vec{\sigma}_{ij} A_j\} - \left(\sigma_j \times \frac{r_{ij}}{r_{ij}^3} \right) \cdot A_i \right], \quad (55)$$

TABLE I. Relativistic corrections to the paramagnetic contribution of the nuclear magnetic shielding tensor arising from Eqs. (50) and (52).

| $O(\mu_N)$ | $O(B)$ | D | Term ^a $\sigma_M^p(A,B)$ or $\sigma_M^p(A,B,C)$ |
|------------|------------|--|---|
| PSO | OZ-K | ... | (PSO,OZ-K) |
| PSO-K | OZ | | (PSO-K,OZ) |
| FC, SD | SZ-K, B-SO | | (FC,SZ-K) (SD,SZ-K) (FC,B-SO) (SD,B-SO) |
| PSO | OZ | DW, MV DW(2), OO, FC-SS | (PSO,OZ,DW) (PSO,OZ,MV) (PSO,OZ,DW(2)) (PSO,OZ,OO) (PSO,OZ,FC-SS) |
| FC,SD | OZ | SO | (FC,OZ,SO) (SD,OZ,SO) |
| FC,SD | SZ | (=SO(1)+SO(2)) SO (=SO(1)+SO(2)) | (FC,OZ,SOO) (SD,OZ,SOO) (FC,SZ,SO) (SD,SZ,SO) (FC,SZ,SOO) (SD,SZ,SOO) |

^aSee text for the definitions of the acronyms identifying the different involved operators.

where O_i^1 stands for the first order magnetic operator defined in Eqs. (42) and (43), the curly brackets stand for the anti-commutator; the two-body tensor operator \vec{O}_{ij} is defined as

$$\vec{O}_{ij} = -\frac{1}{2r_{ij}} \left(\vec{I} + \frac{r_{ij} \cdot r_{ij}^t}{r_{ij}^2} \right), \quad (56)$$

where r_{ij}^t is the transpose of r_{ij} . An operator $O(W)$, Eq. (55), can be defined for the uniform magnetic field, $O(W_B)$, and another one for the nuclear magnetic moment $O(W_{\mu_M})$. In order to obtain contributions to σ_M correct to order c^{-4} originating in E_a^{VP} , operators $O(W)$ must be combined with operators O^1 [Eqs. (42) and (43)] in second order RSPT expressions based on the Schrödinger molecular unperturbed spectrum, i.e.,

$$E_a^{\text{VP}} = -\frac{1}{2mc^2} \{ E(O(W_B), O^1(\mu_M)) + E(O(W_{\mu_M}), O^1(B)) \}, \quad (57)$$

where the shorthand notation of Eq. (47) has been used.

2. Diamagnetic term

The contribution to $E^{(2)}$ which arises from E_b^{N+2} , Eq. (15), is

$$E^{\text{diam}} = -\frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | \left(2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] \right) P_{N+2} V | 0_N \rangle + \frac{1}{2mc^2} \langle \text{vac} | \left(2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] \right) P_2 V | \text{vac} \rangle. \quad (58)$$

The reduction of matrix elements in Eq. (58) from bi-spinors configurations to spinor configurations according to results in Sec. III B [Eqs. (36)–(39)] is now considered. To this end we define operator X ,

$$X = 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V], \quad (59)$$

which can be separated into two terms. The first one involves the one-body part of H^B and the second one the two-body part,

$$X(1) = 2V + \frac{1}{2mc^2} [h^D, V], \quad (60)$$

$$X(2) = \frac{1}{2mc^2} [V^C + V^B, V].$$

V^C, V^B stand for the two-body Coulomb and Breit operators, Eq. (1). The commutator $[V^C, V]$ vanishes and therefore only the Breit interaction must be taken into account in $X(2)$.

Let us first analyze the contributions to E_b^{N+2} originating from $X(1)$, which is a one-body operator. The corresponding term is dubbed $E^{\text{diam}}(1)$,

$$E^{\text{diam}}(1) = -\frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | X(1) P_{N+2} V | 0_N \rangle + \frac{1}{2mc^2} \langle \text{vac} | X(1) P_2 V | \text{vac} \rangle. \quad (61)$$

Due to the factor $1/2mc^2$ the expectation values in Eq. (61) should be expanded up to order c^{-2} . A more compact form for $E^{\text{diam}}(1)$ can be found considering the second quantized form of the operators involved in it and also Eqs. (36)–(37). After rearrangement of terms (see Appendix B for details) it is found,

$$E^{\text{diam}}(1) = \frac{1}{2mc^2} \langle \tilde{0} | \sum_i A^2(i) | \tilde{0} \rangle - \frac{1}{8m^3 c^4} \times \langle \tilde{0} | \sum_i (\{ \sigma p, \sigma A \}^2 + (\sigma A) p^2 (\sigma A) - (\sigma p) A^2 (\sigma p) + \{ p^2, A^2 \} + \frac{1}{2} [A^2, p^2]) (i) | \tilde{0} \rangle. \quad (62)$$

In Eq. (62) it is explicitly seen that, up to order c^{-2} , only the first term remains and $|\tilde{0}\rangle$ must be replaced by the Schrödinger molecular ground state $|0\rangle$. The nonrelativistic dia-

magnetic contribution to magnetic properties is thus obtained, in accordance to Ref. 11. In order to obtain a result which is exact up to order c^{-4} , in the first term $|\tilde{0}\rangle$ must include relativistic corrections via the operator D , but, due to the factor $1/8m^3c^4$, the last expectation value must be calculated with the Schrödinger molecular ground state.

In order to simplify Eq. (62) it is useful to observe that

$$\begin{aligned} \langle 0 | \sum_i [p_i^2, A_i^2] | 0 \rangle &= \langle 0 | \left[\sum_i p_i^2, \sum_j A_j^2 \right] | 0 \rangle \\ &= 2m \langle 0 | \left[H^{\text{Sch}}, \sum_j A_j^2 \right] | 0 \rangle = 0, \end{aligned} \quad (63)$$

and, therefore, collecting terms bilinear in the magnetic potential of the external uniform field A_B and of the nuclear magnetic field A_M , Eq. (62) can be expressed as

$$\begin{aligned} E^{\text{diam}}(1) &= \frac{1}{mc^2} \langle \tilde{0} | \sum_i A_B \cdot A_M(i) | \tilde{0} \rangle \\ &\quad - \frac{1}{8m^3c^4} \langle 0 | \sum_i W_i + W_i^+ | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (64)$$

where

$$\begin{aligned} W &= 4(A_M p)(A_B p) + 2(\sigma B_M)(A_B p) + 2(A_M p)(\sigma B) \\ &\quad + (\sigma B_M)(\sigma B) + (\sigma A_M)(p^2 \sigma A_B) \\ &\quad - (\sigma p)(A_B \cdot A_M)(\sigma p) + 2(A_B \cdot A_M)p^2. \end{aligned} \quad (65)$$

Taking into account that

$$\langle 0 | \sum_i W_i + W_i^+ | 0 \rangle = 2 \text{Re} \langle 0 | \sum_i W_i | 0 \rangle \quad (66)$$

for a molecule with a real singlet ground state only those terms of W which do not contain the Pauli matrices or imaginary operators (in coordinates representation) can give non-zero contributions. The overall result in this case, including relativistic corrections to $|\tilde{0}\rangle$, can be expressed as

$$\begin{aligned} E^{\text{diam}}(1) &= \frac{1}{mc^2} \langle 0 | A_B \cdot A_M | 0 \rangle + E \left(\frac{1}{mc^2} A_B \cdot A_M, D^S \right) \\ &\quad - \frac{1}{4m^3c^4} \langle 0 | \sum_i W'_i | 0 \rangle, \\ W' &= 4(A_M p)(A_B p) + B \cdot B_M + A_M p^2 A_B \\ &\quad - p(A_B \cdot A_M)p + 2(A_B \cdot A_M)p^2, \end{aligned} \quad (67)$$

where the shorthand notation of Eq. (47) is used to indicate a second-order RSPT contribution. After a few algebraic steps, W' can be re-expressed as

$$\begin{aligned} W' &= W'_1 + W'_2, \\ W'_1 &= \sum_{i,j=x,y,z} 4A_{Mi}A_{Bj}p_i p_j + 2(A_B \cdot A_M)p^2, \\ W'_2 &= \frac{1}{2}A_B \cdot (\nabla \times B_M). \end{aligned} \quad (68)$$

If the gauge origin of the external uniform magnetic potential is placed at the position r_M of the nucleus M , Eq. (69) holds,

$$W'_2 = 2\pi(\mu_M \cdot B)\delta(r_M). \quad (69)$$

The contribution to E_b^{N+2} originating in $X(2)$ is now considered. It will be referred to as $E^{\text{diam}}(2)$,

$$\begin{aligned} E^{\text{diam}}(2) &= \frac{-1}{2mc^2} (\langle 0_N | X(2) P_{N+2} V | 0_N \rangle \\ &\quad - \langle \text{vac} | X(2) P_2 | \text{vac} \rangle) \\ &= \frac{-1}{(2mc^2)^2} (\langle 0_N | [V^B, V] P_{N+2} V | 0_N \rangle \\ &\quad - \langle \text{vac} | [V^B, V] P_2 V | \text{vac} \rangle). \end{aligned} \quad (70)$$

Consistently to order c^{-4} , only the c^0 contribution to the expectation value in Eq. (70) must be calculated. For the magnetic interaction operator V only terms creating or destroying one electron–positron pair are of order c^0 . For the Breit interaction operator, matrix elements of order c^0 are those creating two electron–positron pairs, destroying two such pairs or containing one creation and one destruction electron–positron pair operator. Therefore, the contributions of order c^0 to the expectation value for the ground state $|0_N\rangle$ can be expressed as

$$\begin{aligned} \langle 0_N | [V^B, V] P_{N+2} V | 0_N \rangle &= \langle 0_N | V^B P_{N+4} V P_{N+2} V | 0_N \rangle \\ &\quad + \langle 0_N | V^B P_N V P_{N+2} V | 0_N \rangle \\ &\quad - \langle 0_N | V P_{N+2} V^B P_{N+2} V | 0_N \rangle \\ &\quad - \langle 0_N | V P_{N-2} V^B P_{N+2} V | 0_N \rangle. \end{aligned} \quad (71)$$

A similar expression holds for the expectation value for the $|\text{vac}\rangle$ state. Consistently to order c^0 the first term in Eq. (71) is exactly cancelled by E_b^{N+4} in Eq. (18b) (see Sec. II A). The second and fourth terms vanish because of the presence in V^B of positron destruction operators. Therefore, the unique nonvanishing contribution originates in the third term,

$$\begin{aligned} E^{\text{diam}}(2) &= \frac{1}{(2mc^2)^2} (\langle 0_N | V P_{N+2} V^B P_{N+2} V | 0_N \rangle \\ &\quad - \langle \text{vac} | V P_2 V^B P_2 V | \text{vac} \rangle). \end{aligned} \quad (72)$$

Finally, the Breit interaction operator is expressed as

$$V^B = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \alpha_i \vec{O}_{ij} \alpha_j, \quad (73)$$

where \vec{O}_{ij} was defined in Eq. (56). Reduction of Eq. (72) from bispinor configurations to spinor configurations is better carried out considering the second quantized form of the operators involved in it. The final result is (see Appendix C for details)

$$\begin{aligned} E^{\text{diam}}(2) &= \frac{1}{(2mc^2)^2} \langle 0 | \sum_{i \neq j} A_i \cdot \vec{O}_{ij} \cdot A_j \\ &\quad + (\sigma_i \times A_i) \cdot \vec{O}_{ij} \cdot (\sigma_j \times A_j) | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (74)$$

where $|0\rangle$ is the Schrödinger molecular ground state. Considering the external uniform magnetic field contribution to the

magnetic potential, A_B , and the nuclear magnetic potential, A_M , and retaining only terms bilinear in B and μ_M it is found that

$$E^{\text{diam}}(2) = \frac{2}{(2mc^2)^2} \langle 0 | \sum_{i \neq j} A_{Bi} \cdot \vec{O}_{ij} \cdot A_{Mj} + (\sigma_i \times A_{Bi}) \cdot \vec{O}_{ij} \cdot (\sigma_j \times A_{Mj}) | 0 \rangle. \quad (75)$$

Summing up, the total contribution originating in E_b of Eq. (5) has been expressed as

$$E_b = E^{\text{diam}}(1) + E^{\text{diam}}(2). \quad (76)$$

D. Sum rules and alternative expressions for $E^{(\text{para},2)}$ and $E^{\text{diam}}(1)$

In Sec. II C two operators were defined containing corrections of order c^{-3} to matrix elements of the magnetic interaction, i.e., $O^{3T}(B)$ of Eq. (44), and $O^{3T}(\mu_M)$ of Eq. (45). According to the discussion in Sec. II C [see Eq. (50)], only the first one yields relativistic corrections to the magnetic shielding tensor for a singlet ground state molecule in a second order RSPT contribution, that is,

$$E(O^{1T}(\mu_M), O^{3T}(B)). \quad (77)$$

An alternative expression for the contribution to the molecular energy originating in $O^{3T}(B)$ can be obtained by re-expressing this operator in a different way. Applying the results of Appendix A, Eq. (A26), to the triplet operator $O^{3T}(B)$ associated with the uniform magnetic field within the N -particle state space, Eq. (78) is obtained,

$$O^{3T}(B) = O'^{3T}(B) + O''^{3T}(B), \quad (78)$$

where

$$O'^{3T}(B) = -\frac{1}{8m^2c^3} \sum_i 2(\sigma_i \cdot B) p_i^2 - 2m\sigma_i \cdot (\nabla_i V_C \times A_{Bi}) + \frac{1}{8m^2c^3} \sum_{i \neq j} \left[\frac{1}{r_{ij}}, [\sigma p, \sigma A_B](i) \right], \quad (79)$$

$$O''^{3T}(B) = -\frac{1}{8m^2c^3} \left[H^{\text{Sch}}, \sum_i [\sigma p, \sigma A_B](i) \right]. \quad (80)$$

The potential V_C in Eq. (79) stands for the one-body Coulomb potential of the nuclei in the Schrödinger Hamiltonian. The last term in Eq. (79) is now a two-body operator which can be expressed as

$$\frac{1}{8m^2c^3} \sum_{i \neq j} \left[\frac{1}{r_{ij}}, [\sigma p, \sigma A_B](i) \right] = -\frac{1}{4m^2c^3} \sum_{i \neq j} (\sigma_i \times A_{Bi}) \cdot \frac{r_{ij}}{r_{ij}^3}. \quad (81)$$

This expression corresponds to the “field induced” two-body spin-orbit contribution of Refs. 6 and 9.

The contribution to the molecular energy due to $O^{3T}(B)$ is now splitted up into

(1) a second order RSPT expression containing $O'^{3T}(B)$, i.e.,

$$E(O^{1T}(\mu_M), O'^{3T}(B)) \quad (82)$$

and

(2) one contribution due to $O''^{3T}(B)$ which can be re-expressed as

$$\begin{aligned} E(O''^{3T}(B), O^{1T}(\mu_M)) &= -\frac{1}{8m^2c^3} \sum_n \frac{\langle 0 | [H^{\text{Sch}}, \sum_i [\sigma p, \sigma A](i)] | n \rangle \langle n | O^{1T}(\mu_M) | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &\quad - \frac{1}{8m^2c^3} \sum_n \frac{\langle 0 | O^{1T}(\mu_M) | n \rangle \langle n | [H^{\text{Sch}}, \sum_i [\sigma p, \sigma A](i)] | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &= \frac{1}{8m^2c^3} \langle 0 | -\sum_i [\sigma p, \sigma A_B] O^{1T}(\mu_M)(i) + \sum_i O^{1T}(\mu_M) [\sigma p, \sigma A_B](i) | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (83)$$

Inserting the explicit expression of $O^{1T}(\mu_M)$ of Eq. (43) into Eq. (83) the final result is

$$\begin{aligned} E(O''^{3T}(B), O^{1T}(\mu_M)) &= \frac{1}{16m^3c^4} \langle 0 | \sum_i [\sigma \cdot B_M, [\sigma p, \sigma A]](i) | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{8m^3c^4} \langle 0 | \sum_i (A_B \cdot (\nabla \times B_M))(i) | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (84)$$

This means that it can be expressed as a first-order correction to the molecular energy. It is worth noting that this contribution cancels exactly that originating in $\langle 0 | W'_2 | 0 \rangle$ in the diamagnetic component, Eqs. (68) and (69).

It is interesting to compare results in Sec. II C to those of the present section. In the first case, $O^{3T}(B)$ enters in a second-order RSPT expression and the diamagnetic term contains the term $\langle 0 | W'_2 | 0 \rangle$ of Eq. (68), which is the same as that of Eq. (84) with opposite sign. Both operators involved are one-body operators. It has been explicitly shown that this procedure is equivalent to consider operator $O'^{3T}(B)$ in a second-order RSPT expression and to cancel the contribution $\langle 0 | W'_2 | 0 \rangle$ to the diamagnetic term. In $O'^{3T}(B)$, Eq. (79), the different operators involved have the same expressions as those found in previous works. In Eq. (79) the MVEF-FC contribution of Refs. 6 and 4, the field induced spin-orbit term of Refs. 6 and 9, and the two-body field induced spin-

TABLE II. Relativistic corrections $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ [Eqs. (44) and (50)] and $\sigma_M^d(W'_2)$ [Eq. (68)] to the isotropic nuclear magnetic shielding constant in HX and CH_3X . Values in ppm.

| Molecule | Nucleus | Basis set ^a | $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ | | $\sigma_M^d(W'_2)$ | |
|--------------------|---------|------------------------|------------------------------|---------|--------------------|---------|
| | | | RPA | SOPPA | HF | MP2 |
| HBr | Br | I | 729.44 | | -131.25 | |
| | | II | 729.24 | 729.06 | -131.25 | -131.25 |
| | | ^b | 724.24 | | | |
| CH ₃ Br | Br | II | 729.30 | | -131.25 | |
| HI | I | I | 2554.71 | | -465.01 | |
| | | II | 2554.22 | 2553.98 | -465.01 | -465.02 |
| | | ^b | 2558.8 | | | |
| CH ₃ I | I | II | 2554.30 | | -465.01 | |
| HBr | H | I | -0.022 | | ... ^c | |
| | | II | -0.020 | -0.016 | ... ^c | |
| | | ^b | -0.026 | | ... ^c | |
| HI | H | I | -0.024 | | ... ^c | |
| | | II | -0.024 | -0.017 | ... ^c | |
| | | ^b | -0.026 | | ... ^c | |
| CH ₃ Br | C | II | 3.24 | | -0.54 | |
| CH ₃ I | C | II | 3.23 | | -0.54 | |
| CH ₃ Br | H | II | ... ^c | | ... ^c | |
| CH ₃ I | H | II | ... ^c | | ... ^c | |

^aBasis set I: fully uncontracted sp-aug-ccpVTZ basis set of Ref. 21. Basis set II: same basis set but only *s* and *p*-type AOs are fully uncontracted.

^bThe MVEF-FC value of Ref. 4 is rescaled by a factor 4/3; see text for details.

^cAbsolute value smaller than 0.01 ppm.

orbit term of Refs. 6 and 9 are found. However, from the computational point of view, the first way of carrying out the calculations is preferred, since all these contributions (one- and two-body) are readily taken into account in terms of one-body operators.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Among the different relativistic corrections to the nuclear magnetic shielding tensor obtained in Sec. II C, the one combining the *SZ-K* operator of $O^{3T}(B)$ in Eq. (44) together with the FC operator and dubbed $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ in Table I is closely related to the term previously obtained by Fukui *et al.*⁶ and quantitatively analyzed by Visscher *et al.* and dubbed “MVEF-FC” in Ref. 4. The differences between those terms are that operator *SZ-K* in Eq. (44) carries different constant factors and has an anisotropic contribution, while the MVEF-FC term is isotropic. As it was explicitly shown in Sec. II D the addition of contributions originating in $E(O^{1T}(\mu_M), O^{3T}(B))$ and $\langle W'_2 \rangle$ [see Eqs. (68) and (69)] is equivalent to the sum of the MVEF-FC, the “field induced” one-body spin-orbit and the “field induced” two-body spin-orbit contributions of Refs. 6 and 9 (the “field induced” spin-other orbit term is not included). It is important to emphasize here that, within the present approach, the “field induced” two-body spin-orbit contribution is obtained from a calculation involving only one-body operators.

In the present section numerical results are presented. They correspond to the $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ contribution defined in Table I, and to the contribution originated in W'_2 , which will be referred to as $\sigma_M^d(W'_2)$. HX and CH_3X (X=Br,I) were taken as model compounds. Calculations were carried out with the DALTON code¹⁹ for both the heavy and the light nuclei in each compound. $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ values were ob-

tained at the RPA and SOPPA levels for HX, and at the RPA level for CH_3X . $\sigma_M^d(W'_2)$ values were calculated for the HF and MP2 molecular ground state. Geometric structures were taken from Ref. 20. The gauge origin was placed at the nucleus position in each case and therefore Eq. (69) holds. For HX the fully uncontracted sp-aug-ccpVTZ basis set of Ref. 21 was used. It will be referred to hereafter as basis set I. For CH_3X , the same basis set was used, but only the *s* and *p*-type atomic orbitals (AOs) were uncontracted, and it will be referred to as basis set II.

Results are displayed in Table II. For the isotropic nuclear magnetic shielding constant, the $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ contribution is exactly 4/3 times the MVEF-FC one in Ref. 4. The corresponding values are included for comparison. There is excellent agreement between those values and the ones of the present work. In Table II it is seen that for the heavy nuclei X=Br, I the contributions $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ and $\sigma_M^d(W'_2)$ are large and have an opposite sign. It is also interesting to observe that the corresponding values in HX and CH_3X are very similar, i.e., these contributions are only slightly sensitive to the change in chemical environment from HX to CH_3X . The insensitivity of the $\sigma_M^d(W'_2)$ term can be explained taking into account that this term is proportional to the electronic density at the nucleus site, Eq. (69). For the heavy nuclei this density is hardly affected by the change in chemical environment. The observed insensitivity of the $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ term could be understood by the presence of p^2 in the *SZ-K* operator. The kinetic energy of the inner-shell electrons is larger than that of the valence electrons and therefore the main contribution to $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ could be due to the behavior of the inner shell electrons of the heavy atom, which are almost insensitive to the change in chemical environment. However a deeper study needs to be

carried out in order to obtain definite conclusions on the origin of these relativistic effects.²²

The contributions $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ and $\sigma_M^d(W_2')$ to the magnetic shielding constant of the H nuclei displayed in Table II are negligibly small, for both the H directly bonded to the heavy nucleus in HX and for the H nucleus two bonds away in CH₃X. However, for the C nucleus directly bonded to the heavy atom in CH₃X, the overall value of about 2.70 ppm (X=Br,I) is not negligible in comparison to the spin-orbit contribution of about 12–14 ppm (X=Br) and 20–40 ppm (X=I).^{8,23}

SOPPA values of $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ for the heavy and light nuclei carried out with basis set II are also displayed in Table II, as well as the MP2 values of $\sigma_M^d(W_2')$. Comparing these values with the respective RPA and HF ones, it is concluded that correlation effects yield only very small contributions to the calculated $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ and $\sigma_M^d(W_2')$ relativistic corrections to the nuclear magnetic shielding constant in this case.

IV. CONCLUDING REMARKS

Within the approach followed in this work in order to obtain relativistic corrections to the nuclear magnetic shielding tensor, different contributions consisting of first, second, and third order RSPT expressions were found.

On the one hand, contributions originating in the Darwin, mass-velocity and spin-orbit corrections to the ground state wave function are obtained in agreement with previous works.^{23,25} It is interesting to point out that in previous calculations of relativistic corrections to the nuclear magnetic shielding tensor, the Darwin and mass-velocity scalar effects were included within the “unperturbed” molecular Hamiltonian.^{23,25} An alternative approach based on the zeroth order regular approximation (ZORA) was presented by Wolff *et al.*²⁴

On the other hand, in agreement with Ref. 6, further contributions are found when the effect of the small component of the electronic bispinors is included in the corresponding large component in the presence of the magnetic potential. This is the case, for example, of the “field induced” spin-orbit contributions, also discussed previously by Vaara *et al.*,⁹ and of the MVEF-FC term of Fukui *et al.*⁶ which was quantitatively analyzed by Visscher *et al.*⁴ However, additional contributions, not previously considered in the bibliography, are obtained within the present approach. These are the ones indicated as OZ-*K* and PSO-*K* in Table I and contributions W' to the diamagnetic term, Eq. (68). These novel contributions need careful quantitative analysis and work along this line is presently being carried out by our group. It is also interesting to emphasize that within the present approach one and two virtual pair corrections to the unperturbed molecular states were included and the corresponding contributions to the nuclear magnetic shielding tensor were obtained. Explicit calculations of the $\sigma_M^p(\text{FC,SZ-}K)$ and $\sigma_M^d(W_2')$ contributions in HX and CH₃X were carried out. Even though the corresponding contributions to the absolute value of the nuclear magnetic shielding constant of the heavy nucleus are very large, they are almost insensitive to the

change of chemical environment from HX to CH₃X. Electronic correlation effects were shown to be very small for these relativistic corrections in all the cases analyzed in this work.

ACKNOWLEDGMENTS

Grants by CONICET, UBACyT, and SGCyT-UNNE are gratefully acknowledged. J. I. Melo wants to recognize Ricardo Iuzzolino for his help in hardware design done for some of the calculations.

APPENDIX A: TRANSFORMATION OF MAGNETIC INTERACTION MATRIX ELEMENTS FROM POSITIVE ENERGY BISPINOR CONFIGURATIONS TO SPINOR CONFIGURATIONS

For $V = \alpha \cdot \mathbf{A}$ ($e = +1$, in a.u.) a one body-operator, the transformation of matrix elements from bispinor configurations to spinor configurations is readily obtained if such reduction is carried out for the positive-energy bispinors themselves, considering results in Sec. II B Eqs. (21)–(29). The matrix elements of the magnetic interaction operator between positive-energy bispinors are considered in such a way that they are approximated by spinor matrix elements, i.e.,

$$\langle \phi_i^4 | \alpha \cdot \mathbf{A} | \phi_j^4 \rangle \cong \langle \tilde{\phi}_i | O(\alpha \cdot \mathbf{A}) | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (\text{A1})$$

First, the elimination of the small component is carried out. According to Eq. (27),

$$\langle \phi_i^4 | \alpha \cdot \mathbf{A} | \phi_j^4 \rangle = \langle \phi_i^L | c(\sigma \cdot p) R_j^{-1}(\sigma \cdot A) + (\sigma \cdot A) R_j^{-1}(c \sigma \cdot p) | \phi_j^L \rangle. \quad (\text{A2})$$

Secondly, the large component is written in terms of the “normalized” spinors of Eq. (29). Expansion through order c^{-3} yields

$$\langle \phi_i^4 | \alpha \cdot \mathbf{A} | \phi_j^4 \rangle \cong O_{ij}^1 + O_{ij}^3. \quad (\text{A3})$$

The first term is of order c^{-1} ,

$$O_{ij}^1 = \langle \tilde{\phi}_i | O^1 | \tilde{\phi}_j \rangle, \quad (\text{A4})$$

where operator O^1 is defined as

$$O^1 = \frac{1}{2mc} \{ \sigma p, \sigma A \}. \quad (\text{A5})$$

The curly brackets stand for the anticommutator. On the other hand, the third-order contribution is

$$O_{ij}^3 = \langle \tilde{\phi}_i | \frac{1}{2mc} (\sigma p) \left(\frac{V_C - E_i}{2mc^2} \right) (\sigma A) + \frac{1}{2mc} (\sigma A) \times \left(\frac{V_C - E_j}{2mc^2} \right) (\sigma p) - \frac{1}{8m^2 c^2} \{ p^2, O^1 \} | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (\text{A6})$$

Taking into account that O_{ij}^3 is of order c^{-3} , the zeroth order relation,

$$(V_C - E) | \tilde{\phi} \rangle = \frac{-p^2}{2m} | \tilde{\phi} \rangle \quad (\text{A7})$$

can be used to obtain

$$\begin{aligned} (V_C - E)(\sigma p)|\tilde{\phi}\rangle &= (\sigma p)\left(\frac{-p^2}{2m}\right)|\tilde{\phi}\rangle - [(\sigma p), (V_C - E_i)]|\tilde{\phi}\rangle \\ &= \left((\sigma p)\left(\frac{-p^2}{2m}\right) + i\sigma \cdot \nabla V_C\right)|\tilde{\phi}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

Applying Eq. (A8), O_{ij}^3 can be re-expressed as

$$\begin{aligned} O_{ij}^3 &= \frac{-1}{8m^3c^3} \langle \tilde{\phi}_i | \{(\sigma p)p^2, (\sigma A)\} + 2mi[\sigma \cdot \nabla V_C, (\sigma A)] \\ &\quad + \frac{1}{2}\{p^2, \{\sigma p, \sigma A\}\} | \tilde{\phi}_j \rangle \\ &= \frac{-1}{16m^3c^3} \langle \tilde{\phi}_i | \{p^2, \{\sigma p, \sigma A\}\} + [p^2, [\sigma p, \sigma A]] \\ &\quad - 8m\sigma \cdot (\nabla V_C \times A) | \tilde{\phi}_j \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

It is observed that a new operator O^3 is defined in Eq. (A9) from which the third-order matrix elements can be obtained. It is convenient to split O^3 as follows:

$$\begin{aligned} O^3 &= A^{3A} + O^{3B} + O^{3C}, \\ O^{3A} &= -\frac{1}{8m^3c^3} \{p^2, \{\sigma p, \sigma A\}\}, \\ O^{3B} &= -\frac{1}{16m^3c^3} [p^2, [\sigma p, \sigma A]], \\ O^{3C} &= \frac{1}{2m^2c^3} \sigma \cdot (\nabla V_C \times A). \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

Within the Coulomb gauge, results in Eq. (A11) hold,

$$\begin{aligned} \{\sigma p, \sigma A\} &= 2A_p + \sigma B_T, \\ [\sigma p, \sigma A] &= \sigma B_T - 2i\sigma \cdot (A \times p), \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

where B_T stands for the total magnetic field.

Taking Eq. (A11) into account it is seen that O^1 and O^{3A} have singlet and triplet components but O^{3B} and O^{3C} are triplet operators, i.e.,

$$O^1 = O^{1S} + O^{1T}, \quad (\text{A12})$$

$$O^3 = O^{3S} + O^{3T}, \quad (\text{A13})$$

$$O^{1S} = \frac{1}{mc} A_p, \quad (\text{A14})$$

$$O^{1T} = \frac{1}{2mc} \sigma \cdot B_T, \quad (\text{A15})$$

$$O^{3S} = O^{3AS} = \frac{-1}{4m^3c^3} \{p^2, A_p\}, \quad (\text{A16})$$

$$O^{3T} = O^{3AT} + O^{3B} + O^{3C}, \quad (\text{A17})$$

$$O^{3AT} = \frac{-1}{8m^3c^3} \{p^2, \sigma \cdot B_T\}.$$

The superscripts S and T stand for singlet and triplet operators.

The magnetic potential to be considered in order to obtain the nuclear magnetic shielding tensor is

$$\begin{aligned} A &= A_M + A_B, \\ A_B &= \frac{1}{2} B \times r, \\ A_M &= \frac{\mu_M \times r_M}{r_M^3}. \end{aligned} \quad (\text{A18})$$

Explicit expressions can be derived for O^1 and O^3 corresponding to each of these fields. Inserting the corresponding magnetic potentials in Eqs. (A14)–(A15) the first order operators in Eqs. (42) and (43) are obtained straightforwardly. In order to obtain explicit expressions for the third order operators associated to the uniform magnetic field, the commutator in O^{3B} is explicitly evaluated using Eq. (A11),

$$[p^2, [\sigma p, \sigma A_B]] = 2(\sigma \cdot B)p^2 - 2(\sigma \cdot p)(p \cdot B). \quad (\text{A19})$$

Therefore,

$$\begin{aligned} O^{3S}(B) &= -\frac{1}{8m^3c^3} \{B \cdot L, p^2\}, \\ O^{3T}(B) &= -\frac{1}{8m^3c^3} (3(\sigma \cdot B)p^2 - (\sigma \cdot p)(p \cdot B) \\ &\quad - 4m\sigma \cdot \nabla V_C \times A_B). \end{aligned} \quad (\text{A20})$$

The third-order operators associated to the nuclear magnetic field can be expressed as

$$\begin{aligned} O^{3S}(\mu_M) &= -\frac{1}{4m^3c^3} \left\{ \frac{\mu_M \cdot L_M}{r_M^3}, p^2 \right\}, \\ O^{3T}(\mu_M) &= -\frac{1}{8m^3c^3} \left(\frac{3}{2} p^2 (\sigma \cdot B_M) + \frac{1}{2} (\sigma \cdot B_M) p^2 \right. \\ &\quad \left. + i\sigma \cdot [A_M \times p, p^2] - 4m\sigma \cdot \nabla V_C \times A_M \right). \end{aligned} \quad (\text{A21})$$

As a final point, it is interesting to show that operator O^{3B} of Eq. (A10), can be worked out in a different way,

$$\begin{aligned} O^{3B} &= -\frac{1}{16m^3c^3} [p^2, [\sigma p, \sigma A]] \\ &= -\frac{1}{8m^2c^3} [h - V_C, [\sigma p, \sigma A]] \\ &= -\frac{1}{8m^2c^3} [h, [\sigma p, \sigma A]] + \frac{1}{8m^2c^3} [V_C, [\sigma p, \sigma A]], \end{aligned} \quad (\text{A22})$$

where h and V_C stand for the one-body Hamiltonian and potential from which the zeroth order normalized spin-orbitals are obtained. The second term in Eq. (A22) can be expressed as

$$\begin{aligned} \frac{1}{8m^2c^3} [V_C, [\sigma p, \sigma A]] &= -\frac{1}{4m^2c^3} \sigma \cdot (\nabla V_C \times A) \\ &= -\frac{1}{2} O^{3C} \end{aligned} \quad (\text{A23})$$

and included in the field induced spin-orbit term. When the operator defined in the first term,

$$O^{3B}(h) = -\frac{1}{8m^2c^3} [h, [\sigma p, \sigma A]], \quad (\text{A24})$$

is extended to the N -particle state space, it can be expressed as

$$\begin{aligned} O_{3B}(h) &= -\frac{1}{8m^2c^3} \left[\sum_i h(i), \sum_j [\sigma p, \sigma A](j) \right] \\ &= -\frac{1}{8m^2c^3} \left[H^{\text{Sch}} - U, \sum_j [\sigma p, \sigma A](j) \right] \\ &= O^{3B}(H^{\text{Sch}}) - O^{3B}(U), \end{aligned} \quad (\text{A25})$$

where U stands for the Coulomb interaction between electrons in the many-electron Schrödinger equation. Therefore,

$$\begin{aligned} O^3 &= O'^3 + O''^3, \\ O'^3 &= O^{3A} + \frac{1}{2}O^{3C} - O^{3B}(U), \\ O''^3 &= O^{3B}(H) = -\frac{1}{8m^2c^3} \left[H^{\text{Sch}}, \sum_j [\sigma p, \sigma A](j) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A26})$$

APPENDIX B: REDUCTION OF MATRIX ELEMENTS IN EQ. (61) TO SPINOR CONFIGURATIONS

In order to evaluate the corresponding matrix elements in Eq. (61), the set of creation and destruction operators $\{e_\alpha^+, e_\beta; p_\alpha^+, p_\beta\}$ for electrons and positrons is introduced. This set and the reference vacuum state $|\text{vac}\rangle$ is obtained from solutions of the one-body Dirac Hamiltonian h_1^D for the Coulomb field of the (fixed) nuclei in the molecular system. Alternatively, they can be thought of as originating in the Dirac–Hartree–Fock scheme. Following the QED picture, one-body operators are defined introducing normal ordered products of creation and destruction operators,^{16,22}

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\alpha, \beta} \langle e_\alpha | Z | e_\beta \rangle e_\alpha^+ e_\beta + \langle e_\alpha | Z | p_\beta \rangle e_\alpha^+ p_\beta^+ \\ &\quad + \langle p_\alpha | Z | e_\beta \rangle p_\alpha e_\beta - \langle p_\alpha | Z | p_\beta \rangle p_\alpha^+ p_\beta. \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

In Eq. (61) the terms of V that need be considered are those creating an electron–positron pair when acting on $|0_N\rangle$ (and on $|\text{vac}\rangle$ for the second term). As a consequence, the only terms of $X(1)$ to be included are those destroying an electron–positron pair. Therefore, Eq. (61) yields

$$\begin{aligned} E^{\text{diam}}(1) &= -\frac{1}{2mc^2} \sum_{\alpha, \beta} \langle p_\alpha | X | e_\beta \rangle \langle e_\mu | V | p_\nu \rangle \\ &\quad \times (\langle 0_N | p_\alpha e_\beta e_\mu^+ p_\nu^+ | 0_N \rangle \\ &\quad - \langle \text{vac} | p_\alpha e_\beta e_\mu^+ p_\nu^+ | \text{vac} \rangle). \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

Taking into account that

$$\begin{aligned} \langle 0 | p_\alpha e_\beta e_\mu^+ p_\nu^+ | 0 \rangle - \langle \text{vac} | p_\alpha e_\beta e_\mu^+ p_\nu^+ | \text{vac} \rangle \\ = -\langle 0_N | e_\mu^+ e_\beta | 0_N \rangle \delta_{\alpha, \nu}, \end{aligned} \quad (\text{B3})$$

it follows that

$$E^{\text{diam}}(1) = \frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | M | 0_N \rangle, \quad (\text{B4})$$

being $M = VP_p X(1) = V(1 - P_e)X(1)$ where P_p stands for a projector onto “positronic” states and P_e for a projector onto “electronic” states. Operator M in Eq. (B4) is a one-body operator.

The projector onto “electronic” states can be expressed, up to order c^{-2} , as

$$\begin{aligned} P_e &= \sum_e |\phi_e^4\rangle \langle \phi_e^4| \\ &= \begin{bmatrix} \sum_e |\phi_e^L\rangle \langle \phi_e^L| & \sum_e |\phi_e^L\rangle \langle \phi_e^S| \\ \sum_e |\phi_e^S\rangle \langle \phi_e^L| & \sum_e |\phi_e^S\rangle \langle \phi_e^S| \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \left(1 - \frac{p^2}{4m^2c^2}\right) & \frac{\sigma p}{2mc} \\ \frac{\sigma p}{2mc} & \frac{p^2}{4m^2c^2} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

The operator $X(1)$ of Eq. (60) is:

$$\begin{aligned} X(1) &= \frac{1}{2mc} [\sigma p, \sigma A] + (\beta + 2)V \\ &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2mc} [\sigma p, \sigma A] & 3\sigma A \\ \sigma A & \frac{1}{2mc} [\sigma p, \sigma A] \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

Taking into account results from Eqs. (B5) and (B6) the operator M in Eq. (B4) can be split in terms of the following components:

$$\begin{aligned} M_{LL} &= A^2 - (\sigma A) \frac{p^2}{(2mc)^2} (\sigma A) - \frac{1}{(2mc)^2} (\sigma A) (\sigma p) \\ &\quad \times [(\sigma p), (\sigma A)], \\ M_{LS} &= -2(\sigma A) \left(\frac{\sigma p}{2mc} \right) (\sigma A) - A^2 \left(\frac{\sigma p}{2mc} \right), \\ M_{SL} &= -(\sigma A) \left(\frac{\sigma p}{2mc} \right) (\sigma A), \\ M_{SS} &= 2(\sigma A) \left(\frac{\sigma p}{2mc} \right) (\sigma A) - A^2 \left(\frac{\sigma p}{2mc} \right). \end{aligned} \quad (\text{B7})$$

Due to the factor $1/2mc^2$ in $E^{\text{diam}}(1)$, only terms of order up to c^{-2} are retained in Eq. (B7).

Following the arguments in Sec. II B [see Eq. (35)] the expectation value of the one-body operator M for the molecular ground state is

$$\begin{aligned} \langle 0_N | \sum_i M_i | 0_N \rangle &\equiv \langle \tilde{0} | \sum_i O_i(M) | \tilde{0} \rangle, \\ O(M) &= M_{LL} - \frac{1}{8m^2c^2} \{p^2, M_{LL}\} + M_{LS} \frac{\sigma p}{2mc} \\ &\quad + \frac{\sigma p}{2mc} M_{SL} + \frac{\sigma p}{2mc} M_{SS} \frac{\sigma p}{2mc}, \end{aligned} \quad (\text{B8})$$

where it must be recalled that $|0_N\rangle$ stands for the no-pair solution to the Breit Hamiltonian and $|\tilde{0}\rangle$ for the corresponding solution to the Breit–Pauli Hamiltonian. Equation (B8) can be re-expressed to yield Eq. (62),

$$\begin{aligned} E^{\text{diam}}(1) &= \frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | \sum_i M_i | 0_N \rangle \\ &\cong \frac{1}{2mc^2} \langle \tilde{0} | \sum_i O_i(M) | \tilde{0} \rangle \\ &= \frac{1}{2mc^2} \langle \tilde{0} | \sum_i A_i^2 | \tilde{0} \rangle \\ &\quad - \frac{1}{8m^3c^4} \langle \tilde{0} | \sum_i W_i | \tilde{0} \rangle, \quad (\text{B9}) \\ W &= \{\sigma p, \sigma A\}^2 + (\sigma A)p^2(\sigma A) - (\sigma p)A^2(\sigma p) + \{p^2, A^2\} \\ &\quad + \frac{1}{2}[A^2, p^2]. \end{aligned}$$

APPENDIX C: TRANSFORMATION OF MATRIX ELEMENTS BETWEEN BISPINOR CONFIGURATIONS TO SPINOR CONFIGURATIONS IN EQS. (54) AND (72)

The c^{-1} contribution to the operator shown in Eq. (54) can be obtained as follows. The magnetic interaction operator connecting the N particles manifold to the $(N+2)$ -particles manifold contains matrix elements of order c^0 ,

$$P_{N+2}VP_N = \sum_{\mu,\nu} \langle e_\mu | V | p_\nu \rangle e_\mu^+ p_\nu^+. \quad (\text{C1})$$

In order to evaluate Eq. (54) consistently to order c^{-1} , the Coulomb and Breit two-body operators in $H^{(\pm)}$ connecting the $N+2$ particles manifold to the N particles manifold must contain one pair destruction operator and one electron excitation,

$$P_N H^{(\pm)} P_{N+2} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \langle p_\alpha e_\beta | H^{(\pm)} | e_\gamma e_\delta \rangle N(p_\alpha e_\beta^+ e_\delta e_\gamma), \quad (\text{C2})$$

where the symmetry of indices has been employed to eliminate a factor of $\frac{1}{2}$ and to write only one type of term in Eq. (C2). The product of operators shown in Eqs. (C1) and (C2) acting on an N -particle state leads to products of creation and destruction operators which, according to the QED picture must be evaluated as follows:²²

$$N(p_\alpha e_\beta^+ e_\delta e_\gamma) e_\mu^+ p_\nu^+ = N(e_\beta^+ e_\delta e_\gamma e_\mu^+) \delta_{\alpha\nu}, \quad (\text{C3})$$

where the normal ordered product of electronic operators ensures the correct elimination of contributions from the vacuum state.^{16,22} The resulting operator can thus be expressed as

$$P_N H^{(\pm)} P_{N+2} VP_N = \sum_{\mu,\beta,\gamma,\delta} C_{\mu\beta\gamma\delta} e_\mu^+ e_\beta^+ e_\delta e_\gamma, \quad (\text{C4})$$

where

$$\begin{aligned} C_{\mu\beta\gamma\delta} &= - \sum_\alpha \langle e_\mu | V | p_\alpha \rangle \langle p_\alpha e_\beta | H^{(\pm)} | e_\gamma e_\delta \rangle \\ &= - \langle \Psi_{\mu e_\beta} | H^{(\pm)} | e_\gamma e_\delta \rangle, \\ |\Psi_{\mu}\rangle &= P_p V | e_\mu \rangle, \end{aligned} \quad (\text{C5})$$

where P_p stands for the projector onto “positronic” states in the one-particle state space. Following a similar procedure to that carried out in Appendix B in order to transform matrix elements in Eq. (C5) from bispinor configurations to spinor configurations consistently to order c^{-1} , the result in Eq. (55) is obtained.

In order to reduce Eq. (72) from bispinor configurations to spinor configurations consistently to order c^0 , the Breit operator within the $(N+2)$ -particles manifold must be considered. There is only one c^0 contribution. It is the one containing one pair creation and one pair destruction operator, Eq. (C6),

$$P_{N+2} V^B P_{N+2} = \sum_{\mu,\nu} \langle p_\alpha e_\beta | V^B | e_\gamma p_\delta \rangle N(p_\alpha e_\beta^+ p_\delta^+ e_\gamma), \quad (\text{C6})$$

where the symmetry of indices has been employed to eliminate a factor of $\frac{1}{2}$ and to write only one type of term. In Eq. (72) a product of three operators needs to be calculated. The third operator is the magnetic interaction operator connecting the $N+2$ particles manifold to the N particles manifold. This operator is just the adjoint of that in Eq. (C1). The product of creation and destruction operators involved in Eq. (72) is thus

$$p_\lambda e_\sigma N(p_\alpha e_\beta^+ p_\delta^+ e_\gamma) e_\mu^+ p_\nu^+ = N(e_\sigma e_\beta^+ e_\gamma e_\mu^+) \delta_{\lambda\delta} \delta_{\alpha\nu}, \quad (\text{C7})$$

and therefore, the resulting operator within the N particles state space can be expressed as

$$\begin{aligned} P_N V P_{N+2} V^B P_{N+2} VP_N \\ &= \sum_{\beta,\gamma,\mu,\sigma} C'_{\beta\mu\sigma\gamma} e_\beta^+ e_\mu^+ e_\gamma e_\sigma, \\ C'_{\beta\mu\sigma\gamma} &= \sum_{\alpha;\lambda} \langle e_\mu | V | p_\alpha \rangle \langle p_\alpha e_\beta | V^B | e_\gamma p_\lambda \rangle \langle p_\lambda | V | e_\sigma \rangle \\ &= \langle \Psi_{\mu e_\beta} | V^B | e_\gamma \Psi_\sigma \rangle, \end{aligned}$$

$$|\Psi_\mu\rangle = P_p V | e_\mu \rangle,$$

$$|\Psi_\sigma\rangle = P_p V | e_\sigma \rangle, \quad (\text{C8})$$

where P_p stands for the projector onto “positronic” states in the one-particle state space. Following a similar procedure to that carried out in Appendix B in order to reduce matrix elements in Eq. (C8) from bispinor configurations to spinor configurations consistently to order c^0 , the result in Eq. (74) is obtained.

¹G. A. Aucar and J. Oddershede, Int. J. Quantum Chem. **47**, 425 (1993).

²S. Kirpekar, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede, Theor. Chem. Acc. **95**, 35 (1997).

³L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, and J. Oddershede, J. Chem. Phys. **109**, 9677 (1998).

- ⁴L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, J. A. Jensen, and J. Oddershede, *J. Comput. Chem.* **20**, 1262 (1999).
- ⁵Y. Ishikawa, T. Nakajima, M. Hada, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 119 (1998).
- ⁶H. Fukui, T. Baba, and H. Inomata, *J. Chem. Phys.* **105**, 3175 (1996).
- ⁷H. Nakatsuji, H. Takashima, and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 95 (1995).
- ⁸J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, H. Ågren, and J. Jokisaari, *J. Chem. Phys.* **109**, 1212 (1998).
- ⁹J. Vaara, K. Ruud, and O. Vahtras, *J. Chem. Phys.* **111**, 2900 (1999).
- ¹⁰J. Vaara, O. L. Malkina, H. Stoll, V. G. Malkin, and M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* **114**, 61 (2001).
- ¹¹G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher, and H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **110**, 13 (1999).
- ¹²R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics* (Chapman and Hall, London, 1973).
- ¹³C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons and Atoms* (Wiley, New York, 1997).
- ¹⁴H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms* (Plenum, New York, 1977).
- ¹⁵K. G. Dyall, Lecture notes: "Introduction to Relativistic Quantum Chemistry," II Instituto de Física Molecular del MERCOSUR, Universidad Nacional del Nordeste, Corrientes Argentina, February 2000.
- ¹⁶J. D. Bjorken and S. D. Drell, *Relativistic Quantum Mechanics*, in *International Series in Pure and Applied Physics*, edited by L. E. Schiff (McGraw-Hill, New York, 1964).
- ¹⁷R. Mc. Weeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Academic, London, 1996).
- ¹⁸I. Ando and G. A. Webb, *Theory of NMR Parameters* (Academic, London, 1983).
- ¹⁹DALTON, a Molecular Electronic Structure Program, Release 1.2 (2001), written by T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen *et al.*
- ²⁰*Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Scientific Editor, L. E. Sutton (The Chemical Society, London, 1958); *ibid.*, Supplement, 1965.
- ²¹L. Visscher and K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **104**, 9040 (1996); L. Visscher, J. Stysinski, and W. C. Nieuwpoort, *ibid.* **105**, 1987 (1996).
- ²²F. Mand and G. Shaw, in *Quantum Field Theory* (Wiley, Great Britain, 1984).
- ²³S. K. Wolff and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **109**, 895 (1998).
- ²⁴S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **110**, 7689 (1999).
- ²⁵H. Nakatsuji, M. Hada, H. Kaneko, and C. C. Ballard, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 195 (1996).

5.7 Artículo 7: Chem. Phys. Lett. 367, 265 (2003)



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Chemical Physics Letters xxx (2002) xxx–xxx

CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS

www.elsevier.com/locate/cplett

Relativistic mass-corrections to the heavy atom nuclear magnetic shieldings. Analysis of contributions in terms of localized orbitals

Sergio S. Gómez, Rodolfo H. Romero *, Gustavo A. Aucar

*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste Avenida Libertad 5500,
W 3404 AAS Corrientes, Argentina*

Received 28 September 2002; in final form 28 September 2002

Abstract

The relativistic mass correction contributions to the nuclear magnetic shielding $\sigma^{\text{MC}}(\text{X})$ within the polarization propagator approach both at the pure zeroth-order (PZOA) and at the random phase approximation (RPA) were calculated for the heavy atoms X of a series of hydrides XH_n ($n = 1-3$). Inclusion of $\sigma^{\text{MC}}(\text{X})$ brings the nonrelativistic nuclear magnetic shieldings to agreement with fully relativistic four-component calculations, as noted previously for the hydrogen halides. The analysis in terms of contributions from localized orbitals shows that this contribution has an inner core origin, while it remains unaffected by excitations involving bonding orbitals and lone pairs. For all the compounds studied, $\sigma_{\text{PZOA}}^{\text{MC}}(\text{X})$ differs from $\sigma_{\text{RPA}}^{\text{MC}}(\text{X})$ in less than 5%, although at a much lower computational cost.

© 2002 Published by Elsevier Science B.V.

1. Introduction

The strong influence of relativity on the electronic density distribution in molecules containing heavy atoms is, nowadays, a well established effect [1]. It becomes more notorious for properties depending on the electronic density near the nucleus like the nuclear magnetic resonance (NMR) parameters, namely the nuclear magnetic shielding σ and the indirect nuclear spin–spin coupling J [2–4].

However, their evaluation by fully relativistic four-component methods is, for the time being, computationally prohibitive except for few-atoms benchmark calculations.

A number of less computationally demanding approaches have been used in the last few years [5–10]. While it is quite clear that relativistic corrections to the nuclear magnetic shielding of light nuclei are mainly due to spin–orbit effects induced by the heavy atoms [4,8,9], this is not the origin of the main relativistic correction to σ at the heavy atom X itself. The mass-correction (MC) or *mass velocity external field* term, first derived in [5], has been shown to successfully account for most of the relativistic corrections to $\sigma(\text{X})$ in both the hydrogen and methyl halides [4,6,10].

* Corresponding author. Fax: +54-3783-473930.

E-mail addresses: ssgomez@exa.unne.edu.ar (S.S. Gómez), rromero@exa.unne.edu.ar (R.H. Romero), gaa@rec.unne.edu.ar (G.A. Aucar).

44 Recently, we reported fully relativistic (R) and
45 nonrelativistic (NR) calculations of the J and σ
46 parameters for the hydrides of the groups 15 and
47 16 [11]. Our results, performed within the random
48 phase approximation (RPA) of the relativistic
49 (nonrelativistic) polarization propagator approach
50 [12] with Dirac–Fock (Hartree–Fock) wave func-
51 tions [13], together with those from [4], show a
52 power-law dependence $|\sigma_{\text{R}}(\text{X}) - \sigma_{\text{NR}}(\text{X})| \sim Z^n$ of
53 the relativistic correction to the nuclear shielding
54 on the nuclear charge Z with $n \simeq 3$ at the heavy
55 atom X. This is similar to the findings of [6], but
56 for a series of molecules with a very different va-
57 lence structure. Then it is of interest to confirm
58 whether this behavior is related with a relativistic
59 contraction of the most inner core molecular or-
60 bitals or it depends on a different effect.

61 A fruitful technique first applied by Contreras
62 and co-workers [14] in the analysis of semiempir-
63 ical calculations of indirect nuclear spin–spin
64 couplings is the contributions from localized or-
65 bitals within the polarization propagator approach
66 (CLOPPA) method. This scheme was recently in-
67 cluded in a local version of the Dalton code [15]
68 for the analysis of those couplings at RPA level of
69 approach [16]. The CLOPPA scheme afford the
70 analysis of coupling constants in terms of localized
71 MOs which satisfy a given criterium to be con-
72 sidered localized. The explicit expressions for the
73 polarization propagators are rewritten consistently
74 in terms of localized MOs. We implemented those
75 expressions in another ab initio version of the
76 CLOPPA method in a code named MAGIC [17].

77 The purpose of this Letter is twofold. Firstly, to
78 show that the pure zeroth-order approximation
79 (PZOA) of the polarization propagator method
80 provides a good estimate of the relativistic mass
81 correction $\sigma^{\text{MC}}(\text{X})$; and secondly, to assess the
82 importance of the bonding and nonbonding (i.e.,
83 valence), and core molecular orbitals for the
84 $\sigma^{\text{MC}}(\text{X})$ mechanism. Therefore, in this Letter we
85 compare results of second-order perturbative cal-
86 culations of the σ^{MC} contribution to the nuclear
87 magnetic shieldings within both the PZOA and
88 RPA approximations. In both cases, an analysis in
89 terms of contributions from localized orbitals is
90 carried out. We found that, within each approxi-
91 mation, the most inner spherically symmetrical

molecular orbitals accounts for nearly 89–99% of
the total σ^{MC} .

2. Theory

Fukui et al. [5], starting from a two-component
positive energy Hamiltonian, derived relativistic
corrections up to $\text{O}(c^{-2})$ which are gauge invari-
ant. One of them is the mass velocity external field
 $H^{\text{MVEF}}(\mathbf{B}) = \sum_i V_i^{\text{MVEF}} B_i$, which is proportional to
the external magnetic field \mathbf{B} . Using this term to-
gether with the nuclear spin-dependent *Fermi*
contact interaction $H^{\text{FC}}(\mathbf{I}_{\text{N}}) = \sum_j V_j^{\text{FC}} I_{\text{N}j}$ within
second-order perturbation theory, a new contri-
bution to the relativistic correction to the nuclear
magnetic shielding up to order c^{-2} is obtained. The
isotropic part of the relativistic correction due to
this two operators can be expressed as the propa-
gator [18]

$$\sigma^{\text{MC}}(\text{N}) = \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \langle V_l^{\text{MVEF}}; V_m^{\text{FC}}(\text{N}) \rangle \rangle, \quad (1)$$

where

$$V_l^{\text{MVEF}} = -\frac{1}{8c^2} s_l \nabla^2, \quad (2)$$

$$V_m^{\text{FC}}(\text{N}) = \frac{16\pi}{3} \delta(\mathbf{r}_{\text{N}}) s_m, \quad (3)$$

where s is the spin of the electron and \mathbf{r}_{N} is the
position of the nucleus N. Within the RPA ap-
proximation, Eq. (1) can be written in matrix form
as

$$\sigma^{\text{MC}}(\text{N}) = \Omega \tilde{\mathbf{b}}^{\text{MVEF}} \mathbf{P} \mathbf{b}^{\text{FC}}, \quad (4)$$

where Ω contains the product of constants in Eqs.
(2) and (3), $\tilde{\mathbf{b}}^{\text{MVEF}}$ is the row matrix of the matrix
elements $\langle i | V_l^{\text{MVEF}} | a \rangle$ and \mathbf{b}^{FC} is the column of the
matrix elements $\langle j | V_m^{\text{FC}} | b \rangle$. The (triplet) principal
polarization propagator \mathbf{P} can be written, within
the RPA approximation, as

$$\mathbf{P}_{ia,jb}^{\text{RPA}} = (\mathbf{A} - \mathbf{B})_{ia,jb}^{-1}, \quad (5)$$

where \mathbf{A} and \mathbf{B} are the matrices defined by

$$\mathbf{A}_{ia,jb} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} - \langle a j | i b \rangle, \quad (6)$$

$$\mathbf{B}_{ia,jb} = \langle a b | j i \rangle. \quad (7)$$

128 The indices $i, j(a, b)$ stand for occupied (virtual)
129 molecular orbitals, ε_i and ε_a are the corresponding
130 orbitals energies. Complete neglect of two-electron
131 integrals gives the PZOA of the propagator

$$P_{ia,jb}^{\text{PZOA}} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i)^{-1} \delta_{ab} \delta_{ij}. \quad (8)$$

133 The set of subscripts (ia, jb) describing a pair of
134 excitations defines an *interaction pathway* [14,16].
135 In this work we considered the decomposition of
136 σ^{MC} as a sum of interactions pathway contributions

$$\sigma^{\text{MC}} = \sum_{ij}^{\text{occ}} \sigma_{ij}^{\text{MC}}, \quad (9)$$

$$\sigma_{ij}^{\text{MC}} = \Omega \sum_{ab}^{\text{virt}} \tilde{b}_{ia}^{\text{MVEF}} P_{ia,jb} b_{jb}^{\text{FC}}. \quad (10)$$

139 In order to gain some insight on the origin of these
140 contributions, a localization procedure was ap-
141 plied on the valence orbitals, while keeping those
142 from the core as the canonical ones [19]. This im-
143 plies to make a unitary transformation on both the
144 propagator and the matrix elements b which leaves
145 σ^{MC} unchanged. The use of localized orbitals al-
146 lows an interpretation of the interaction pathways
147 as arising from chemical functions such as *bonding*
148 orbitals and *lone pairs*. This is closely analog to its
149 use in semiempirical calculations [14] and ab initio
150 calculations [16]. Nevertheless, we also tried a
151 different definition of the pathways by applying the
152 localization procedure only to all occupied mo-
153 lecular orbitals. We found that the requirement of
154 orthogonality between the orbitals during the
155 transformation gives a greater number of contri-
156 butions. The description in terms of contributions
157 from canonical orbitals (i.e., when no localization
158 transformation is applied) gives the minimal
159 number of contributions, but no meaning can be
160 attributed as due to a given molecular fragment.
161 Consequently, hereafter we shall base our analysis
162 in terms of core (canonical) and bonding and lone
163 pairs (valence) orbitals.

164 3. Results

165 All the calculations were performed with the
166 MAGIC program with Hartree–Fock wave func-

tions and at the RPA and PZOA approximations of 167
the polarization propagator. The same experimen- 168
tal geometries of [11] were used in all the molecules 169
with uncontracted sadlej basis set, except for the 170
AsH₃ compound where a Faegri basis set was used. 171

Table 1 shows the calculations of $\sigma^{\text{MC}}(\text{X})$ for 172
the XH (X = F, Cl, Br), XH₂ (X = O, S, Se) and 173
XH₃ (X = N, P, As) compounds within both 174
PZOA and RPA (values given within parenthesis) 175
aproximations. 176

Localized orbitals were classified as bonding (b) 177
and lone pairs (lp). Core orbitals can be recognized 178
as nearly atomic s, p and d orbitals. As a conse- 179
quence of the Fermi contact mechanism, only the 180
core *ns* orbitals contribute to σ^{MC} . In Table 1 they 181
are named as 1s, 2s and 3s and their diagonal 182
contributions σ_{ns-ns} are shown to be the main ori- 183
gin of the effect. Bonding σ_{b-b} and lone pair σ_{lp-lp} 184
contributions also turn out to be diagonal. In all 185
cases off-diagonal terms gives very small contri- 186
butions, i.e., less than 0.1 ppm. 187

The column σ^{MC} in Table 1 represents the total 188
value of the MC correction, and $\sigma^{\text{R}} - \sigma^{\text{NR}}$ is the 189
difference between full relativistic calculation and 190
its nonrelativistic countepart taken from [11]. 191

Comparison between PZOA and RPA calcula- 192
tions shows a difference of roughly 5%. Fully rela- 193
tivistic correction $\sigma^{\text{R}} - \sigma^{\text{NR}}$ differs from $\sigma_{\text{RPA}}^{\text{MC}}$ in 194
about 10%, and from $\sigma_{\text{PS}}^{\text{MC}}$ in about 15% in agree- 195
ment with results from [4]. 196

Analysis of contributions from localized molec- 197
ular orbitals, shows that bonding and nonbonding 198
(valence) contributions are less than 3% for the 199
third and fourth row hydrides, while the remaining 200
97% (actually, more than 99% for the fourth row 201
hydrides) is distributed between the internal core 202
orbitals. Even in the fourth row hydrides (BrH, 203
SeH₂ and AsH₃) the 1s inner orbital gives the 204
largest contribution amounting nearly 78% of the 205
total value though its contribution is larger for that 206
hydrides containing second and third row heavy 207
elements. Actually Fig. 1 shows that this contri- 208
bution follows a power-law dependence on the 209
nuclear charge Z with an exponent of 3.0; the con- 210
tributions from the other *ns* molecular orbitals 211
gives a dependence of the total value as $Z^{3.2}$. There 212
are two upper points which correspond to PZOA 213
values for IH and TeH₂. 214

Table 1

Relativistic mass correction to the isotropic nuclear magnetic shielding $\sigma_{\text{iso}}(\text{X})$ in terms of contributions from localized orbitals calculated within the pure zeroth-order (PZOA) and the random phase (RPA) approximations (given within parenthesis)

| Molecule | 1s–1s | 2s–2s | 3s–3s | b–b | lp–lp | σ^{MC} | $\sigma^{\text{R}}-\sigma^{\text{NR}}$ [11] |
|-------------------|----------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|----------------------|---|
| HF | 6.703 (7.222) | – | – | 0.163 (0.252) | 0.269 (0.363) | 7.560 (8.347) | 9.00 |
| HCl | 46.147 (47.818) | 8.357 (8.875) | – | 0.196 (0.277) | 0.433 (0.557) | 55.852 (58.677) | 63.10 |
| HBr | 397.943 (404.358) | 85.822 (87.842) | 24.624 (25.779) | 0.488 (0.673) | 1.222 (1.524) | 512.170 (524.290) | 590.40 |
| H ₂ O | 4.685 (5.102) | – | – | 0.108 (0.167) | 0.195 (0.276) | 5.220 (5.841) | –2.642 |
| H ₂ S | 38.574 (40.072) | 6.832 (7.299) | – | 0.139 (0.187) | 0.390 (0.519) | 46.368 (48.873) | 50.437 |
| H ₂ Se | 365.321 (371.401) | 78.557 (80.480) | 22.237 (23.349) | 0.384 (0.506) | 1.248 (1.600) | 469.108 (480.590) | 516.534 |
| NH ₃ | 3.119 (3.445) | – | – | <0.1 (0.101) | 0.128 (0.197) | 3.417 (3.876) | –0.589 |
| PH ₃ | 32.407 (33.758) | 5.584 (6.009) | – | <0.1 (0.131) | 0.410 (0.557) | 38.648 (40.842) | 33.983 |
| AsH ₃ | 347.578 (353.492) | 74.072 (75.952) | 20.629 (21.731) | 0.326 (0.429) | 1.526 (1.976) | 444.619 (455.665) | 403.560 |

All values are given in ppm. Columns 1s, 2s and 3s refers to spherically symmetric core orbitals; and b and lp stand for bonds and lone pairs localized orbitals; σ^{MC} is the sum over all pathways, and $\sigma^{\text{R}}-\sigma^{\text{NR}}$ is the relativistic correction calculated as the difference between Relativistic and nonrelativistic calculations taken from [11].

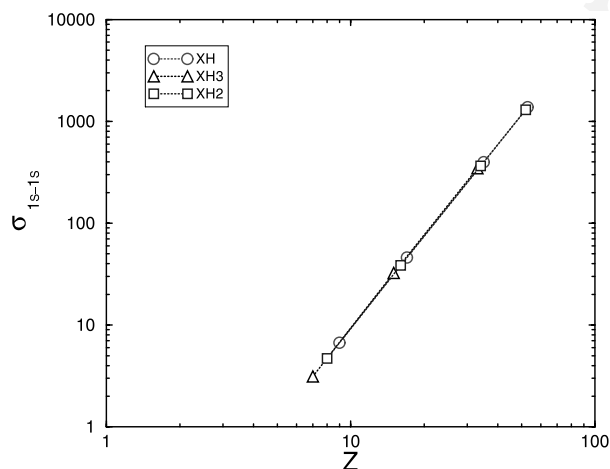


Fig. 1. Contribution of the 1s–1s interaction pathway to the relativistic mass correction for the heavy atom nuclear magnetic shielding $\sigma_{1s-1s}^{\text{MC}}$ calculated within the PZOA approximation as a function of the nuclear charge Z .

215 4. Concluding remarks

216 In conclusion, we performed calculations of the
217 second-order relativistic correction to the nuclear

magnetic shieldings σ^{MC} for a number of mole- 218
219 cules. The poorer approximation σ^{PZOA} turns out
220 to give good estimates (within 5%) of σ^{RPA} , which
221 in due course provides most of the fully relativistic
222 values (within 10%). Given that the difference be-
223 tween RPA and PZOA approximation is related
224 with bielectronic integrals, our results shows also
225 that the MC contribution to σ^{RPA} is not dependent
226 on that integrals. This fact reinforce the conclusion
227 that the MC is mainly a core effect.

228 As already noted in fully relativistic calculations
229 [11], the total value follows a power-law depen-
230 dence $\sim Z^{3.2}$. Analysis in terms of localized orbitals
231 shows that σ^{MC} is mainly due to excitation of the
232 inner core orbitals. Contributions from bonding
233 and lone pairs are far less significant.

References

- [1] S. Wilson, I.P. Grant, B.L. Gyorffy (Eds.), The Effects of 235
the Relativity in Atoms Molecules and the Solid State, 236
Plenum, New York, 1991, see also the bibliographical data 237
base RTAM at the web page <http://www.csc.fi/rtam/>. 238

234

- 239 [2] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud, Chem. Rev. 99 (1999) 293. 258
240
241 [3] P. Pyykkö, L. Wiesenfeld, Mol. Phys. 43 (1981) 557. 260
242 [4] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H.J.Aa. Jensen, J. 261
243 Oddershede, J. Comp. Chem. 20 (1999) 1262. 262
244 [5] H. Fukui, T. Baba, H. Inomata, J. Chem. Phys. 105 (1996) 263
245 3175; 264
246 J. Chem. Phys. 106 (1997) 2987. 265
247 [6] H. Fukui, T. Baba, J. Chem. Phys. 108 (1998) 3854. 266
248 [7] J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, H. Ågren, J. Jokisaari, J. 267
249 Chem. Phys. 109 (1998) 1212. 268
250 [8] J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, J. Chem. Phys. 111 (1999) 269
251 2900. 270
252 [9] J. Vaara, O.L. Malkina, H. Stoll, V.G. Malkin, M. Kaupp, 271
253 J. Chem. Phys. 114 (2001) 61. 272
254 [10] J. Melo, M.C. Ruíz de Azúa, C.G. Giribet, G.A. Aucar, 273
255 R.H. Romero, J. Chem. Phys., submitted. 274
256 [11] S.S. Gomez, R.H. Romero, G.A. Aucar, J. Chem. Phys., in 275
257 press. 276
- [12] G.A. Aucar, J. Oddershede, Int. J. Quantum Chem. 47 258
(1993) 425. 259
[13] T. Saue et al., Dirac, A Relativistic ab initio Electronic 260
Structure Program, Release 3.2, 2000. Available from 261
<http://dirac.chem.sdu.dk>. 262
[14] A.C. Diz, C.G. Giribet, M.C. Ruiz de Azúa, R.H. 263
Contreras, Int. J. Quantum Chem. 37 (1990) 663. 264
[15] T. Helgaker et al., A Molecular Electronica Structure 265
Program, Release 1.2, 2001. Available from [http://](http://www.kjemi.uio.no/software/dalton) 266
www.kjemi.uio.no/software/dalton. 267
[16] S.S. Gomez, P.F. Provasi, G.A. Aucar, S.P.A. Sauer, to be 268
published. 269
[17] S.S. Gómez and R.H. Romero, MAGIC is a C-language 270
Molecular Ab-initio General-purpose Iterative Code, Uni- 271
versidad Nacional del Nordeste, Corrientes, Argentina. 272
[18] P. Jørgensen, J. Simons, Second Quantization-based Meth- 273
ods in Quantum Chemistry, Academic Press, New York, 274
1981. 275
[19] J.M. Foster, S.F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32 (1961) 300. 276

Capítulo 6

Discussion

En este Capítulo se resumen y discuten los resultados más importantes contenidos en el capítulo previo, los detalles están contenidos en los trabajos publicados. La discusión está organizada en dos secciones. En la primera, incluimos el trabajo tanto formal como computacional acerca de efectos relativistas sobre diferentes magnitudes de interés en la física molecular, tales como las reglas de suma dipolar y generalizada y los parámetros de la resonancia magnética nuclear calculados tanto mediante métodos perturbativos como de cuatro componentes. En la segunda sección discutimos los resultados (formales) relacionados con efectos de QED.

6.1 Efectos relativistas

Correcciones relativistas a las reglas de suma

Las cantidades conocidas como las *intensidades generalizadas del oscilador* $f_n(\mathbf{q})$ fueron introducidas por Bethe [10]. Las mismas tienen importantes aplicaciones en colisiones inelásticas y fotoeléctricas entre partículas cargadas y átomos [49]. Para un átomo de carga Z que efectúa una transición desde un estado inicial $|0\rangle$ de energía E_0 a un estado final $|n\rangle$ de energía E_n , la intensidad generalizada del oscilador $f_n(\mathbf{q})$ está definida como

$$f_n(\mathbf{q}) = \left| \langle n | \sum_{j=1}^Z e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} | 0 \rangle \right|^2 (E_n - E_0), \quad (6.1)$$

donde \mathbf{q} es el impulso transferido al átomo. En el límite de longitudes de onda de los cuantos transferidos mucho mayores que el tamaño del átomo, $f_n(\mathbf{q})$ se reduce a la habitual *intensidad dipolar del oscilador*

$$f_n = \left| \langle n | \sum_{j=1}^Z \mathbf{r}_j | 0 \rangle \right|^2 (E_n - E_0), \quad (6.2)$$

que satisface la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn [11]

$$S_1 = \sum_n f_n = \frac{3\hbar^2 Z}{2m}. \quad (6.3)$$

Aquí, el índice de suma recorre el espectro completo, tanto discreto como continuo. Las $f_n(\mathbf{q})$ también satisfacen una regla de suma similar, conocida como la regla de suma de Bethe [11]

$$S_1(\mathbf{q}) = \sum_n f_n(\mathbf{q}) = \frac{Z\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (6.4)$$

El subíndice 1 en las Ecs. (6.3) y (6.4) indica la existencia de otras reglas de suma del tipo

$$S_k = \sum_n \left| \langle n | \sum_{j=1}^Z \mathbf{r}_j | 0 \rangle \right|^2 (E_n - E_0)^k, \quad (6.5)$$

$$S_k(\mathbf{q}) = \sum_n \left| \langle n | \sum_{j=1}^Z e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} | 0 \rangle \right|^2 (E_n - E_0)^k. \quad (6.6)$$

Todas estas sumas pueden ser calculadas con funciones de onda y energías obtenidas a partir de Hamiltonianos relativistas y no relativistas. En sistemas monoeléctricos, varias de ellas han sido calculadas analíticamente en términos de valores medios de diferentes operadores [22, 11, 21]. Valores S_k^{NR} no relativistas han sido útiles para la construcción de procedimientos variacionales-perturbativos que involucran conjuntos de bases discretos [22].

Sin embargo, en Química Cuántica, las reglas de suma han hallado probablemente su aplicación más importante en la verificación de la calidad de conjuntos de bases discretos en cálculos atómicos y moleculares [46, 31] mediante la contrastación de sus valores analíticos con sus aproximaciones obtenidas numéricamente usando un desarrollo en una base. La cuestión de la completitud de una base es un tema central en cálculos *ab initio*. Por lo tanto, es importante tener correcciones relativistas exactas o aproximadas de las sumas no relativistas. Los corrimientos de niveles, así como la aparición de estados de energía negativa modifican fuertemente los valores relativistas. Por ejemplo, el valor no relativista $S_1^{NR} = 3\hbar^2 Z/2m$ cambia a $S_1^R = 0$.

Varios autores han abordado la cuestión de las correcciones relativistas a las reglas de suma de las intensidades dipolar y generalizada del oscilador [65, 30, 41, 64, 19]. Sin embargo, todos estos cálculos consideran sistemas monoeléctricos y su generalización a sistemas polielectricos no resulta obvia en absoluto. También fue aplicado un formalismo basado en el método de segunda cuantización dentro de la aproximación *no-pair* para obtener una extensión relativista de la regla de suma de Bethe para sistemas polielectricos [6]. En el Artículo 1, [93], usamos dicho formalismo para calcular correcciones relativistas a las reglas de suma $S_1(\mathbf{q})$ y $S_2(\mathbf{q})$. Usando el producto normalmente ordenado de operadores y la eliminación de la componente pequeña, cualquier suma $S_k(\mathbf{q})$ para un k arbitrario, fue escrita como

$$\frac{\hbar^2}{2m} S_k(\mathbf{q}) = S_k^{LL}(\mathbf{q}) + S_k^{LS}(\mathbf{q}) + S_k^{SL}(\mathbf{q}) + S_k^{SS}(\mathbf{q}), \quad (6.7)$$

donde

$$S_k^{XY}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha, m} (\varepsilon_m - \varepsilon_\alpha)^k \left| \langle \alpha^X | \mathcal{A}^\dagger | m^X \rangle \right|^2, \quad \mathcal{A} = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (X, Y = L, S). \quad (6.8)$$

Aquí ε_m y ε_α representan energías monoeléctricas de orbitales virtuales y ocupados, respectivamente, y los elementos de matriz se calculan también entre estados monoeléctricos de Dirac-Fock. El cálculo explícito de los términos de la Ec. (6.7) demuestra que, al orden $(v/c)^2$, $S_1^{SS}(\mathbf{q})$ no contribuye; los otros términos dan una corrección

$$\begin{aligned} \Delta S_1(\mathbf{q}) &= S_1^R(\mathbf{q}) - S_1^{NR}(\mathbf{q}) \\ &= \sum_{\alpha, m} \langle \alpha | \mathcal{A}^\dagger | m \rangle \langle m | \mathcal{A} H_{mv} | \alpha \rangle - \langle \alpha | \mathcal{A}^\dagger H_{mv} | m \rangle \langle m | \mathcal{A} | \alpha \rangle \\ &\quad - \frac{\langle m | \mathcal{A} | \alpha \rangle}{8m^3c^2} \langle \alpha | \mathcal{A} (\hbar^2 q^2 - 2\hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) (p^2 - \hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} \times \mathbf{p}) | m \rangle + c. \end{aligned} \quad (6.9)$$

A los efectos de comparar nuestros resultados con otros previos, calculamos la corrección relativista a la regla de suma dipolar en un sistema monoeléctrico, es decir, con un único estado ocupado α . El resultado obtenido en el Artículo 1 fue $S_1^R = S_1^{NR}$, es decir, $\Delta S_1 = 0$. Fue demostrado que este resultado es incompleto debido a la falta de normalización de las componentes grandes [20]; esto fue corregido en el Artículo 2 [94] y la inclusión de la normalización lleva a la coincidencia con trabajos previos [65, 19].

Como otro ejemplo de aplicación de nuestro formalismo, también calculamos la corrección relativista a $S_2(\mathbf{q})$ [93]. La expresión general es más bien complicada y se expresa en términos de varios conmutadores entre $k(p) = (2mc)^{-1}(1 - p^2/4m^2c^2)$ y uno de los operadores $\Omega = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})r(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})$ o \mathcal{A} . Nuevamente, restringiendo nuestras expresiones a la regla de suma dipolar S_2 para un sistema monoeléctrico, y evaluando explícitamente los conmutadores obtenemos

$$\Delta S_2 = -\frac{\hbar^2}{2m^4c^2} \langle \alpha | p^4 | \alpha \rangle. \quad (6.10)$$

Este resultado no puede compararse directamente al valor completamente relativista $S_2^R = 3c^2$, que diverge en el límite no relativista, dado que en nuestro formalismo usamos la aproximación *no-pair* para excluir todos los estados de energía negativa, y así obtener un límite no relativista adecuado $\Delta S_2 \rightarrow 0$ cuando c tiende a infinito. Por lo tanto, el método demostró ser de aplicación general para obtener resultados válidos en el régimen semirelativista.

Cálculos de cuatro componentes y correcciones relativistas a los parámetros de la RMN

Los efectos relativistas sobre muchas propiedades químicas son actualmente bien conocidos [89]. En particular, la teoría relativista de los parámetros de los parámetros de la RMN tiene alrededor de veinte años [85, 88]. Las primeras formulaciones de cuatro componentes usaban un método Hückel extendido parametrizado de forma relativista [86].

Sin embargo, dado que sólo muy recientemente se dispuso de métodos ab initio de cuatro componentes, otros métodos perturbativos más baratos fueron usados para estudiar estos efectos. Se demostró que la inclusión de la interacción espín-órbita es importante para describir los efectos relativistas sobre los apantallamientos magnéticos nucleares. “El efecto relativista más conspicuo y mejor conocido es el *corrimiento de átomo pesado*” [89], inducido por un átomo pesado sobre átomos livianos vecinos. Este efecto fue interpretado originalmente en términos de una transmisión espín-órbita del acoplamiento entre el mecanismo de contacto de Fermi y la interacción Zeeman-Órbita. Por lo tanto, estas correcciones espín-órbita $\Delta\sigma^{SO}$ se describen mediante teoría de perturbaciones de tercer orden [79, 106, 107]. Este es el caso de $\Delta\sigma^{SO}(H)$ en los haluros de hidrógeno, que varía desde 0.17 ppm en HF hasta 15.61 ppm en HI [36]. El último valor puede compararse con $\sigma^{NR}(H) = 31.74$ ppm, es decir, la corrección espín-órbita representa aproximadamente la mitad del valor no relativista. Sin embargo, este no es el caso de las correcciones espín-órbita a los apantallamientos de los átomos pesados. La Tabla I muestra que la inclusión de $\Delta\sigma^{SO}$ no es suficiente para dar cuenta de las diferencias entre los cálculos relativistas y no relativistas [111].

TABLE I. Constantes de apantallamiento magnético nuclear no relativista, corrección espín-órbita y relativista de los halógenos en los haluros de hidrógeno. Tomados de la Ref. [111].

| HX | $\sigma^{NR}(X)$ | $\Delta\sigma^{SO}(X)$ | $\sigma^R(X)$ |
|-----|------------------|------------------------|---------------|
| HF | 414.3 | 0.3 | 423.3 |
| HCl | 957.0 | 2.6 | 1020.1 |
| HBr | 2634.2 | 33.2 | 3224.6 |
| HI | 4541.4 | 141.7 | 6768.4 |

Fukui *et al.* dedujeron un esquema invariante de gauge hasta orden c^{-4} incluyendo el campo magnético externo en el Hamiltoniano de Breit-Pauli [36]. Como consecuencia, surgen varios términos nuevos; uno de ellos es el denominado término *mass velocity-external field* o término *mass correction* $H^{MC}(\mathbf{B}) = p^2/8m^3c^2\mathbf{s} \cdot \mathbf{B}$. Este término depende linealmente del campo externo \mathbf{B} y puede usarse con el Hamiltoniano de contacto de Fermi en teoría de perturbaciones de segundo orden para obtener una corrección relativista, σ^{MC} , al apantallamiento magnético nuclear. Los primeros cálculos de σ^{MC} fueron efectuados por *et al.* [111] para los haluros de hidrógeno.

La deducción de Fukui parte desde un Hamiltoniano de dos componentes al cual se le aplica la prescripción de acoplamiento mínimo y se basa en la aproximación [36]

$$[\boldsymbol{\pi}^2 + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \times \boldsymbol{\pi}]^2 \simeq 2e\hbar(\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{\pi}^2. \quad (6.11)$$

Se puede elegir un punto de partida diferente; uno puede empezar a partir de una formulación completamente relativista que incluye el campo externo –haciendo uso de la prescripción de acoplamiento mínimo– y luego de aplicar teoría de perturbaciones de segundo orden para el cálculo de correcciones a la energía, se obtienen expresiones aproximadas en términos de espinores de dos componentes. Esta es, en resumen, la formulación seguida en el Artículo 6 [73] (Sección 5.6).

Las contribuciones originales de esta tesis al estudio de los efectos relativistas sobre los parámetros de la RMN se pueden resumir en los siguiente:

- Desarrollo (en colaboración) de un formalismo para el cálculo de las correcciones relativistas a los apantallamientos magnéticos nucleares partiendo de una formulación de cuatro componentes más general que los anteriores [73].
- Cálculo de uno de los términos que surgen del formalismo desarrollado: el término “mass correction” en hidruros que contienen átomos de los grupos 15, 16 and 17 [43].
- Cálculo de los acoplamientos entre espines nucleares y apantallamientos magnéticos nucleares en hidruros de los grupos 15 y 16 usando un método de cuatro componentes [42].

A continuación se discuten estos tópicos en algún detalle mencionando los principales logros alcanzados y cómo están relacionados entre sí.

Cálculos con funciones de onda Hückel extendido relativista (REX) predijeron importantes efectos relativistas sobre los acoplamientos entre espines nucleares en los hidruros de los grupos 15 y 16 (entre otros compuestos) [87]. Aunque tales cálculos predicen correctamente el orden de magnitud de las tendencias en los valores de los acoplamientos en función de la carga nuclear del átomo pesado, las estimaciones son poco precisas para ser comparadas con valores experimentales. Para los hidruros más pesados no existen siquiera valores experimentales. Por otra parte, la formulación del propagador de polarización relativista [5] ha sido recientemente implementado y su aplicación ha permitido el cálculo de cuatro componentes de polarizabilidades dipolares dependientes de la frecuencia [110] y parámetros de la RMN [7, 111, 34]. Por lo tanto, el objetivo de los cálculos de cuatro componentes presentados en esta tesis ha sido verificar las tendencias esperadas en el comportamiento de los parámetros J y σ a medida que descendemos a lo largo de un grupo de la tabla periódica. Como ilustración presentamos en la Tabla II una comparación entre nuestros resultados, tomados del Artículo 5, y los de cálculos REX [87].

TABLA II. Comparación entre constantes de acoplamiento reducidas a un enlace $K(X-H)$ calculadas con el método Hückel extendido relativista (REX) y con funciones funciones de onda de Dirac-Fock (DF) y aproximación RPA (random phase approximation) del propagador de polarización. Todos los valores están dados en $10^{19} \text{ N A}^{-2} \text{ m}^{-3}$.

| Molecule | K^{REX} | K^{DF-RPA} | Molecule | K^{REX} | K^{DF-RPA} |
|-------------------|-----------|--------------|-------------------|-----------|--------------|
| H ₂ O | 36.6 | 63.1 | H ₃ N | 32 | 64.1 |
| H ₂ S | 28.5 | 45.1 | H ₃ P | 30 | 53.0 |
| H ₂ Se | 2.6 | 25.2 | H ₃ As | 36 | 72.7 |
| H ₂ Ge | -98.0 | -21.9 | H ₃ Sb | 5 | 78.9 |
| H ₂ Po | | -1481.1 | H ₃ Bi | -572 | -1367.8 |

Un análisis de las constantes de acoplamientos en términos de orbitales localizados en cálculos semiempíricos demostró que los pares libres sufren fuertes efectos relativistas y determinan el comportamiento de J [4]. Estudiando los hidruros de los grupos 15 y 16, que tienen diferentes números de pares libres, pudimos verificar la validez de este tipo de efecto en cálculos *ab initio* de cuatro componentes. Una comparación entre los acoplamientos reducidos K^{DF-RPA} para los dos grupos de hidruros parece revelar que los del grupo 16 que tienen dos pares libres disminuyen más rápido que los del grupo 15 que sólo tienen un par libre. Sin embargo, esto ocurre también con los acoplamientos calculados en forma no relativista (Ver artículo 5, Sección 5.5). Aunque ambos casos presentan las mismas tendencias, la relatividad enfatiza fuertemente el efecto. Nuestros cálculos predicen grandes efectos relativistas sobre los hidruros de la sexta fila, para los cuales los acoplamientos a un enlace resultan negativos y de gran valor absoluto.

Los valores anisotrópicos a un enlace aumentan monótonamente tanto en los cálculos relativistas como no relativistas. Los acoplamientos isotrópicos a dos enlaces ${}^2K(\text{H-H})$ son negativos y los resultados relativistas son mayores que su contraparte no relativista. Sin embargo, las correcciones relativistas a ${}^2K(\text{H-H})$ son más bien pequeñas excepto para los hidruros de la sexta fila para los cuales ${}^2K^R(\text{H-H})$ es aproximadamente el doble de ${}^2K^{NR}(\text{H-H})$.

También se calcularon las contribuciones isotrópicas y anisotrópicas a los apantallamientos magnéticos nucleares σ por métodos relativistas y no relativistas para la misma serie de compuestos (Ver Tabla III, Artículo 5). Como se señaló antes, las correcciones relativistas a los apantallamientos magnéticos del hidrógeno $\sigma(\text{H})$ pueden ser evaluadas como efecto de la interacción espín-órbita mediante teoría de perturbaciones de tercer orden. En consecuencia, nuestro interés principal estuvo sobre las constantes de apantallamiento de los átomos pesados $\sigma(\text{X})$. Hemos hallado que la corrección relativista $|\sigma^R(\text{X}) - \sigma^{NR}(\text{X})|$ para las moléculas estudiadas aumenta aproximadamente en proporción al cubo de la carga nuclear del átomo pesado Z . Esto confirma una dependencia según una ley de potencia respecto de Z observada previamente en los haluros de hidrógeno usando métodos perturbativos [37] y completamente relativistas [111]. Esta clase de comportamiento en este grupo de moléculas que tienen diferentes grupos puntuales de simetría y estructura electrónica de valencia es una indicación de que σ^{iso} está determinado principalmente por la distribución electrónica del ‘core’. Esto ha sido confirmado por los cálculos presentados en el artículo 7 (Sección 5.7), donde abordamos el cálculo perturbativo del término ‘mass correction’ mostrando que, para las moléculas estudiadas, el mismo da cuenta de más de 90% de la corrección relativista. Un análisis en términos de *camino de interacción*, definidos por analogía con los *camino de acoplamiento* para la descomposición de J [29], muestra que los electrones de los orbitales atómicos s más internos del átomo pesado dan la principal contribución a esta corrección. Un ajuste numérico demuestra que esta contribución es responsable del comportamiento según una ley de potencia ($\sim Z^3$) de $\sigma(\text{X})$.

Se estudió también una aproximación de más bajo orden (*pure-zeroth order approximation*) al propagador de polarización (\mathbf{P}^{PZOA}). La Tabla I del artículo 7 muestra que los resultados $\sigma^{PZOA}(\text{X})$ difieren de los obtenidos con la aproximación RPA, $\sigma^{RPA}(\text{X})$,

en menos del 5%, aunque la aproximación PZOA reduce enormemente los requerimientos computacionales.

6.2 Efectos de QED

Los efectos debidos a la Electrodinámica Cuántica han sido estudiados hasta recientemente en átomos altamente ionizados de pocos electrones [2, 3, 8, 9, 14, 24, 69]. Se ha prestado especial atención a la evaluación del corrimiento de Lamb en átomos de pocos electrones [59, 51, 72, 90] y su medición [32]. Recientemente, han empezado a aparecer algunas aplicaciones a moléculas [91]. Los Artículos 3 y 4 de esta tesis representan las primeras aplicaciones de QED al cálculo de los parámetros de la RMN. En ellos, hemos explorado dos alternativas diferentes, aunque complementarias; en el Artículo 3 usamos una variante de la QED multipolar [80, 81, 82, 17] para proporcionar una fundamentación a partir de la QED al tensor de acoplamiento nuclear espín-espín y sólo se consideran contribuciones no radiativas; en el Artículo 4, se considera una de las correcciones radiativas, a saber, la auto-energía, usando la formulación de la matriz S para estados ligados [62].

Efectos no radiativos

Los procesos no radiativos en QED se refieren a aquellos que involucran intercambio de fotones entre un par de electrones, en contraposición a aquellos procesos (radiativos) en los cuales un electrón emite y re-absorbe un fotón o un fotón crea y luego aniquila un par electrón-positrón.

En el Artículo 3, se desarrolla una teoría basada en la QED para el cálculo del tensor de acoplamiento entre espines nucleares. Los electrones son descritos en la aproximación de Dirac-Fock (DF) y los operadores de campo correspondientes se construyen con autofunciones monoeléctricas de DF tales que los coeficientes son los operadores de aniquilación (creación) de electrón (positrón). El campo electromagnético (no perturbado) \mathbf{A} se describe también en segunda cuantización como un desarrollo en términos de ondas planas transversales con condiciones de contorno dentro de una caja de volumen V . Ambos campos interactúan entre sí a través del Hamiltoniano de interacción usual $H_I^A = ec \int \Psi^\dagger(x) \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{A}(x) \Psi(x) d^3x$. Finalmente, los núcleos (caracterizados por sus momentos dipolares $\boldsymbol{\mu}_N$) se acoplan al campo de radiación a través de la expresión clásica para un momento magnético en un campo magnético, es decir, $H_I^N = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}_N)$.

En consecuencia, emerge una nueva imagen del acoplamiento entre espines nucleares. Un espín nuclear dado $\boldsymbol{\mu}_N$ interactúa con el campo de radiación a través de H_I^N , este campo de radiación puede también interactuar con otro momento nuclear $\boldsymbol{\mu}_M$. Por lo tanto, surge una interacción efectiva entre ambos núcleos N y M, y correspondientemente puede definirse un tensor de acoplamiento efectivo T . En este punto se debe señalar una cuestión importante. El campo de radiación libre que media la interacción entre los núcleos es el campo no perturbado, es decir, su aproximación de más bajo orden (aproximación de orden cero). Una descripción adecuada del campo requiere que consideremos cómo es modificado debido a su interacción con los electrones a través de H_I^A . Esa modificación es incluida mediante una solución recursiva de la ecuación de movimiento de los operadores de Fock

en la representación de interacción (Sección II del Artículo 3 [95]). Como consecuencia, el campo magnético, que depende linealmente de los operadores de Fock, también tiene un desarrollo en potencias de la carga electrónica e (Sección III del Artículo 3). Dado que en la representación de interacción tanto los operadores como las funciones de onda dependen del tiempo, se debe considerar la aplicación de una teoría de respuesta dependiente del tiempo en lugar de la usual teoría de perturbaciones independiente del tiempo. Cómo se puede construir esta teoría de respuesta incluyendo los grados de libertad del campo es el tema de la Sección IV del Artículo 3. Finalmente reuniendo todos los resultados de las Secciones I, II y III, la Sección IV del Artículo 3 da el desarrollo en potencias de la carga electrónica de la interacción efectiva entre los espines nucleares. La principal conclusión de este desarrollo es que cada término puede entenderse como originado en un proceso específico. Así, el término de orden cero $T^{(0,0)}$ corresponde al intercambio directo de un fotón entre los núcleos acoplados. Las dos contribuciones de segundo orden $T^{(1,1)}$ y $T^{(2,0)}$ corresponden, en el límite en que las frecuencias de los fotones tienden a cero, a las contribuciones relativistas paramagnéticas y diamagnéticas, respectivamente. Finalmente, el término de cuarto orden $T^{(2,2)}$ corresponde a diagramas de Feynman que dan lugar a la interacción de Breit.

Efectos de autoenergía

Entre las diferentes correcciones radiativas, el Artículo 4 trata una de ellas, la corrección de autoenergía. Realmente, ésta es la más importante para el cálculo del corrimiento de Lamb al más bajo orden. Aquí utilizamos una formulación más usual de la QED (en términos de la matriz S), diferente de la usada en el Artículo 3.

El punto de vista adoptado aquí es buscar los corrimientos de los niveles de energía de un electrón sujeto a interacción con campos de radiación tanto cuánticos como clásicos, representados por los Hamiltonianos de interacción H_I^A y H_I^B , respectivamente. Dado que estamos interesados en correcciones de autoenergía a los parámetros de la RMN, el campo cuántico —emitido y re-absorbido por un electrón— proporciona el diagrama de *loop* correspondiente; los campos de radiación clásicos son los potenciales vectorial del momento dipolar magnético del núcleo $\boldsymbol{\mu}_N$ y el campo externo \mathbf{B} . Por otra parte, dado que tanto J como σ dependen bilinealmente de los campos clásicos, son necesarias correcciones de cuarto orden a la energía $\Delta E^{(4)}$ para dar cuenta de los efectos radiativos en los que estamos interesados. Usando la fórmula de Gell-Man-Low-Sucher para corrimientos de niveles de energía, $\Delta E^{(4)}$ se escribe como

$$\Delta E_0^{(4)} = 2i\epsilon \left(\langle S^{(4)} \rangle - \langle S^{(2a)} \rangle \langle S^{(2b)} \rangle + \langle S^{(1)} \rangle^2 \langle S^{(2a)} \rangle - \langle S^{(1)} \rangle \langle S^{(3)} \rangle \right), \quad (6.12)$$

donde $S^{(1)}$, $S^{(2a)}$, $S^{(2b)}$, $S^{(3)}$ y $S^{(4)}$ están definidos en la Sección 3 del Artículo 4 y están representados por los diagramas de Feynman graficados en las Figs. 1–3 (ver Ref. [96]).

Después de un cálculo formal un poco largo, podemos extraer las siguientes conclusiones. Formalmente, las fórmulas finales pueden ser escritas como expresiones de teoría de perturbaciones con los Hamiltonianos de perturbación adecuadamente definidos. Por ejemplo, la contribución *vértice-vértice* ΔE_{VV} tiene la forma del valor medio de un operador definido por la Ec. (65) del Artículo 4. Este operador tiene una apariencia más

bien complicada debido a que está definido en términos de una combinación compleja de propagadores fermiónicos y fotónicos. Sin embargo, las contribuciones ΔE_{LV} y ΔE_{LL} [Ecs. (66) and (67) del Artículo 4] se escriben como expresiones de teoría de perturbaciones de segundo y tercer orden que involucran las bien conocidas inserciones de vértice y autoenergía, respectivamente. La primera depende linealmente del campo clásico mientras la segunda es independiente de él. Esta es la razón por la cual se requiere diferentes órdenes de teoría de perturbaciones para obtener correcciones a la energía bilineales en el campo externo.

Aunque hemos obtenido expresiones formales bien definidas, algunas contribuciones aun sufren de divergencias infrarrojas y ultravioletas. Por lo tanto, es necesario un esquema de regularización; una alternativa plausible a investigar es el método de regularización dimensional [63].

Parte IV

Conclusiones

Capítulo 7

Resumen y Conclusiones

Ahí estaban las causas y los efectos y me bastaba ver esa Rueda para entenderlo todo, sin fin. ¡Oh dicha de entender, mayor que la de imaginar o la de sentir! Vi el universo y vi los íntimos designios del universo.

—JORGE LUIS BORGES[16]

A hundred years ago some of the great physicists in England and Continental Europe predicted that physics was at an end... . . . Looking at the predictions of 100 years ago, it would be foolish to make predictions for the next 100 years.

—HANS A. BETHE [13]

En esta tesis hemos tratado efectos relativistas y de electrodinámica cuántica sobre los parámetros de la resonancia magnética nuclear tanto desde el punto de vista formal como computacional. También se ha considerado la generalización del cálculo de las reglas de suma en el dominio relativista y la cuestión de como obtener sus límites no relativistas. Se demostró que el método de eliminación de pequeñas componentes junto con la aproximación *no-pair* es una formulación segura para obtener correcciones relativistas a estas útiles magnitudes.

Se ha demostrado que es posible obtener operadores que producen contribuciones al cálculo de propiedades magnéticas, no considerados previamente, a partir de una formulación de Dirac-Fock de cuatro componentes, usando teoría de perturbaciones de segundo orden de Rayleigh-Schrödinger y finalmente, aplicando el método de eliminación de componentes pequeñas, expresar las fórmulas finales en términos de espinores de dos componentes. Este formalismo es más general que otros utilizados previamente dado que se hacen menos aproximaciones. Entre las diferentes perturbaciones, una de ellas, la llamada corrección de masa o corrección *mass-velocity external-field* al apantallamiento magnético nuclear σ es el principal origen de las correcciones relativistas a σ sobre núcleos pesados. La adición de esta corrección a los valores no relativistas lleva los cálculos a un buen acuerdo con cálculos relativistas del mismo orden de correlación. Este acuerdo ha sido ilustrado tanto con cálculos de cuatro componentes —usando funciones de onda de Dirac-Fock y el propagador de polarización relativistas en la aproximación de fase aleatoria (RPA)—

como con cálculos que usan teoría de perturbaciones de segundo orden —con funciones de onda de Hartree-Fock y el propagador de polarización no relativista RPA.

La flexibilidad del conjunto de funciones de base en las regiones más internas, es decir, cerca de los núcleos, es un tema fundamental. Todos los cálculos fueron realizados con conjuntos de bases de tamaño medio (base de Sadlej o similar) y, aunque no hemos hecho un estudio exhaustivo de bases, se verificó su saturación bajo la inclusión de funciones muy concentradas (*tight functions*).

Hemos ilustrado el formalismo presentado en la Ref. [73] mediante el cálculo de las correcciones relativistas a los apantallamientos en los haluros de hidrógeno XH y los haluro metanos CH₃X (X = F, Cl, Br, I) tomados como sistemas modelo. La corrección calculada difiere en un factor 4/3 del término *mass correction* introducido por Fukui. Sin embargo, la demostración de una regla de suma muestra que es equivalente a los términos ‘mass correction’ y ‘field-induced spin-orbit’ citados en la literatura. Después de demostrar esta equivalencia, se encuentra un buen acuerdo con resultados previos reportados en la literatura. Las otras nuevas correcciones requieren un poco más de análisis cuantitativo para estimar su importancia en compuestos modelo.

Se ha demostrado mediante cálculos tanto completamente relativistas como perturbativos que la principal influencia sobre el apantallamiento magnético nuclear de los átomos pesados es la distribución electrónica en la región más interna (región del ‘core’). Este hecho proporciona una útil herramienta computacional para el cálculo de este efecto por medio de la aproximación de orden cero al propagador de polarización PZOA (*pure zeroth-order approximation*) que produce resultados del mismo orden de exactitud que la aproximación RPA en las moléculas estudiadas, aunque a un costo computacional muy inferior.

También se ha investigado la inclusión de los grados de libertad del campo electromagnético cuantizado en la descripción de las interacciones magnéticas intramoleculares. Se exploraron dos diferentes formulaciones; en la primera se consideró efectos no radiativos usando una variante de la versión multipolar de la QED; en la segunda se aplicó la versión más ampliamente usada de la QED de estados ligados, esto es, la formulación de la matriz S , para calcular correcciones de autoenergía a los parámetros de la RMN. En ambos casos, las fórmulas finales pueden interpretarse en términos de varios mecanismos de interacción entre núcleos, electrones y fotones intercambiados. Estas son las primeras aplicaciones de la QED a propiedades magnéticas de interés espectroscópico. El segundo procedimiento parece ser el más sistemático y ampliamente aplicable.

La incursión de los teóricos de la QED en el campo de la física molecular está apenas empezando. Podemos concluir que el futuro de las aplicaciones de la QED a la física molecular luce brillante.

Bibliografía

- [1] G. S. Adkins and J. Sapirstein, Phys. Rev. A **58**, 3552-3560 (1998). *Order $m\alpha^6$ contributions to ground-state hyperfine splitting in positronium*. Erratum: Phys. Rev. A **61** 069902(E) (2000).
- [2] A. N. Artemiev, V. M. Shabaev, and V. A. Yerokhin, Phys. Rev. A **56**, 3529-3534 (1997). *Vacuum polarization screening corrections to the ground state of two-electron ions*.
- [3] A. N. Artemiev, T. Beier, G. Plunien, V. M. Shabaev, G. Soff and V. A. Yerokhin, Phys. Rev. A **60**, 45-49 (1999), *Vacuum-polarization screening corrections to the energy levels of lithiumlike ions*.
- [4] G. A. Aucar and R. H. Contreras, J. Magn. Reson. **93**, 413-418 (1991). *New method to study spin-spin coupling constants involving heavy nuclei at the MNDO-RPA level with localized orbitals*.
- [5] G. A. Aucar and J. Oddershede, Int. J. Quantum Chem. **47**, 425-435 (1993). *Relativistic theory for indirect nuclear spin-spin couplings within the polarization propagator approach*.
- [6] G. A. Aucar, J. Oddershede and J. Sabin, Phys. Rev. A, **52**, 1054 (1995). *Relativistic extension of the Bethe sum rule*.
- [7] G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher, and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys. **110**, 6208-6218 (1999). *On the origin and contribution of the diamagnetic term in four component relativistic calculations of magnetic properties*.
- [8] T. Beier, P. J. Mohr, H. Persson, and G. Soff, Phys. Rev. A **58**, 954-963 (1998). *Influence of nuclear size on QED corrections in hydrogen-like heavy ions*.
- [9] T. Beier, I. Lindgren, H. Persson, S. Salomonson, P. Sunnergren, H. Häffner, and N. Hermanspahn, Phys. Rev. A **62**, 032510 (2000). *g_j factor of an electron bound in a hydrogenlike ion*.
- [10] H. A. Bethe, Ann. Phys. (Leipzig) **5**, 325 (1930).
- [11] H. A. Bethe and R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, 2nd. Ed., Benjamin, New York, 1968.

- [12] H. A. Bethe, Rev. Mod. Phys. **71**, S1 (1999).
- [13] H. A. Bethe, Rev. Mod. Phys. **71**, S0 (1999).
- [14] S. A. Blundell, Phys. Rev. A **47**, 1790-1803 (1993). *Calculations of the screened self-energy and the vacuum polarization in Li-like and Cu-like ions.*
- [15] S. A. Blundell, K. T. Cheng and J. Sapirstein, Phys. Rev. A **55**, 1857-1865 (1997). *Radiative corrections in atomic physics in the presence of perturbing potentials.*
- [16] J. L. Borges, "La escritura del dios", *El Aleph*, Alianza Editorial, Barcelona (1997).
- [17] D. P. Craig and T. Thirunamachandran, *Molecular quantum electrodynamics*, Academic Press, London, 1984.
- [18] Ch. Chang, M. Pelissier, and Ph. Durand, Phys. Scr. **34**, 394 (1986)
- [19] S. M. Cohen and P. T. Leung, Phys. Rev. A **57**, 4994 (1998). *General formulation of the semirelativistic approach to atomic sum rules.*
- [20] S. M. Cohen and P. T. Leung, Phys. Rev. A **59**, 4847 (1999). *Comment on 'Relativistic correction of the generalized oscillator strength sum rules'.*
- [21] A. Dalgarno and N. Lynn, Proc. Phys. Soc. London A **70**, 802 (1957).
- [22] A. Dalgarno and S. T. Epstein, J. Chem. Phys. **50**, 2837 (1969).
- [23] *Dalton, a molecular electronic structure program, Release 1.2 (2001)*, written by T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Joergensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Agren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dal-skov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Httig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester, P. R. Taylor, and O. Vahtras (<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton>).
- [24] A. Derevianko and Igor M. Savukov, and W. R. Johnson, Phys. Rev. A **58**, 4453-4461 (1998). *Negative-energy contributions to transition amplitudes in helium-like ions.*
- [25] J. P. Desclaux, Comp. Phys. Comm. **9**, 31 (1975).
- [26] *Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, Release 3.2 (2000)*, written by T. Saue, V. Bakken, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. K. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen, and L. Visscher (<http://dirac.chem.sdu.dk>).
- [27] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London A, **118**, 610 (1928).
- [28] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London A, **123**, 714 (1929).

- [29] A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruíz de Azúa, and R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.* **37**, 663 (1990).
- [30] H. O. Dogliani and W. F. Bailey, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **9**, 1643 (1965). *A relativistic correction to the Thomas-Reiche-Kuhn sum rule.*
- [31] G. W. F. Drake and S. P. Goldman, *Phys. Rev. A* **23**, 2093 (1981). *Application of discrete-basis-set methods to the Dirac equation.*
- [32] K. S. E. Eikema, W. Ubachs, W. Vassen, and W. Hogervorst, *Phys. Rev. A* **55**, 1866-1884 (1997). *Lamb shift measurement in the ground state of Helium.*
- [33] A. Einstein, *Annalen der Physics* **17**, 891 (1905). *Zur Elektrodynamik bewegter Körper.*
- [34] T. Enenvoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. Aa. jensen, and J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **112**, 3493 (2000). *Relativistic 4-component calculations of indirect nuclear spin-spin couplings in XH_4 ($X= C, Si, Ge, Sn, Pb$) and $Pb(CH_3)_3H$.*
- [35] L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [36] H. Fukui, T. Baba and H. Inomata, *J. Chem. Phys.* **105**, 3175 (1996). *Calculation of nuclear magnetic shieldings. X. Relativistic effects.*
- [37] H. Fukui, and T. Baba, *J. Chem. Phys.* **108**, 3854 (1998). *Calculation of nuclear magnetic shieldings. XII. Relativistic no-pir equation.*
- [38] W. H. Furry, *Phys. Rev* **81**, 115-124 (1951). *On bound states and scattering in positron theory.*
- [39] M. Gell-Mann and F. Low, *Phys. Rev.* **84**, 350-354 (1951). *Bound states in quantum field theory.*
- [40] S. Gesztesy, H. Groose and B. Thaller, *Phys. Lett.* **116B**, 155 (1982).
- [41] S. P. Goldman and G. W. F. Drake, *Phys. Rev. A*, **25**, 2877 (1982). *Relativistic sum rules and integral properties of the Dirac equation.*
- [42] S. S. Gómez, R. H. Romero and G. A. Aucar, *J. Chem. Phys.* **117**, 7942 (2002). *Fully relativistic calculation of nuclear magnetic shieldings and indirect nuclear spin-spin couplings in group-15 and -16 hydrides.*
- [43] S. S. Gómez, R. H. Romero and G. A. Aucar, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 265 (2003). *Relativistic mass corrections to the heavy atom nuclear magnetic shieldings. Analysis of contributions in terms of localized orbitals.*
- [44] I. P. Grant, B. J. McKenzie, P. H. Norrington, D. F. Mayers, and N. C. Pyper, *Comput. Phys. Commun.* **21**, 207 (1980).

- [45] I. P. Grant and H. M. Quiney, *Foundations of the relativistic theory of atomic and molecular structure*, in Adv. in At. and Mol. Phys. **23**, pp. 37-86, D. Bates and B. Bederson (Ed.), Academic Press, 1988.
- [46] I. P. Grant, in *relativistic, QED and weak interaction effects in atoms*, W. Johnson, P. Mohr and J. Sucher (Eds.), AIP Conference Proceeding, New York, 1989. *Notes on basis sets for relativistic atomic structure and QED*.
- [47] W. Greiner, *Relativistic Quantum Mechanics. Wave equations*, 3rd. Ed., Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [48] W. Heisenberg, interview with T. Kuhn, February 28, 1963, Niels Bohr Archive, Blegdamsvej 17, DK-2100, Copenhagen, quoted by A. Pais, Rev. Mod. Phys. **71**(2), S19 (1999).
- [49] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1970). *Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules. The Bethe theory revisited*.
- [50] C. Itzykson and J.-B. Zuber, *Quantum Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [51] U. D. Jentchura, G. Soff, and P. J. Mohr, Phys. Rev. A **53**, 3029-3043 (1997). *Lamb shift of 3P and 4P states and the determination of α* .
- [52] P. Jørgensen and J. Simons, *Second-Quantization-based methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1981.
- [53] Y.-K. Kim, Phys. Rev. A **154**, 17 (1967).
- [54] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters, **11**, 15-28 (1989). *Perturbation theory of relativistic corrections. 1. The non-relativistic limit of the Dirac equation and a direct perturbation expansion*.
- [55] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters, **15**, 27-50 (1990), *Perturbation theory of relativistic corrections. 2. Analysis and classification of known and other possible methods*.
- [56] L. Laaksonen and I. P. Grant, Chem. Phys. Lett. **109**, 485 (1984); **112**, 157 (1984).
- [57] L. Labzowsky, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **59**, 167 (1970) (Sov. Phys. JETP **32**, 94 (1970)).
- [58] L. Labzowsky, A. Nefiodov, G. Plunien, G. Soff, and P. Pyykö, Phys. Rev. A **56**, 4508-4516 (1997). *Vacuum-polarization corrections to the hyperfine-structure splitting of highly charged $^{209}_{83}\text{Bi}$ ions*.
- [59] L. Labzowsky and I. A. Goidenko, J. Phys. B **30**, 177-187 (1997). *Multiple commutator expansion for the Lamb shift in a strong Coulomb field*.
- [60] L. Labzowsky, I. Goidenko, M. Tokman, and P. Pyykkö, Phys. Rev. A **59**, 2707-2711 (1999). *Calculated self-energy contributions for an ns valence electron using the multiple-commutator method*.

- [61] L. Labzowsky, I. Goidenko, and P. Pyykkö, Phys. Lett. A **258** 31-37 (1999). *Estimates of the bound-state QED contributions to the g-factor of valence ns electrons in alkali metal atoms.*
- [62] L. Labzowsky, G. Klimchitskaya, and Yu. Dmitriev. *Relativistic Effects in the Spectra of Atomic Systems*, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 1993.
- [63] G. Leibbrandt, Rev. Mod. Phys. **17**(4) 849-876 (1975). *Introduction to the technique of dimensional regularization.*
- [64] P. T. Leung, M. L. Rustgi and S. A. T. Long, Phys. Rev. A **33**, 2827 (1986). *Relativistic corrections to the Bethe sum rule.*
- [65] J. S. Levinger, M. L. Rustgi and K. Okamoto, Phys. Rev. **106**, 1191 (1957). *Relativistic corrections to the dipole sum rule.*
- [66] J.-M. Lévy-Leblond, Comm. Math. Phys. **6**, 286 (1967).
- [67] J.-M. Lévy-Leblond, Ann. Phys. (N. Y.) **57**, 481 (1970).
- [68] J. Linderberg and Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, Academic Press, London, 1973.
- [69] I. Lindgren, H. Persson, S. Salomonson, V. Karasiev, L. Labzowsky, A. Mitrushenkov, and M. Tokman, J. Phys. B **26**, 504-509 (1993). *Second-order QED corrections for few-electron heavy ions: reducible Breit-Coulomb correction and mixed self-energy-vacuum polarization correction.*
- [70] L. L. Lohr, M. Hotokka, and P. Pyykkö, Quant. Chem. Prog. Exch. **12**, 387 (1980).
- [71] MAGIC is a C-language *Molecular Ab-initio General-purpose Iterative Code* written by S. S. Gómez and R. H. Romero, Universidad Nacional del Nordeste, Corrientes, Argentina (2002).
- [72] S. Mallampalli and J. Sapirstein, Phys. Rev. A **57**, 1548-1564 (1998). *Fourth order self-energy contributions to the Lamb shift.*
- [73] J. I. Melo, M. C. Ruíz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar and R. H. Romero, J. Chem. Phys. **118** (2003). *Relativistic effects on the nuclear magnetic shielding tensor.*
- [74] M. H. Mittleman, Phys. Rev. A **24**, 1167-1175 (1981). *Theory of relativistic effects on atoms: Configuration-space Hamiltonian.*
- [75] Peter J. Mohr, *Quantum electrodynamics perturbation theory*, in AIP Conference Proceedings 189, "Relativistic, QED and weak interaction effects in atoms", pp. 47-62, Edited by W. Johnson, P. Mohr and J. Sucher, New York, 1989.
- [76] Peter J. Mohr, Günter Plunien and Gerhard Soff, Phys. Rep. **293**, 227-369 (1998). *QED corrections in heavy atoms.*

- [77] J. D. Morrison and R. E. Moss, *Mol. Phys.* **41**, 491 (1980).
- [78] R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics*, Chapman and Hall, London, 1973.
- [79] H. Nakatsuji, M. Hada, H. Kaneko and C. C. Ballard, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 195 (1996). *Relativistic study of nuclear magnetic shielding constants: mercury dihalides.*
- [80] E. A. Power and T. Thirunamachandran, *Phys. Rev. A* **28**, 2649-2662 (1983). *Quantum electrodynamics with nonrelativistic sources. I. Transformation to the multipolar formalism for second-quantized electron and Maxwell interacting fields.*
- [81] E. A. Power and T. Thirunamachandran, *Phys. Rev. A* **28**, 2663-2670 (1983). *Quantum electrodynamics with nonrelativistic sources. II. Maxwell fields in the vicinity of a molecule.*
- [82] E. A. Power and T. Thirunamachandran, *Phys. Rev. A* **28**, 2671-2675 (1983). *Quantum electrodynamics with nonrelativistic sources. III. Intermolecular interactions.*
- [83] P. F. Provasi, PhD. Thesis, Universidad Nacional del Nordeste, Argentina, 2002.
- [84] D. L. Pursey, *Ann. Phys. (N.Y.)* **32**, 157 (1965).
- [85] P. Pyykkö, *Chem. Phys.* **22**, 289-296 (1977). *Relativistic theory of nuclear spin-spin coupling in molecules.*
- [86] P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 333 (1979). *Relativistically parameterized extended Hückel theory.*
- [87] P. Pyykkö and L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.* **43**, 557-580 (1981). *Relativistically parameterized extended Hückel calculations. IV. Nuclear spin-spin coupling tensors for main group elements.*
- [88] P. Pyykkö, *Chem. Phys.* **74**, 1-7 (1983). *On the relativistic theory of NMR chemical shifts.*
- [89] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988). *Relativistic effects in structural chemistry.*
- [90] P. Pyykkö, M. Tokman and L. N. Labzowsky, *Phys. Rev. A* **57**, 689-692 (1998). *Estimated valence-level Lamb shifts for group 1 and group 11 metal atoms.*
- [91] P. Pyykkö, K. G. Dyall, A. G. Császár, G. Tarczay, O. L. Polyansky and J. Tennyson, *Phys. Rev. A* **63**, 024502 (2001). *Estimation of Lamb-shift effects for molecules: Application to the rotation-vibration spectra of water.*
- [92] Relativistic Effects in Heavy Elements Physics and Chemistry programme.
Web: <http://tc.chem.vu.nl/rehe2001>.
- [93] R. H. Romero and G. A. Aucar, *Phys. Rev. A* **57**, 2212 (1998). *Relativistic correction of the generalized oscillator strength sum rules.*

- [94] R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A **59**, 4849 (1999). *Reply to “Comment on ‘Relativistic correction of the generalized oscillator strength sum rules’ ”*.
- [95] R. H. Romero and G. A. Aucar, Phys. Rev. A **65**, 053411 (2002). *QED approach to the nuclear spin-spin coupling tensor*.
- [96] R. H. Romero and G. A. Aucar, Int. J. Mol. Sci. **3**, 914 (2002). *Self-energy effects on nuclear magnetic resonance parameters within quantum electrodynamics perturbation theory*.
- [97] <http://www.csc.fi/rtam>. This database (RTAM, Version 7.0) contained 11124 entries up to November 19, 2001.
- [98] A. Rutkowski, J. Phys. B **19**, 149 (1986).
- [99] G. L. Sewell, Proc. Camb. Pub. Soc. **45**, 631 (1949).
- [100] R. E. Stanton and S. Havriliak, J. Chem. Phys. **81**, 1910-1918 (1984). *Kinetic balance: a partial solution to the problem of variational stability in Dirac calculations*.
- [101] M. M. Sternheim, Phys. Rev. **128**, 676-677 (1962). *Second order effects of nuclear magnetic fields*.
- [102] J. Sucher, Phys. Rev. **107**, 1448 (1957).
- [103] D. Sundholm, P. Pyykkö and L. Laaksonen, Physica Scripta **36**, 400 (1987).
- [104] D. Sundholm, Chem. Phys. Lett. **149**, 34 (1988).
- [105] B. Swirles, Proc. R. Soc. (London) A, **152**, 625-649 (1935).
- [106] J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, A. Ågren and J. Jokisaari, J. Chem. Phys. **109**, 1212 (1998). *Quadratic response calculations of the electronic spin-orbit contribution to nuclear shielding tensors*.
- [107] J. Vaara, K. Ruud and O. Vahtras, J. Chem. Phys. **111**, 2900 (1999). *Second- and third-order spin-orbit contributions to nuclear shielding tensors*.
- [108] R. van Leeuwen, E. van Lenthe, E. J. Baerends and J. G. Snijders, J. Chem. Phys. **101**, 1272-1281 (1994). *Exact solutions of regular approximate relativistic wave equations for hydrogen-like atoms*.
- [109] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, J. Chem. Phys. **99**, 4597 (1993).
- [110] L. Visscher, T. Saue, J. Oddershede, Chem. Phys. Lett. **274**, 181-188 (1997). *The 4-component random phase approximation method applied to the calculation of frequency-dependent dipole polarizabilities*.

- [111] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede, *J. Comput. Chem.* **20**, 1262 (1999). *Full four-component relativistic calculations of NMR shielding and indirect spin-spin coupling tensors in hydrogen halides.*
- [112] C. G. Wick, *Phys. Rev.* **80**, 268 (1950).
- [113] S. Wilson, I. P. Grant and B. L. Gyorffy (Eds.), *The Effects of Relativity in Atoms, Molecules and the Solid State*, Plenum, New York, 1991.