

Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT);
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional del Nordeste
Corrientes, Argentina

Tesis doctoral presentada para optar al grado de Doctor en Física de la Universidad
Nacional del Nordeste

Director: **Dr. Gustavo Adolfo Aucar**

Efectos relativistas y de QED (radiativos y no radiativos) en propiedades magnéticas moleculares

Alejandro Fabián Maldonado

19 de abril de 2011

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
1. Introducción	1
2. Teoría y métodos	11
2.1. Relatividad y Teoría de Campos	11
2.1.1. Ecuación de Dirac	13
2.1.2. Energía relativista de estados ligados	14
2.1.3. Teoría de Campos. El campo electromagnético	18
2.1.4. El campo de Dirac	22
2.1.5. Interacciones entre los campos de Dirac y electromagnético	25
2.1.6. Matriz de dispersión o matriz S	25
2.1.7. Correcciones radiativas a estados ligados	29
2.1.8. Corrimiento de Lamb	33
2.2. Propiedades magnéticas	35
2.2.1. Parámetros espectroscópicos de la RMN	37
2.2.2. Teoría relativista	38
2.2.3. Propagador de polarización relativista	40
2.2.4. Equivalencia entre propagadores los de polarización relativistas y la matriz de dispersión	48
2.2.5. Modelo LR-ESC / BPPT	53
3. Resultados y Discusión	57
3.1. Correcciones radiativas al apantallamiento magnético nuclear	57
3.2. Apantallamiento magnético nuclear. Aproximaciones RPA y PZOA	66
3.3. Contribución por orbitales a las componentes del apantallamiento magnético nuclear	68
3.4. Límite no relativista del apantallamiento magnético nuclear	72
3.5. Aproximación de la componente diamagnética mediante serie de potencias	75
3.6. Contribuciones a σ^d a partir de un intervalo cerrado de energías de excitación	79
3.7. Balance Cinético	85
3.8. Efectos relativistas sobre la correlación electrónica	91
3.9. Conjuntos de base. Prescripciones RKB y UKB	93
3.10. Efecto HAVHA	100

3.11. Correcciones relativistas en sistemas moleculares que contienen varios átomos pesados	108
3.12. Rendimiento del método LR-ESC/BPPT versus propagadores de 4 componentes	119
3.13. Efectos relativistas y de correlación electrónica sobre el tensor de acoplamiento J	126
4. Conclusiones	131
5. Publicaciones	139

Resumen

Las propiedades moleculares fueron estudiadas desde el origen de la física cuántica dentro de un marco no relativista. Sin embargo, cuando los átomos que forman parte de los sistemas moleculares bajo estudio pertenecen a elementos de la cuarta, quinta o sexta fila de la Tabla Periódica, el marco no relativista deja de ser válido y se requiere incluir los efectos relativistas para su estudio riguroso; y así, obtener una reproducción al menos semicuantitativa de los correspondientes valores experimentales.

Algunas propiedades moleculares son más sensibles al hecho de que los núcleos atómicos sean pesados. Entre estas propiedades, los parámetros espectroscópicos de la resonancia magnética nuclear (RMN), como ser el apantallamiento magnético nuclear (σ) y el acoplamiento indirecto entre espines nucleares (J), ocupan un lugar particular. La importancia de los efectos relativistas aumenta a medida que el sistema bajo estudio contenga átomos más pesados, pudiendo alcanzar correcciones de hasta 100 % respecto del valor no relativista sobre el parámetro en estudio, como ocurre, por ejemplo, con el apantallamiento magnético de los átomos de la sexta fila (Rn , Pb o Hg). Por este motivo, una descripción inadecuada de los efectos relativistas puede llevar a una interpretación errónea de los resultados obtenidos y de la física que interviene en el sistema bajo estudio.

A principios de los años 80 se formularon algunas teorías relativistas sobre los parámetros espectroscópicos de la RMN. Sin embargo, solo recientemente se desarrollaron teorías o modelos que permiten analizar los efectos relativistas sobre aquellos de manera rigurosa, dando origen a un área de investigación actualmente muy activa. Se lograron así avances importantes en el entendimiento de los mecanismos electrónicos que intervienen sobre dichos parámetros. En este sentido la teoría relativista de propagadores de polarización permite reproducir y analizar los parámetros σ y J de manera confiable, además de incorporar la potencialidad del método de propagadores de polarización.

Por otro lado, la teoría cuántica de campos (QED por su sigla en inglés) tuvo sus inicios con una publicación de Paul Dirac en el año 1928, siendo ésta la teoría más precisa conocida. Sin embargo, las grandes dificultades prácticas, básicamente computacionales, han limitado la aplicación directa de la teoría aún para los sistemas más simples.

En los últimos años esta situación se ha modificado debido, principalmente, a nuevos desarrollos de algoritmos computacionales. Nuevas técnicas aplicadas a estudios perturbativos de la QED han posibilitado extender su campo de aplicación, así como la realización de cálculos muy precisos, principalmente en átomos altamente ionizados, como así también sobre los niveles más internos de átomo pesados.

El objetivo de la presente tesis es presentar un estudio de las correcciones relativistas y de QED sobre los parámetros espectroscópicos de la RMN.

Este estudio se basa principalmente en el intento por comprender los diferentes procesos electrónicos que intervienen en las contribuciones a las componentes para y diamagnética de los parámetros de la RMN, principalmente en las del apantallamiento magnético nuclear σ , a partir del formalismo relativista de propagadores de polarización. En este formalismo, la contribución diamagnética al apantallamiento proviene de excitaciones (virtuales) desde estados electrónicos ocupados hacia a estados electrónicos virtuales de energía negativa. Estos últimos están relacionados con los estados positrónicos a través de una conjugación de carga aplicada a las soluciones de la ecuación de Dirac.

Uno de los principales resultados obtenidos en esta tesis se refiere al hecho de que la componente diamagnética proviene en un 100 % de la contribución de una franja perfectamente definida de excitaciones a estados de energía negativa tal que $2mc^2 \leq \epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}} < 4mc^2$, siendo ϵ_i ($\epsilon_{\bar{a}}$) la energía de un estado electrónico ocupado (virtual) de energía positiva (negativa).

La inversa del propagador principal a nivel más bajo de correlación electrónica depende solamente de la inversa de la diferencia de energías, $(\epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}})^{-1}$, la cual puede

desarrollarse en serie de potencias de un factor que depende de dicha diferencia. Cuando el sistema bajo estudio contiene átomos no muy pesados, se pueden tomar solamente los dos primeros términos del desarrollo. Pero a medida que los átomos dentro del sistema se hacen más pesados, resulta imprescindible considerar más términos para obtener resultados confiables. Este resultado nos permitió explicar por qué el método *linear response and elimination of small component* (LR-ESC), el cual es uno de los más confiables para calcular e interpretar las diferentes correcciones relativistas, así como también los mecanismos electrónicos que intervienen en cada una de ellas, tiene dificultades en la reproducción de los valores de los parámetros de la RMN cuando el sistema bajo estudio contiene átomos de la sexta fila de la Tabla Periódica. Uno de los aspectos centrales del método LR-ESC consiste en considerar solamente los dos primeros términos de dicho desarrollo, lo cual resulta insuficiente al momento de realizar cálculos en sistemas moleculares que contengan átomo de la sexta fila.

Por otro lado, la teoría de perturbaciones de Breit-Pauli (BPPT), al igual que el método LR-ESC, permite el estudio de las correcciones relativistas a partir de los diferentes mecanismos electrónicos que surgen de ellas. Sin embargo, ambas tienen dificultades cuando se trabaja con sistemas atómicos o moleculares que contengan átomos de la sexta fila, como se mencionara para la LR-ESC. En un estudio reciente hemos encontrado que el rendimiento de método BPPT mejora mucho cuando se realizan cálculos de corrimiento químico, aún para átomos muy pesados.

La interpretación sobre el origen electrónico de las contribuciones a la componente diamagnética a partir de la franja de energías mencionada arriba proviene del formalismo de la QED. Debido a la equivalencia formal entre el formalismo relativista de propagadores de polarización y la QED, se pueden entender de un modo novedoso los procesos electrónicos que contribuyen a ambas componentes, para y diamagnética. Por otro lado, la formulación covariante de la QED permite explicar la invarianza de gauge

del apantallamiento magnético total y no por componentes en forma separada, lo cual es lo único que tiene sentido y realidad física.

Otro resultado importante de este trabajo de tesis es el hecho de que la componente diamagnética del apantallamiento magnético nuclear no es muy afectada por la correlación electrónica tanto a nivel relativista como no relativista (NR); es decir, es prácticamente independiente de la misma. Esto permite estudiar dicha componente al nivel más bajo de correlación (orden cero), el cual para el caso del propagador de polarización, es el nivel PZOA (*pure zeroth order approach*). Sin embargo, la componente paramagnética del apantallamiento es muy dependiente de la correlación electrónica, salvo para el caso de los átomos de gases nobles, donde dicha correlación no es muy importante (del orden del 5% para el caso del átomo de Rn).

La equivalencia entre los propagadores de polarización relativista y la teoría de la QED mencionada anteriormente, nos ha permitido introducir correcciones radiativas (efectos de autoenergía del electrón y de polarización de vacío) a la componente diamagnética del apantallamiento magnético nuclear al nivel PZOA de aproximación, al menos para átomos pertenecientes hasta la tercer fila de la Tabla Periódica; y es posible extender este estudio a átomos más pesados. En este último caso dejan de ser válidas algunas de las aproximaciones utilizadas en el desarrollo del formalismo.

Dichas correcciones son válidas, además, para las componentes para y diamagnética de los átomos de gases nobles debido a que en este caso ambas componentes son independientes de la correlación electrónica como se mencionó anteriormente.

La elección adecuada del conjunto de base a utilizar en los cálculos de los parámetros espectroscópicos de la RMN es relevante para la obtención de valores confiables. La prescripción del balance cinético asegura la descripción correcta de la energía cinética en

el límite NR. Dicha prescripción establece una relación entre las componentes grandes y pequeñas del 4-espinor relativista, pudiendo realizarse de manera restringida (*restricted kinetic balance*, RKB) o en forma no restringida (*unrestricted kinetic balance*, UKB).

A partir del estudio realizado en esta tesis se pudo establecer que la prescripción UKB resulta ser la más adecuada al momento de realizar cálculos de apantallamientos magnéticos nucleares, debido a que describe de una manera más adecuada los estados electrónicos virtuales de energía negativa con un conjunto de base mucho más pequeño que el requerido para obtener valores equivalentes con la prescripción RKB. Esto implica una disminución considerable del costo computacional, siendo esto último una de las razones que limita el tamaño y la cantidad de los átomos de los sistemas posibles de estudiar.

La aplicación de la prescripción UKB junto al método de propagadores de polarización permitió el estudio de apantallamientos magnéticos y corrimientos químicos en sistemas moleculares que contienen más de dos átomos pesados a nivel *full* relativista. Este es un logro importante de esta tesis, ya que éste es el único método que permite actualmente realizar cálculos *ab initio* de cuatro componentes de apantallamientos magnéticos en sistemas con más de dos átomos pesados. El sistema molecular más pesado estudiado en esta tesis es el SnI_4 , el cual contiene cinco átomos pesados pertenecientes a la quinta fila de la Tabla Periódica.

Lo mencionado anteriormente nos permitió, por lo tanto, estudiar los efectos relativistas originados por la presencia de un átomo pesado sobre otros átomos (pesados) vecinos dentro de una molécula. Estos efectos pueden ser: *a*) los que produce un átomo pesado sobre un átomo vecino liviano (efecto HALA); *b*) los de un átomo pesado sobre sí mismo (efecto HAHA) o *c*) los de un átomo pesado sobre otro átomo pesado vecino (efecto HAVHA). Este último efecto fue propuesto recientemente en nuestro grupo de trabajo a partir del estudio de sistemas moleculares que contienen varios átomos pesados.

Al mismo tiempo se ha intentado determinar su origen electrónico, como así también los mecanismos electrónicos responsables del mismo. A partir de estos estudios se encontró que el efecto espín-órbita (SO) es el más importante, aunque se deben considerar también las correcciones dependientes del campo magnético externo y de la energía cinética, aunque éstas son de signo opuesto entre ellas; por lo tanto se atenúan dando un efecto total poco importante.

Por último, hemos realizado un estudio sobre el otro parámetro espectroscópico de la RMN, el acoplamiento indirecto entre espines nucleares J . Se estudiaron dichos acoplamientos en sistemas moleculares sencillos como los haluros de hidrógeno (XH) y los haluros del metano (CH_3X) para los mismos átomos sustituyentes ($X = F, Cl, Br, I$), a diferentes niveles de aproximación respecto de la correlación electrónica, y a nivel relativista y NR. A partir de estos estudios se pudo determinar la influencia de la relatividad sobre la correlación electrónica, y de esta manera estimar de manera preliminar el valor del acoplamiento que incluye efectos relativistas y de correlación al segundo orden de aproximación. Cabe mencionar que no es posible calcularlo a nivel completamente relativista dada la complejidad del mismo.

Los resultados obtenidos nos permitieron adquirir un entendimiento más profundo del origen electrónico de los efectos relativistas sobre los parámetros de la RMN, al mismo tiempo que generaron nuevos interrogantes sobre dichos efectos en sistemas moleculares que contienen varios átomos pesados y que no han sido estudiados con anterioridad, pero que a partir de los resultados de esta tesis se abren nuevas puertas para el estudio sistemático de los mismos. Por otro lado, para incluir los efectos de QED sobre los parámetros de la RMN se requiere completar su formulación y extenderlo así a sistemas que contengan átomos pesados.

Capítulo 1

Introducción

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas más extensamente aplicadas en una enorme variedad de sistemas y procesos físicos y químicos. Desde hace más de 50 años su campo de aplicación ha crecido en forma sorprendente, abarcando cada vez más ramas de la ciencia, como ser: medicina, biología, química, física, petroquímica, materiales, etc.

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear se produce en núcleos que poseen un momento angular de espín no nulo. Estos espines nucleares no se encuentran aislados unos de otros ni del entorno electrónico que los rodea; es decir, cada núcleo experimenta interacciones con campos magnéticos originados por la frecuencia de otros núcleos y de los electrones dentro del material. Los espines nucleares producen un momento magnético nuclear que está cuantizado. Esto hace a que, en presencia de un campo magnético externo, se creen dos o más niveles Zeeman. Las excitaciones y desexcitaciones entre estos niveles originan el espectro de resonancia, ya que la amplitud de dichas excitaciones depende de la naturaleza de los núcleos y del entorno electrónico [1, 2, 3, 4, 5, 6] .

Las interacciones de un núcleo atómico con el entorno electrónico en el que se encuentra modifican el valor de la frecuencia de resonancia de cada núcleo, y la medición del espectro de frecuencias para un núcleo en un dado material constituye entonces un

camino para obtener información de las interacciones internas del núcleo con su entorno electrónico para cada sustancia particular.

Los dos parámetros espectroscópicos de la RMN estudiados en esta tesis son: el apantallamiento magnético nuclear (σ) y el acoplamiento indirecto (vía electrones) entre espines nucleares (J). Ambos permiten describir el entorno electrónico en el cual se encuentra un determinado núcleo dentro de una molécula [4, 5]. Esto es lo que permite utilizar a la RMN como una poderosa herramienta para la caracterización electrónica y estructural de materiales.

En años recientes se demostró con suficiente precisión que los efectos relativistas sobre la energía electrónica son importantes cuando se consideran sistemas moleculares que contienen átomos de la tercera y cuarta fila de la Tabla Periódica. Para el caso de átomos más pesados, o los correspondientes a los llamados Tierras Raras, la inclusión de dichos efectos resulta imprescindible [7, 8, 9]. El interés por incluir efectos relativistas sobre propiedades moleculares creció en forma explosiva en los últimos años debido a varios factores coincidentes: *i*) el desarrollo de formalismos apropiados y la solución de algunos problemas básicos que afectaban la obtención de funciones de onda normalizables de 4-componentes [10], *ii*) la confirmación de que, sin incluir aquellos efectos, no se reproducen ni se comprenden ciertas tendencias experimentales [9, 11, 12, 13, 14], *iii*) el enorme desarrollo de hardware que permite actualmente realizar cálculos con gran precisión sobre compuestos de tamaño medio y que incluyan correcciones debidos a la correlación electrónica y a los efectos relativistas [15, 16, 17].

En el caso particular de las propiedades magnéticas, estos estudios fueron puestos de relieve hace más de 30 años de manera notable por Pekka Pyykkö [18]. Sus cálculos se basaron en un modelo muy modesto, y por tanto sus resultados fueron más bien preliminares. Sin embargo, fueron lo suficientemente significativos como para provocar en

la comunidad científica relacionada con este área de investigación su interés por estos estudios.

A principio de los años 80 se resolvió uno de los problemas más importantes que frenaba la realización de cálculos a nivel relativista, el cual está relacionado con el hecho de que el espectro de energías que surge de la solución de la ecuación de Dirac monoeléctrica no está acotado inferiormente. Como es sabido, las soluciones de esta ecuación determinan dos espectros de energías muy bien definidos: el de energía positiva (correspondiente a estados ligados y virtuales) y el de energía negativa inferior o igual a $-mc^2$. Debido a esto, resultaría imposible aplicar un tratamiento variacional de la ecuación de Dirac con el objeto de minimizar la energía. Esto se conoce con el nombre de *colapso variacional*. Sin embargo, a principio de los años 80 se publicaron trabajos donde se explicaba la manera de tratar un sistema multielectrónico y la relación que se debe cumplir entre las componentes grandes y pequeñas del 4-espinor relativista para obtener resultados confiables y evitar de esta manera el colapso variacional [19, 20].

Para describir en forma adecuada los apantallamientos magnéticos de los átomos pertenecientes a moléculas que contienen átomos pesados (5ta fila hacia abajo de la Tabla Periódica) se requiere la inclusión de efectos relativistas. Esto se puede llevar a cabo con diferentes métodos: *a) full* relativistas [21, 22]; *b) quasi* relativistas [23, 24, 25] y *c) semi* relativistas [26, 27] o perturbativos [28, 29, 30]. La gran mayoría de estas metodologías se desarrollaron en los últimos años y conforman actualmente un área de estudio muy activa. Estos desarrollos teóricos son fundamentales ya que no se puede determinar de manera experimental el apantallamiento magnético absoluto [31].

En 1996 el grupo del profesor Fukui publicó un trabajo en el que se incluyó por primera vez un término denominado *Mass correction*. Demostraron que era necesario

incorporarlo a fin de que los formalismos perturbativos fueran invariantes frente a una transformación de gauge [32]. Las restricciones impuestas por Fukui, Baba e Inomata fueron eliminadas en trabajos posteriores de Melo y colaboradores [26, 27].

La formulación relativista del propagador de polarización, PPR [33], publicada a principios de 1993 y aplicada al estudio de propiedades magnéticas a nivel RPA de aproximación, abrió las puertas al cálculo de dichas propiedades con métodos de cuatro componentes. Su implementación en un código computacional denominado DIRAC, finalizado en 1996 [34], permitió el cálculo de los parámetros J y σ con funciones de onda de cuatro componentes. Desde el principio se consideró a los mismos como los de referencia. Los resultados de cálculos de dichos parámetros con métodos más aproximados, que proceden de bases teóricas diferentes, se evalúan según su grado de proximidad respecto de los cálculos con DIRAC.

Los esquemas aproximados requieren aún de estudios a nivel formal y de nuevos algoritmos para su aplicación. En 2003 Werner Kutzelnigg publicó un trabajo con un formalismo propio *full* relativista [22]. A fin de evaluar la posible diferencia entre los dos métodos de cuatro componentes, Luuk Visscher realizó en 2005 un análisis comparativo de resultados para el apantallamiento magnético de átomos de gases nobles e hidruros de halógenos [35]. Los resultados obtenidos con la metodología de Kutzelnigg difieren apreciablemente de los obtenidos con PPR. La duda planteada por Visscher fue respondida en una conferencia realizada poco tiempo después [36] en la que se demostró la existencia de una relación directa entre el único formalismo existente en la actualidad basado en la QED para el cálculo de los parámetros espectroscópicos de la RMN [37, 38] y la teoría de PPR. Se expuso también allí que el diamagnetismo tiene su origen en un efecto de QED no radiativo (aquellos que involucran intercambio de fotones entre un par de electrones) publicado en la Ref [37]. Estos últimos desarrollos hacen a que se requiera completar la

teoría de QED de Romero y Aucar y sea de gran interés su implementación en un código computacional a fin de estimar de manera adecuada los efectos radiativos de QED sobre las propiedades magnéticas como J y σ . Se supone que dichos efectos son del orden del 1 % del valor relativista de dichos parámetros, lo que los haría factibles de mediciones experimentales [39].

Como consecuencia del estudio de los efectos relativistas en sistemas moleculares que contienen átomos pesados, se avanzó en el entendimiento de nuevos efectos y los mecanismos electrónicos responsables de los mismos. De allí surgió el estudio del efecto HALA (heavy atom effect on the light atom) y HAHA (heavy atom effect on the heavy atom) en diferentes sistemas moleculares y con diferentes esquemas y aproximaciones [40, 41, 42, 43]. Se confirmaron observaciones anteriores sobre que el mecanismo electrónico que más contribuye al efecto HALA es el SO, mientras que para el caso del efecto HAHA predominan las correcciones SO y la interacción espín-Zeeman (FC/SZ-KE).

Trabajos recientes demostraron que los efectos debidos a la interacción SO son los más importantes para la reproducción teórica de correcciones relativistas en propiedades moleculares como el apantallamiento magnético de átomos livianos en hidruros. Sin embargo éstos son mucho menores que los escalares para los halógenos [44]. Este hecho requiere de un análisis más profundo y amplio en el sentido de determinar si este es un hecho general o si es solo aplicable a este tipo de compuestos. Por otro lado, al momento de empezar esta tesis, se encontraba en discusión tanto el origen electrónico de la corrección relativista al término diamagnético dentro de la formulación *full* relativista, como su magnitud.

Con esta tesis se pretendió avanzar entonces en el conocimiento de los efectos relativistas sobre propiedades magnéticas moleculares con el objeto de determinar con mayor detalle si existen orbitales moleculares ocupados que sean relevantes en las contribuciones de dichos efectos, la magnitud de sus contribuciones a los distintos términos para y dia-

magnéticos, y si es posible establecer con mayor precisión cuáles son las excitaciones más importantes que involucran al espectro electrónico de energías negativas.

Debido al interés actual en el estudio del origen electrónico de los términos dia y paramagnéticos de los apantallamientos en sistemas moleculares conteniendo átomos pesados, se requiere determinar su magnitud y su origen [45, 46]. En trabajos recientes se observó una dependencia de las correcciones relativistas con $Z^{3,5}$ y $Z^{3,2}$, dependiendo del mecanismo relativista [47].

Por otro lado, el método LR-ESC desarrollado por Melo y colaboradores reproduce de muy buena manera los valores del apantallamiento magnético para sistemas atómicos o moleculares que contienen núcleos pertenecientes hasta la quinta fila de la Tabla Periódica [26, 27]. Sin embargo la reproducción no es buena cuando el sistema contiene núcleos pertenecientes a la sexta fila. En este formalismo, la aproximación más cruda a la componente diamagnética se obtiene al reemplazar el denominador que contiene diferencias de energías por el valor $2mc^2$. De aquí surge el interrogante sobre cómo afecta esta aproximación a núcleos atómicos pesados, cuál es la aproximación adecuada a utilizar y el origen de la misma.

A partir de estudios realizados en esta tesis se pudo determinar que a medida que se baja en la Tabla Periódica aparecen contribuciones a la componente diamagnética provenientes de excitaciones a estados virtuales de energía negativa más profundos que $-2mc^2$, por lo tanto la aproximación dada por LR-ESC deja de ser adecuada para la reproducción de los valores del apantallamiento para átomos pesados.

Por otro lado se ha demostrado que es el propagador principal el que “transporta” la información de un núcleo a otro para los acoplamientos J dentro del régimen NR [48]. Esta demostración requirió el uso de orbitales moleculares localizados, los que se utilizaron también para establecer “camino de apantallamiento” que permiten determinar la in-

fluencia de los orbitales enlazantes, antienlazantes o pares libres sobre las propiedades magnéticas.

En el año 2003 Juha Vaara y Pekka Pyykkö [49] publicaron un trabajo en el cual, por primera vez, se reportaban cálculos de apantallamiento magnético nuclear a nivel *full* relativista en átomos de gases nobles usando el método de respuesta lineal de Dirac-Hartree-Fock (LR-DHF) sin aplicar la restricción de que la componente diamagnética se calculase como el valor medio del cuadrado del potencial vector \mathbf{A} , lo cual es correcto solo en el régimen no relativista. Sus resultados fueron muy precisos ya que utilizaron conjuntos de base convergidos; pero para lograr dicha convergencia el tamaño de las mismas y el costo computacional eran extremadamente grandes, lo que hacía suponer la imposibilidad de estudiar sistemas moleculares que contuvieran varios átomos pesados con métodos *ab initio* completamente relativistas y lograr valores convergidos de las propiedades bajo estudio. Sin embargo, estudios posteriores realizados sobre los mismos sistemas mostraron que, aplicando la prescripción UKB, se reproducían de muy buena manera los resultados de Vaara y Pyykkö con un conjunto de base menos exigente [50]. Esto abrió la posibilidad de ampliar el estudio sobre la convergencia de los conjuntos de base a utilizar en el cálculo de propiedades magnéticas para obtener resultados confiables y convergidos.

Durante los últimos años se han desarrollado diferentes propuestas acerca de la manera en la que se deben incluir los conjuntos de base y las relaciones que deben cumplir en cada una de ellas las componentes grandes y pequeñas del 4-espinor relativista [25, 51, 52]. El uso de conjuntos de base balanceados magnéticamente reproduce de buena manera los valores de apantallamientos en átomos pesados, pero hasta el momento se aplicaron solamente a sistemas atómicos o moleculares que contienen un único átomo pesado, como ser los átomos de gases nobles y los haluros de hidrógeno [25, 51]. Esto se debe a la dificultad que presentan los diferentes métodos y aproximaciones al momento de

estudiar sistemas que contengan más de un átomo pesado, por lo cual resulta imprescindible encontrar un método que permita el cálculo de los parámetros de la RMN en sistemas más pesados.

En esta tesis se presenta un estudio de conjuntos de base a utilizar en cálculos de apantallamiento magnético junto con el método PPR. Encontramos que la prescripción UKB es la más eficiente debido a su menor exigencia sobre el conjunto de base, y por lo tanto la de menor costo computacional. La conjunción de ambos aspectos nos permitió estudiar sistemas moleculares que contienen hasta cinco átomos pesados de la quinta fila de la Tabla Periódica: SnX_4 , $X = H, F, Cl, Br, I$. Estos sistemas son los más pesados estudiados hasta el presente con métodos *ab initio* completamente relativistas. Dichos sistemas han sido estudiados con anterioridad [53, 54] pero únicamente con métodos aproximados como el ZORA e incluyendo solo algunas de las correcciones relativistas.

A partir de estos estudios hemos propuesto, además, un nuevo efecto entre átomos pesados dentro de un mismo sistema molecular al cual denominamos HAVHA (heavy atom effect on vicinal heavy atom) y hemos estudiado su origen electrónico [52, 55].

Esta tesis está orientada a los temas desarrollados más arriba, es decir, una parte dedicada a las correcciones radiativas al apantallamiento magnético nuclear y la otra (más extensa) orientada al estudio de los efectos relativistas sobre los parámetros σ y J de la RMN.

Primeramente se presenta un estudio sobre las correcciones radiativas al apantallamiento magnético nuclear para átomos pertenecientes hasta la tercera fila de la Tabla Periódica partiendo de la equivalencia entre las teorías de PPR y de QED. Luego se presenta un estudio sobre los diferentes orbitales moleculares que más contribuyen a las componentes para y diamagnética del apantallamiento, así como la variación de dichas contribuciones cuando se pasa del régimen relativista al NR.

Estudios recientes sobre el origen de la contribución diamagnética en propiedades

magnéticas han demostrado que ésta proviene de excitaciones a estados electrónicos virtuales de energía negativa [17, 21]. En esta tesis se demuestra que las excitaciones se encuentran acotadas a un intervalo de energías perfectamente definido: $2mc^2 \leq \epsilon_i - \epsilon_{\bar{a}} < 4mc^2$, siendo ϵ_i la energía correspondiente a un estado electrónico ocupado de energía positiva y $\epsilon_{\bar{a}}$ la energía de un estado electrónico virtual de energía negativa [56, 57].

En las secciones siguientes se presentan los fundamentos teóricos divididos en dos partes centrales. La primera de ellas está relacionada con la física general, en la cual se desarrolla la cuantización del campo electromagnético y el campo de Dirac, así como la interacción entre ellos. La segunda parte está relacionada con las propiedades magnéticas; en particular los parámetros de la RMN desde un punto de vista completamente relativista. Luego se presentan y analizan los diferentes resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis poniendo énfasis en las contribuciones originales que surgen de los mismos. Por último, se muestran las diferentes conclusiones surgidas a partir de los resultados obtenidos.

Capítulo 2

Teoría y métodos

2.1. Relatividad y Teoría de Campos

En este capítulo se expone una breve introducción a la Teoría Cuántica de Campos y su significado físico, así como también se presentan sus éxitos y las limitaciones que ofrece dentro de la descripción de ciertos sistemas físicos, como ser las interacciones que se producen entre la radiación y la materia.

A mediados de la década del 20 del siglo pasado, la teoría de la relatividad desarrollada por Albert Einstein era una teoría sólidamente establecida dentro del mundo científico [58, 59], mientras que la mecánica cuántica empezaba a dar sus primeros pasos como teoría nueva que intentaba describir el mundo físico a pequeñas escalas [60, 61, 62, 63].

La ecuación de onda elaborada por Schrödinger describía el comportamiento de un electrón en diferentes situaciones, y los resultados obtenidos reproducían muchos de los fenómenos experimentales de la época. Sin embargo, se sabía que dicha ecuación no era consistente con la teoría de la relatividad por la sencilla razón de que la variable temporal y las variables espaciales eran tratadas de manera diferente, lo cual no puede ocurrir en una teoría relativista.

Varios científicos de la época intentaron encontrar una ecuación que respondiera a la mecánica cuántica (a partir del principio de correspondencia) y que fuera consistente con la relatividad. De allí surgió la ecuación de Klein-Gordon, la cual describe el comportamiento de partículas de espín cero [64, 65]. Poco tiempo después Dirac propuso la ecuación que describe el comportamiento de un electrón (en general, de un fermión) de manera consistente con la teoría de la relatividad [66].

Una de las grandes novedades que aparecieron a partir de las soluciones de la ecuación de Dirac fué la aparición de los estados de energía negativa a los que puede acceder un electrón. Dichos estados no están acotados por debajo, por lo que es imposible encontrar un mínimo de energía para un sistema dado. Si esto fuera correcto los sistemas atómicos o moleculares no podrían existir en la forma estable en que se conocen.

La reinterpretación de los estados electrónicos de energía negativa a partir de una teoría de huecos fue una idea desarrollada brillantemente por Dirac. Tiene la ventaja de ofrecer imágenes sencillas para la interpretación de ciertos resultados, además de servir de guía para la obtención de una teoría correcta y completa. Sin embargo posee muchos defectos y contradicciones en cuanto se intenta obtener datos precisos, por lo que es imprescindible avanzar un paso más en la teoría y describir los sistemas físicos a nivel atómico o molecular mediante el concepto de campos.

Para establecer la teoría cuántica de campos conviene aplicar el método basado en el principio de correspondencia y tomar el formalismo canónico de Hamilton del campo clásico. En este caso el formalismo se aplica a un sistema que comprende un número infinito de grados de libertad.

2.1.1. Ecuación de Dirac

El sistema de unidades que utilizaremos es el más apropiado para el régimen relativista, en el cual $\hbar = c = 1$, y la métrica del espacio-tiempo utilizada es aquella en la que el tensor métrico tiene traza igual a -2, es decir $g^{00} = -g^{11} = -g^{22} = -g^{33} = 1$.

La ecuación de Dirac para una partícula libre se escribe

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)\psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

donde α , y β son matrices cuadradas de orden 4. En la representación estandar

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1_{2 \times 2} & 0 \\ 0 & -1_{2 \times 2} \end{pmatrix}$$

σ_k son las matrices de Pauli

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

y $1_{2 \times 2}$ representa la matriz identidad de orden 2. Estas representaciones de las matrices de Dirac no son las únicas posibles, y en otras secciones, por conveniencia, se utilizarán otras representaciones.

En el sistema de unidades que estamos adoptando, la ecuación (2.1) se escribe como

$$(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m)\psi(\mathbf{x}, t) = i \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (2.2)$$

Si se propone como solución de la ecuación (2.2) el *ansatz* de ondas planas

$$\psi(\mathbf{x}, t) = u(\mathbf{x})e^{-ip \cdot x} \quad (2.3)$$

donde $p \cdot x$ representa el producto escalar de cuatro componentes, es decir

$$p \cdot x = Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \quad (2.4)$$

se obtiene la ecuación de autovalores

$$(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m)u(\mathbf{x}) = Eu(\mathbf{x}) \quad (2.5)$$

donde los autovalores de energía E corresponden a

$$E = \pm \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2} \quad (2.6)$$

Esta expresión muestra claramente la existencia de soluciones de energía positiva y negativa. Para el caso del electrón en reposo se tiene

$$E = \pm m \quad (2.7)$$

2.1.2. Energía relativista de estados ligados

Si el electrón se encuentra sometido a la acción de un campo externo, como ser el campo electrostático generado por un núcleo atómico, algunas de las soluciones de la ecuación de Dirac corresponderán a estados ligados del electrón.

Vamos a trabajar en la representación de Heisenberg, en la cual la dependencia temporal de los operadores está determinada por un hamiltoniano que incluye la interacción con el campo externo [67]. El campo electrónico $\psi(x)$ en esta representación satisface la ecuación de campo, el cual puede escribirse en forma covariante,

$$\left[i\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} - m + e\gamma^\mu A_\mu(x) \right] \psi(x) = 0 \quad (2.8)$$

Se ha hecho explícito que la carga del electrón es $-e$ y que las matrices γ se definen como

$$\boldsymbol{\gamma} = \beta \boldsymbol{\alpha}, \quad \gamma^0 = \beta \quad (2.9)$$

De esta manera, $\psi(x)$ es un espinor de cuatro componentes $\psi_i(x)$, $i = 1, \dots, 4$, o cuadri-espinor. Esta no resulta ser la ecuación de Dirac en el sentido original de Dirac, pues $\psi(x)$ no es una función de onda compleja sino que es un operador cuántico.

Las funciones de onda complejas de Dirac u y v se definen como

$$u_N(x) = \langle \Phi_0 | \psi(x) | \Phi_N \rangle \quad (2.10)$$

$$v_N(x) = \langle \Phi_N | \psi(x) | \Phi_0 \rangle \quad (2.11)$$

donde los Φ_N forman un conjunto completo de vectores de estado ortonormales entre sí, siendo Φ_0 el estado vacío.

Se puede utilizar una representación particular de las matrices de Dirac definidas como

$$\boldsymbol{\gamma} = i \begin{pmatrix} 0 & -\boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad i\gamma^0 = \beta = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Con ello, las funciones de onda $u_N(x)$ y $v_N(x)$ satisfacen la ecuación homogénea de Dirac

$$\left[\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} + m + ie\gamma^\mu A_\mu(x) \right] u_N(x) = \left[\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} + m + ie\gamma^\mu A_\mu(x) \right] v_N(x) = 0 \quad (2.13)$$

La invariancia por traslación nos dice entonces que u_N y v_N deben tener la siguiente dependencia temporal

$$u_N(\mathbf{x}, t) = e^{-iE_N t} u_N(\mathbf{x}), \quad v_N(\mathbf{x}, t) = e^{+iE_N t} v_N(\mathbf{x}) \quad (2.14)$$

Las ecuaciones homogéneas de Dirac se transforman entonces

$$i\gamma^0 [\boldsymbol{\gamma} \cdot \nabla + m + ie\gamma^\mu A_\mu(x)] u_N(\mathbf{x}) = E_N u_N(\mathbf{x}) \quad (2.15)$$

$$i\gamma^0 [\boldsymbol{\gamma} \cdot \nabla + m + ie\gamma^\mu A_\mu(x)] v_N(\mathbf{x}) = -E_N v_N(\mathbf{x}) \quad (2.16)$$

La segunda ecuación muestra la existencia de soluciones de energía negativa, las cuales son necesarias para obtener un conjunto completo de funciones de onda.

Si se considera el caso particular de un electrón sometido a la fuerza de interacción electrostática con un núcleo atómico, se tiene que $\mathbf{A}(x) = 0$. Introduciendo funciones de onda de dos componentes f_N y g_N relacionadas por

$$u_N = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} f_N + ig_N \\ f_N - ig_N \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

la ecuación de autovalores para u_N toma la forma de dos ecuaciones acopladas

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) f_N = (E_N + eA^0 + m) g_N \quad (2.18)$$

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) g_N = -(E_N + eA^0 - m) f_N \quad (2.19)$$

En el caso no relativista, donde $eA^0 r \approx Z\alpha \ll 1$, la energía de ligadura $m - E_N$ es del orden $mZ^2\alpha^2$, mientras que el operador gradiente es del orden $mZ\alpha$. Por lo tanto, la función g_N es más pequeña que f_N en un factor $Z\alpha$. La componente “pequeña” de la función de onda electrónica se puede escribir aproximadamente como

$$g_N \cong \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) f_N}{2m} \quad (2.20)$$

Para encontrar las funciones de onda positrónicas se debe reemplazar E_N por $-E_N$, en cuyo caso la función f_N es más pequeña que g_N en el mismo factor. Si se insertan las

expresiones correspondientes a f y g en las ecuaciones acopladas (2.18) y (2.19), y se realizan las operaciones correspondientes, se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales acopladas

$$\frac{dG}{dr} + \frac{k+1}{r}G + (E + eA^0 - m)F = 0 \quad (2.21)$$

$$\frac{dF}{dr} - \frac{k-1}{r}F - (E + eA^0 + m)G = 0 \quad (2.22)$$

donde $k = \pm (j + \frac{1}{2})$.

Para el caso que estamos estudiando, el campo de Coulomb, es $eA^0 = Z\alpha/r$ y las soluciones cerca del origen son de la forma r^{s-1} . Por lo tanto se deben rechazar las soluciones con $s < 0$ para que sean normalizables. La condición de que la función de onda converja a un valor finito cuando $r \rightarrow \infty$ fija los valores de energía permitidos

$$E_{n,j} = m \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - Z^2\alpha^2}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (2.23)$$

en el cual n es el número cuántico principal con

$$j + \frac{1}{2} \leq n \quad (2.24)$$

Estas energías no dependen de la paridad. Solamente dependen de n y j , aunque para cada par de valores (n, j) existen dos soluciones correspondientes a los dos signos de k , o lo que es lo mismo, para las dos paridades posibles, excepto para el caso de $n = j + \frac{1}{2}$, en el cual solo se tiene $k > 0$ y la paridad es $(-1)^{j-\frac{1}{2}}$; esto es $\ell = j - \frac{1}{2}$.

Para átomos livianos, con $Z\alpha \ll 1$, la energía puede desarrollarse en serie de potencias de la forma

$$E = m \left[1 - \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} + \frac{Z^4\alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2j+1} \right) + \dots \right] \quad (2.25)$$

Los primeros dos términos representan la masa en reposo del electrón y la energía de

ligadura que se obtiene en la solución de la ecuación de Schrödinger. El término que depende tanto de j como de n es el tercero, el cual representa la primera corrección relativista.

Para $n = 1$ hay un solo valor del momento angular total, $j = \frac{1}{2}$ y como $n = j + \frac{1}{2}$, hay una sola paridad, $(-1)^{j-\frac{1}{2}} = +1$ correspondiente a $\ell = 0$. Resulta por lo tanto difícil establecer los efectos de las correcciones relativistas en el estado $n = 1$ de los átomos hidrogenoides. Por otro lado, para $n = 2$ se tiene un estado con $j = \frac{1}{2}$ y ambas paridades ($2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$) y un estado con $j = \frac{3}{2}$ con paridad negativa ($2p_{3/2}$). Con la expresión de la energía dada arriba, se puede calcular la diferencia de energía entre los estados p del hidrógeno [68]:

$$\begin{aligned} E(2p_{3/2}) - E(2p_{1/2}) &\cong \frac{\alpha^4 m_e}{32} = 4,5283 \times 10^{-5} eV \\ &= 2\pi\hbar \times 10948,98 \text{MHz} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Este desdoblamiento es conocido como *estructura fina* del estado atómico.

Por otro lado, la ecuación de Dirac no produce ninguna diferencia de energía entre los estados $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$, lo cual solo se pone de manifiesto cuando se introducen correcciones radiativas a dichos estados.

2.1.3. Teoría de Campos. El campo electromagnético

Para expresar las ecuaciones de Maxwell en forma covariante se debe introducir el tensor de campo antisimétrico

$$F^{\mu\nu}(x) = \begin{pmatrix} 0 & E_x & E_y & E_z \\ -E_x & 0 & B_z & -B_y \\ -E_y & -B_z & 0 & B_x \\ -E_z & B_y & -B_x & 0 \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

En términos de $F^{\mu\nu}$ y de la densidad de carga-corriente $j^\mu(x) = (\rho(x), \mathbf{j}(x))$, las ecuaciones de Maxwell se escriben

$$\partial_\nu F^{\mu\nu}(x) = j^\mu(x) \quad (2.28)$$

$$\partial^\lambda F^{\mu\nu}(x) + \partial^\mu F^{\nu\lambda}(x) + \partial^\nu F^{\lambda\mu}(x) = 0 \quad (2.29)$$

Debido a que $F^{\mu\nu}$ es antisimétrico, a partir de la ecuación (2.28) se obtiene

$$\partial_\mu j^\mu(x) = 0 \quad (2.30)$$

la cual es una ecuación de continuidad y representa simplemente la conservación de la carga-corriente.

El campo $F^{\mu\nu}$ puede expresarse en términos del cuadvivector potencial $A^\mu(x) = (\phi, \mathbf{A})$ como

$$F^{\mu\nu}(x) = \partial^\nu A^\mu(x) - \partial^\mu A^\nu(x) \quad (2.31)$$

En términos de estos potenciales, la ecuación (2.29) se transforma en

$$\square A^\mu(x) - \partial^\mu (\partial_\nu A^\nu(x)) = j^\mu(x) \quad (2.32)$$

Esas ecuaciones son invariantes de Lorentz, y también son invariantes bajo una transformación de gauge

$$A^\mu(x) \rightarrow A^\mu(x) + \partial^\mu f(x) \quad (2.33)$$

donde $f(x)$ es una función escalar arbitraria.

Las ecuaciones de campo pueden obtenerse a partir de una densidad lagrangiana de la forma

$$\mathfrak{L} = -\frac{1}{2} (\partial_\nu A_\mu(x)) (\partial^\nu A^\mu(x)) - j_\mu(x) A^\mu(x) \quad (2.34)$$

procedimiento que resulta ser el más adecuado para la cuantización. Aquí las cuatro componentes de $A^\mu(x)$ deben ser tratadas como campos independientes a partir de un

principio variacional. Esta densidad lagrangiana conduce a las ecuaciones de campo

$$\square A^\mu(x) = j^\mu(x) \quad (2.35)$$

La comparación entre la ecuación(2.32) y la ecuación anterior muestra que ambas son equivalentes solo si el potencial $A^\mu(x)$ satisface la condición

$$\partial_\mu A^\mu(x) = 0 \quad (2.36)$$

Esta condición se conoce como gauge de Lorentz, el cual tiene algunas ventajas importantes respecto de las otras condiciones de gauge. Primero, esta condición es invariante de Lorentz y es diferente al gauge de Coulomb, el cual descompone el campo en componentes transversales y longitudinales y, por lo tanto, es dependiente del sistema de referencia elegido. Segundo, las ecuaciones de campo (2.35) son más simples de resolver en el gauge de Lorentz que en el de Coulomb. En particular, para el caso de campo libre ($j^\mu(x) = 0$) las ecuaciones de campo se reducen a las ecuaciones de Klein-Gordon.

$$\square A^\mu(x) = 0 \quad (2.37)$$

La ecuación (2.37) nos permite expandir el campo electromagnético libre $A^\mu(x)$ en un conjunto completo de soluciones de la ecuación de onda

$$A^\mu(x) = A^{\mu+}(x) + A^{\mu-}(x) \quad (2.38)$$

donde

$$A^{\mu+}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \frac{1}{(2\omega_k)^{1/2}} \sum_r \varepsilon_r^\mu(\mathbf{k}) a_r(\mathbf{k}) e^{-ikx} \quad (2.39)$$

$$A^{\mu-}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \frac{1}{(2\omega_k)^{1/2}} \sum_r \varepsilon_r^\mu(\mathbf{k}) a_r^\dagger(\mathbf{k}) e^{ikx} \quad (2.40)$$

siendo $a_r(\mathbf{k})$ y $a_r^\dagger(\mathbf{k})$ operadores de aniquilación y creación de fotones respectivamente. $a_r(\mathbf{k})$ aniquila un fotón con vector de onda \mathbf{k} y estado de polarización r , y $a_r^\dagger(\mathbf{k})$ crea un fotón con vector de onda \mathbf{k} y estado de polarización r . La suma sobre r se realiza desde $r = 0$ hasta $r = 3$, lo cual corresponde al hecho de que, para el cuadrivector $A^\mu(x)$ existen, para cada valor de \mathbf{k} , cuatro estados de polarización linealmente independientes. Ellos están descritos por los vectores de polarización $\varepsilon_r^\mu(\mathbf{k})$, los cuales elegimos que sean reales y que satisfagan las siguientes relaciones de ortonormalidad y completitud

$$\varepsilon_r(\mathbf{k})\varepsilon_s(\mathbf{k}) = \varepsilon_{r\mu}(\mathbf{k})\varepsilon_s^\mu(\mathbf{k}) = -\zeta_r\delta_{rs} \quad (2.41)$$

$$\sum_r \zeta_r \varepsilon_r^\mu(\mathbf{k})\varepsilon_r^\nu(\mathbf{k}) = -g^{\mu\nu} \quad (2.42)$$

donde $g^{\mu\nu}$ es el tensor métrico y

$$\zeta_0 = 1, \quad \zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = -1 \quad (2.43)$$

Imponiendo relaciones de conmutación a los coeficientes de expansión se obtienen las siguientes relaciones de conmutación para las componentes del campo

$$[A^\mu(\mathbf{x}, t), A^\nu(\mathbf{y}, t)] = [\dot{A}^\mu(\mathbf{x}, t), \dot{A}^\nu(\mathbf{y}, t)] = 0 \quad (2.44)$$

$$[A^\mu(\mathbf{x}, t), \dot{A}^\nu(\mathbf{y}, t)] = -ig^{\mu\nu}\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (2.45)$$

Las relaciones de conmutación covariante para los campos puede escribirse de una manera más compacta como

$$[A^\mu(x), A^\nu(y)] = iD^{\mu\nu}(x - y) \quad (2.46)$$

donde $D^{\mu\nu}(x - y)$ es el propagador fotónico dado por

$$D^{\mu\nu}(x - y) = \frac{-g^{\mu\nu}}{(2\pi)^4} \int \frac{d^4k}{k^2 + i\epsilon} e^{-ik \cdot (x-y)} \quad (2.47)$$

2.1.4. El campo de Dirac

Como hemos visto, la ecuación de Dirac para partículas libre de masa en reposo m se escribe como

$$[\boldsymbol{\alpha} \cdot (-i\nabla) + \beta m] \psi(\mathbf{x}, t) = i \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (2.48)$$

donde $\boldsymbol{\alpha}$ y β son matrices cuadradas de orden 4 en la representación estandar definidas en la sección 2.1.1.

Esta ecuación puede también escribirse en forma covariante

$$\left(i\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} - m \right) \psi(x) = 0 \quad (2.49)$$

La función de onda adjunta $\bar{\psi}(x)$ está definida por

$$\bar{\psi}(x) = \psi^\dagger(x) \gamma^0 \quad (2.50)$$

y satisface la ecuación de Dirac adjunta

$$\left(i \frac{\partial}{\partial x^\mu} \gamma^\mu + m \right) \bar{\psi}(x) = 0 \quad (2.51)$$

La ecuación de Dirac para los campos puede obtenerse a partir de una densidad langrangiana de la forma

$$\mathfrak{L} = \bar{\psi}(x) \left(i\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} - m \right) \psi(x) \quad (2.52)$$

y de la variación de la integral de acción independientemente con respecto a los campos ψ_α y $\bar{\psi}_\alpha$.

Para cuantizar el campo de Dirac, se lo debe expandir en un conjunto completo de soluciones ortonormales de la ecuación de Dirac, y luego imponer relaciones de anticon-

mutación a los coeficientes de expansión

$$\psi(x) = \psi^+(x) + \psi^-(x) \quad (2.53)$$

$$\psi^+(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3p \left(\frac{m}{E_p}\right)^{1/2} \sum_{\sigma} c_{\sigma}(\mathbf{p}) u_{\sigma}(\mathbf{p}) e^{-ip \cdot x} \quad (2.54)$$

$$\psi^-(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3p \left(\frac{m}{E_p}\right)^{1/2} \sum_{\sigma} d_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{p}) v_{\sigma}(\mathbf{p}) e^{ip \cdot x} \quad (2.55)$$

Los índices σ representan los estados de los espines; los símbolos $c_{\sigma}(\mathbf{p})$ y $d_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{p})$ representan operadores. Al actuar sobre un estado del sistema $c_{\sigma}(\mathbf{p})$ aniquila un electrón en un estado de energía positiva con momento \mathbf{p} y espín σ y $d_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{p})$ crea un positrón en un estado de energía negativa con momento \mathbf{p} y espín σ . Las funciones $u_{\sigma}(\mathbf{p})$ y $v_{\sigma}(\mathbf{p})$ son las soluciones independientes de las ecuaciones

$$(\gamma^{\mu} p_{\mu} - m) u(\mathbf{p}, \sigma) = 0 \quad (2.56)$$

y

$$(\gamma^{\mu} p_{\mu} + m) v(\mathbf{p}, \sigma) = 0 \quad (2.57)$$

Para el campo adjunto se tiene

$$\bar{\psi}(x) = \bar{\psi}^+(x) + \bar{\psi}^-(x) \quad (2.58)$$

$$\bar{\psi}^+(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3p \left(\frac{m}{E_p}\right)^{1/2} \sum_{\sigma} d_{\sigma}(\mathbf{p}) \bar{v}_{\sigma}(\mathbf{p}) e^{-ip \cdot x} \quad (2.59)$$

$$\bar{\psi}^-(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3p \left(\frac{m}{E_p}\right)^{1/2} \sum_{\sigma} c_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{p}) \bar{u}_{\sigma}(\mathbf{p}) e^{ip \cdot x} \quad (2.60)$$

El operador $d_{\sigma}(\mathbf{p})$ aniquila un positrón en un estado de energía negativa con momento \mathbf{p} y espín σ y $c_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{p})$ crea un electrón en un estado de energía positiva con momento \mathbf{p} y espín σ .

La ecuación de Dirac describe partículas de espín $\frac{1}{2}$, tales como electrones, los cuales obedecen al principio de exclusión de Pauli y a la estadística de Fermi-Dirac. Por lo tanto, imponiendo relaciones de anticonmutación a los coeficientes de expansión se obtiene

$$\left[c_{\sigma}(\mathbf{p}), c_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{p}') \right]_{+} = \left[d_{\sigma}(\mathbf{p}), d_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{p}') \right]_{+} = \delta_{pp'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.61)$$

y todas las otras relaciones de anticonmutación se anulan

$$\begin{aligned} [c_{\sigma}, c_{\sigma'}]_{+} &= [c_{\sigma}^{\dagger}, c_{\sigma'}^{\dagger}]_{+} = [d_{\sigma}, d_{\sigma'}]_{+} = [d_{\sigma}^{\dagger}, d_{\sigma'}^{\dagger}]_{+} = 0 \\ [c_{\sigma}, d_{\sigma'}]_{+} &= [c_{\sigma}, d_{\sigma'}^{\dagger}]_{+} = [c_{\sigma}^{\dagger}, d_{\sigma'}]_{+} = [c_{\sigma}^{\dagger}, d_{\sigma'}^{\dagger}]_{+} = 0 \end{aligned} \quad (2.62)$$

Estas relaciones de anticonmutación entre los coeficientes de expansión conducen a las relaciones de anticonmutación entre los campos de Dirac $\psi(x)$ y $\bar{\psi}(x)$

$$[\psi(x), \bar{\psi}(y)]_{+} = iS(x - y)$$

en la cual se omitieron los subíndices, es decir, se consideran como ecuaciones matriciales de orden 4x4. La función $S(x - y)$ se define como

$$S(x - y) = \frac{-1}{(2\pi)^4} \int d^4p \frac{\gamma_{\mu} p^{\mu} + m}{p^2 - m^2 + i\epsilon} e^{-ip \cdot (x-y)} \quad (2.63)$$

Esta es la expresión del denominador propagador electrónico.

2.1.5. Interacciones entre los campos de Dirac y electromagnético

La evolución del sistema completo formado por el par electrón-positrón, los campos electromagnéticos y su interacción, está descripta por una densidad lagrangiana

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}_0 + \mathfrak{L}_I \quad (2.64)$$

siendo la densidad lagrangiana de los campos libres

$$\mathfrak{L}_0 = N \left[\bar{\psi}(x) \left(i\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} - m \right) \psi(x) - \frac{1}{2} (\partial_\nu A_\mu(x)) (\partial^\nu A^\mu(x)) \right] \quad (2.65)$$

y la densidad lagrangiana de interacción

$$\mathfrak{L}_I = N [-j^\mu(x)A_\mu(x)] = N [e\bar{\psi}(x)\gamma^\mu A_\mu(x)\psi(x)] \quad (2.66)$$

donde N representa el producto normal de operadores. Este producto significa que los operadores de aniquilación deben colocarse a la derecha de los operadores de creación, de tal manera que el valor esperado en el estado vacío de todos los observables se hace cero.

2.1.6. Matriz de dispersión o matriz S

La probabilidad de transición de un proceso que lleve a un sistema desde un estado inicial $|i\rangle$ a un estado final $|f\rangle$ debido a una interacción bien definida, está dado por la expresión

$$\langle f | S | i \rangle = S_{fi} \quad (2.67)$$

donde S es la matriz de dispersión, que contiene la información completa acerca de todos los posibles procesos de dispersión de una manera adecuada. De ella se pueden extraer las amplitudes de transición para un proceso específico a cualquier orden en teoría de perturbaciones. Dicha matriz se puede escribir en forma covariante como

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int \dots \int d^4x_1 d^4x_2 \dots d^4x_n T \{ \mathcal{H}_I(x_1) \mathcal{H}_I(x_2) \dots \mathcal{H}_I(x_n) \} \quad (2.68)$$

En esta ecuación T representa el producto de operadores ordenados temporalmente. Este ordenamiento se define como

$$T \{ \phi(t_1), \phi(t_2) \} = \begin{cases} \phi(t_1)\phi(t_2) & \text{si } t_2 > t_1 \\ \phi(t_2)\phi(t_1) & \text{si } t_1 > t_2 \end{cases} \quad (2.69)$$

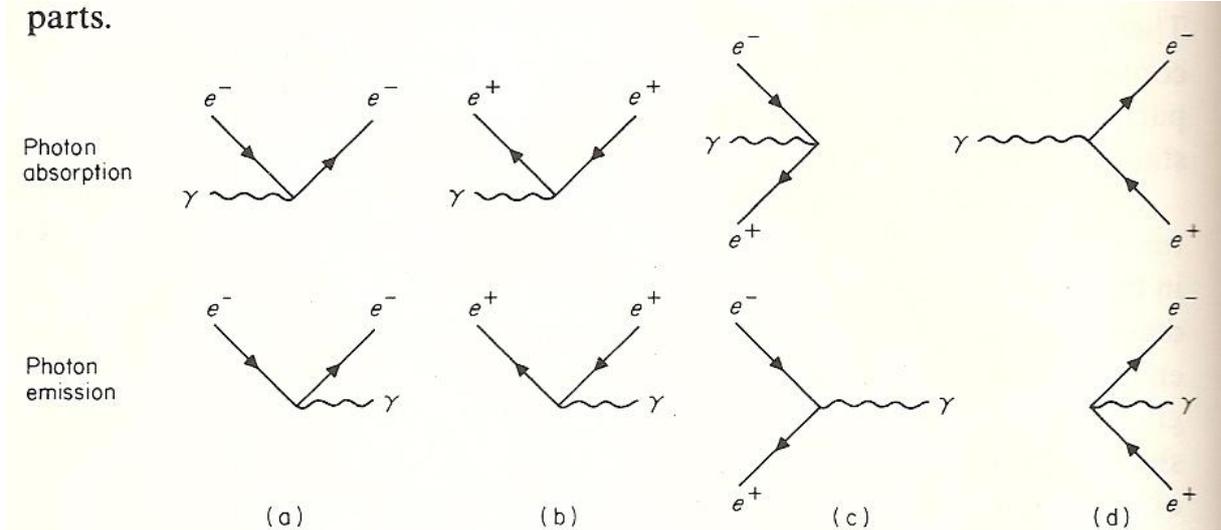
y \mathcal{H}_I representa la densidad hamiltoniana de interacción, que está dada por la expresión

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I &= -\mathcal{L}_I = -eN [\bar{\psi}(x)\gamma^\mu A_\mu(x)\psi(x)] \\ &= -eN [(\bar{\psi}^+ + \bar{\psi}^-) \gamma^\mu (A_\mu^+ + A_\mu^-) (\psi^+ + \psi^-)]_x \end{aligned} \quad (2.70)$$

La expansión dada por la ecuación (2.68) consiste en la suma de términos de diferentes órdenes en las interacciones entre los campos. Al nivel más bajo (primer orden) se obtienen ocho términos que corresponden a la absorción o emisión de un fotón junto con la difusión de un electrón o un positrón; o a la creación o aniquilación de pares, tal como lo muestra la Fig. 2.1. Sin embargo, estos procesos no son procesos físicos reales pues en ninguno de ellos se cumple la conservación simultánea del momento y la energía para partículas reales. Por lo tanto para estas transiciones se tiene

$$\langle f | S^{(1)} | i \rangle = 0 \quad (2.71)$$

Figura 2.1: Procesos a primer orden



En forma más general se cumple

$$\langle f | S^{(n)} | i \rangle = 0 \quad (2.72)$$

para cualquier proceso no físico, es decir, para transiciones entre estados reales que violan una ley de conservación.

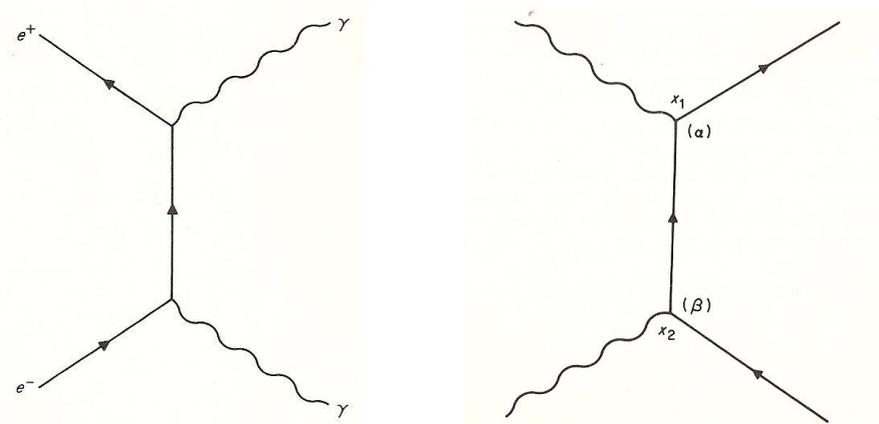
Para obtener procesos físicos reales se debe incluir, como mínimo, términos de segundo orden designados por $S^{(2)}$.

$$S^{(2)} = \frac{(-i)^2}{2!} \int d^4x_1 d^4x_2 T \{ \mathcal{H}_I(x_1) \mathcal{H}_I(x_2) \} \quad (2.73)$$

Entre este tipo de procesos también se encuentran algunos no permitidos. Pero la mayoría cumplen con las leyes de conservación y por lo tanto son procesos permitidos, como ser el efecto Compton para electrones o positrones; y creación o aniquilación de un par de fotones, como se muestran en la Fig. 2.2.

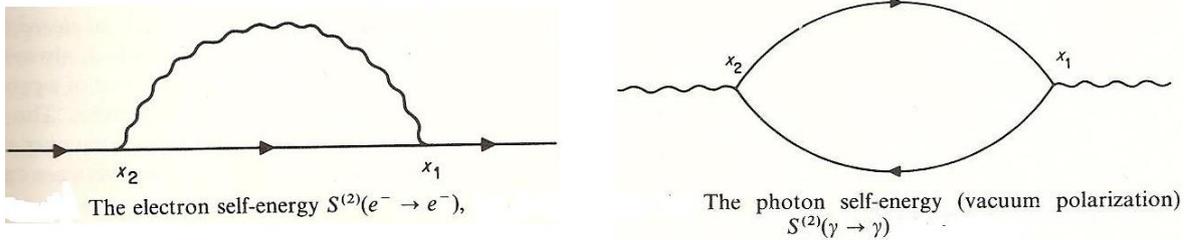
Además de los procesos a segundo orden mencionados anteriormente, existen otros

Figura 2.2: Creación y aniquilación de un par de fotones



de gran importancia en QED: la *autoenergía* del electrón y la *polarización del vacío*. El primero se refiere a la interacción entre un electrón desnudo y el campo electromagnético generado por él mismo, lo que lo convierte en un electrón *físico* o real. Ambos procesos se representan en la Fig. 2.3.

Figura 2.3: Autoenergías del electrón y del fotón



Lo que ocurre es que el electrón emite un fotón, el cual es reabsorbido por el mismo electrón posteriormente. Esto modifica la energía del sistema, esto es, la masa del electrón físico es diferente a la masa del electrón desnudo. La evaluación de ese término conduce a integrales divergentes, las cuales pueden ser eliminadas mediante un proceso de *renormalización* de la masa y la carga del electrón.

El segundo proceso se refiere a la *autoenergía del fotón* debida a la interacción entre el

campo electromagnético y los campos electrón-positrón, lo que permite que a partir del fotón se cree un par virtual electrón-positrón, que se aniquila posteriormente. Un campo electromagnético externo (como ser el campo de un núcleo) modificará la distribución de ese par electrón-positrón produciendo la *polarización del vacío*, de la misma forma que se polariza un medio dieléctrico. Al igual que en el caso de la autoenergía del electrón, este término conduce a integrales divergentes, las cuales se pueden eliminar también mediante un proceso de renormalización.

2.1.7. Correcciones radiativas a estados ligados

Vamos a considerar ahora las correcciones radiativas (aquellas que involucran intercambio de fotones entre un par de electrones) debidas a la interacción de los electrones con el campo electromagnético cuantizado, es decir, el campo externo de la partícula cargada [67]. Esas correcciones radiativas pueden ser calculadas usando los diagramas de Feynman, con el efecto completo del campo externo, el cual modifica el propagador del campo electrónico. Por lo tanto, cada vértice de un diagrama con un propagador electrónico sin interacción $-iS_A(x-y)$ debe ser reemplazado por un propagador corregido

$$\begin{aligned}
 -iS_A(x,y) &= -iS(x-y) + (-i)^2 \int d^4z_1 S(x-z_1) e\gamma^\mu A_\mu(z_1) S(z_1-y) \\
 &+ (-i)^3 \int d^4z_1 \int d^4z_2 S(x-z_1) e\gamma^\mu A_\mu(z_1) S(z_1-z_2) e\gamma^\nu A_\nu(z_2) S(z_2-y) + \dots \quad (2.74)
 \end{aligned}$$

Estas correcciones modifican las funciones de onda: $U_N = u_N + \delta u_N$ y $V_N = v_N + \delta v_N$; y las energías de los estados ligados. El propagador no corregido puede escribirse en términos de las funciones de onda no corregidas como

$$S_A(\mathbf{x}, \mathbf{y}, E) = \sum_N \frac{u_N(\mathbf{x}) \bar{u}_N(\mathbf{y})}{E_N - E - i\varepsilon} - \sum_N \frac{v_N(\mathbf{x}) \bar{v}_N(\mathbf{y})}{E_N + E - i\varepsilon} \quad (2.75)$$

Por lo tanto el propagador corregido se puede escribir como

$$\begin{aligned}
S'_A(\mathbf{x}, \mathbf{y}, E) &\simeq S_A(\mathbf{x}, \mathbf{y}, E) + \sum_N \frac{\delta u_N(\mathbf{x})\bar{u}_N(\mathbf{y}) + u_N(\mathbf{x})\delta\bar{u}_N(\mathbf{y})}{E_N - E} \\
&\quad + \sum_N \frac{\delta v_N(\mathbf{x})\bar{v}_N(\mathbf{y}) + v_N(\mathbf{x})\delta\bar{v}_N(\mathbf{y})}{E_N + E} \\
&\quad - \sum_N \frac{u_N(\mathbf{x})\bar{u}_N(\mathbf{y})\delta E_N}{(E_N - E)^2} + \sum_N \frac{v_N(\mathbf{x})\bar{v}_N(\mathbf{y})\delta E_N}{(E_N + E)^2}
\end{aligned} \tag{2.76}$$

donde se ha eliminado el término $i\varepsilon$ porque no estamos trabajando con procesos continuos de dispersión.

Vamos a considerar ahora las correcciones radiativas al orden más bajo del propagador completo. Las reglas de Feynman dan la expresión del propagador completo a este orden como $S'_A = S_A + \delta S_A$, con el término correctivo dado por

$$\delta S_A(x, y) = \int d^4z \int d^4w S_A(x, z) \sum_A^*(z, w) S_A(w, y) \tag{2.77}$$

donde \sum_A^* es la suma de todos los diagramas de un lazo (*one-loop*) con una línea electrónica entrante y una línea electrónica saliente calculadas usando $S_A(x, y)$ en lugar de $S(x - y)$ para líneas electrónicas internas, más términos renormalizados a segundo orden.

Usando la variable energía en lugar de la temporal, se obtiene

$$\delta S_A(\mathbf{x}, \mathbf{y}, E) = \int d^3z \int d^3w S_A(\mathbf{x}, \mathbf{z}, E) \sum_A^*(\mathbf{z}, \mathbf{w}, E) S_A(\mathbf{w}, \mathbf{y}, E) \tag{2.78}$$

donde

$$\sum_A^*(\mathbf{z}, \mathbf{w}, E) = \int dz^0 e^{iE(z^0 - w^0)} \sum_A^*(z, w) \tag{2.79}$$

La corrección al propagador electrónico depende del mismo propagador sin corregir. Por lo tanto insertando la ecuación (2.75) en la ecuación (2.78) se obtiene la corrección

al propagador

$$\begin{aligned} \delta S_A(\mathbf{x}, \mathbf{y}, E) = & \int d^3z \int d^3w \sum_A^* (\mathbf{z}, \mathbf{w}, E) \times \\ & \sum_N \left[\frac{u_N(\mathbf{x}) \bar{u}_N(\mathbf{z}) u_N(\mathbf{w}) \bar{u}_N(\mathbf{y})}{(E_N - E)^2} - \frac{u_N(\mathbf{x}) \bar{u}_N(\mathbf{z}) v_N(\mathbf{w}) \bar{v}_N(\mathbf{y})}{E_N^2 - E^2} + \right. \\ & \left. - \frac{v_N(\mathbf{x}) \bar{v}_N(\mathbf{z}) u_N(\mathbf{w}) \bar{u}_N(\mathbf{y})}{E_N^2 - E^2} + \frac{v_N(\mathbf{x}) \bar{v}_N(\mathbf{z}) v_N(\mathbf{w}) \bar{v}_N(\mathbf{y})}{(E_N + E)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.80)$$

Comparando esta ecuación con la ec. (2.76) se pueden obtener las correcciones a la energía del estado N

$$\delta E_N = - \int d^3z \int d^3w \bar{u}_N(\mathbf{z}) \sum_A^* (\mathbf{z}, \mathbf{w}, E_N) u_N(\mathbf{w}) \quad (2.81)$$

O en el espacio de los momentos

$$\delta E_N = - \int d^3p' \int d^3p \bar{u}_N(\mathbf{p}') \sum_A^* (\mathbf{p}', \mathbf{p}, E_N) u_N(\mathbf{p}) \quad (2.82)$$

donde las u_N son las soluciones de la ecuación de Dirac homogénea.

Para realizar el cálculo de la corrección a la energía debido a las correcciones radiativas es usual dividir la integral sobre la energía de los fotones virtuales en un rango de baja energía (en el cual se puede tratar a los electrones de manera no relativista, pero incluyendo los efectos del campo externo a todos los órdenes) y un rango de alta energía (el cual debe incluir los efectos relativistas aunque solo los efectos de orden más bajo en el campo externo). Para esto vamos a incluir una *masa ficticia* μ del fotón, elegida de tal forma que su energía sea mucho mayor que la energía cinética típica del electrón; pero a su vez, su momento sea mucho menor que el momento típico del electrón. Para un campo coulombiano esta cantidad requiere que

$$(Z\alpha)^2 m_e \ll \mu \ll Z\alpha m_e \quad (2.83)$$

Entonces el corrimiento de energía se escribe como una suma de dos términos: uno de *alta energía* y uno de *baja energía*. La ventaja de este procedimiento es que permite

utilizar resultados conocidos de cálculos relativistas de las correcciones radiativas. Por supuesto, el resultado final debe ser independiente de la masa μ del fotón. Por lo tanto, las contribuciones provenientes de ella en las regiones de alta y baja energía deben cancelarse, dando por resultado [67]

$$\begin{aligned} \delta E_N &= [\delta E_N]_{\text{alta energía}} + [\delta E_N]_{\text{baja energía}} \\ \delta E_N &= \frac{e^2}{6\pi^2} \sum_M (E_M - E_N) |\mathbf{v}_{MN}|^2 \left[\ln \left(\frac{m_e}{2|E_N - E_M|} \right) + \frac{5}{6} - \frac{1}{5} \right] \\ &\quad - \frac{e^2}{16\pi^2 m_e^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla (eA^0(\mathbf{x})) \times \mathbf{p})_{NN} \end{aligned} \quad (2.84)$$

En esta ecuación la diferencia $E_M - E_N$ corresponde a la energía de excitación desde el estado N al estado M y $|\mathbf{v}_{MN}|^2$ se define como

$$|\mathbf{v}_{MN}|^2 = \frac{1}{m^2} \int d^3x f_N^\dagger(\mathbf{x}) \nabla^2 f_M(\mathbf{x}) \quad (2.85)$$

siendo $f_M(\mathbf{x})$ la componente grande del cuadri-espinor de Dirac.

Debido a que las diferencias de energía son aproximadamente constantes cuando los átomos del sistema bajo estudio no son muy pesados, se puede definir una energía de excitación media ΔE , la cual se puede considerar constante.

Este resultado es válido para un potencial electrostático general. Para el caso particular del potencial electrostático de Coulomb, con $A^0(\mathbf{x}) = Ze/|\mathbf{x}|$ se tiene

$$\sum_M (E_M - E_N) |\mathbf{v}_{MN}|^2 = \frac{Ze^2}{2m_e^2} (\delta(\mathbf{x}))_{NN} = \frac{Ze^2}{2m_e^2} (f_N^\dagger(0) f_N(0)) \quad (2.86)$$

Este término es distinto de cero solamente para $\ell = 0$. También los elementos de matriz en el último término de la ecuación (2.84) adquieren el valor

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla (eA^0(\mathbf{x})) \times \mathbf{p})_{NN} = -Ze \left(\frac{1}{r^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \right)_{NN} \quad (2.87)$$

el cual es distinto de cero solamente para $\ell \neq 0$. Es útil, por lo tanto, dividir las consideraciones entre los dos casos: $\ell = 0$ y $\ell \neq 0$.

i. $\ell = 0$

$$[\delta E_N]_{n,\ell=0} = \frac{4\alpha (Z\alpha)^4 m_e}{3\pi n^3} \left[\ln \left(\frac{m_e}{2\Delta E_{n,\ell=0}} \right) + \frac{19}{30} \right] \quad (2.88)$$

ii. $\ell \neq 0$

$$[\delta E_N]_{jn\ell} = -\frac{4\alpha (Z\alpha)^4 m_e}{3\pi n^3} \ln \left(\frac{2\Delta E_{jn\ell}}{Z^2 \alpha^2 m_e} \right) + \frac{\alpha (Z\alpha)^4 m_e}{2\pi n^3} \left[\frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \right] \quad (2.89)$$

Las Ecs. (2.88) y (2.89) nos proporcionan la corrección a la energía de los estados ligados debido a las correcciones radiativas.

2.1.8. Corrimiento de Lamb

Por último, se pueden utilizar las expresiones finales encontradas arriba para obtener resultados numéricos de los corrimientos de energía para el átomo de hidrógeno. Las energías de excitación media fueron calculadas numéricamente usando funciones de onda no relativistas [69], obteniéndose los siguientes resultados para diferentes estados electrónicos:

$$\Delta E_{1s} = 19,76926691 \text{ Ry}$$

$$\Delta E_{2s} = 16,63934203 \text{ Ry}$$

$$\Delta E_{2p} = 0,97042932 \text{ Ry}$$

donde $1 \text{ Ry} = m_e \alpha^2 / 2 = 13,6057 \text{ eV}$. La ecuación (2.88) da entonces

$$\begin{aligned}
[\delta E]_{1s} &= \frac{4\alpha^5 m_e}{3\pi} \left[\ln \left(\frac{m_e}{2\Delta E_{1s}} \right) + \frac{19}{30} \right] = 3,3612 \times 10^{-5} eV \\
&= 2\pi\hbar \times 8127,04 \text{MHz} \\
[\delta E]_{2s} &= \frac{\alpha^5 m_e}{6\pi} \left[\ln \left(\frac{m_e}{2\Delta E_{2s}} \right) + \frac{19}{30} \right] = 4,2984 \times 10^{-6} eV \\
&= 2\pi\hbar \times 1039,31 \text{MHz}
\end{aligned}$$

mientras que de la ecuación (2.89) se obtiene

$$\begin{aligned}
[\delta E]_{2p_{1/2}} &= \frac{\alpha^5 m_e}{6\pi} \left[\ln \left(\frac{\alpha^2 m_e}{2\Delta E_{2p}} \right) - \frac{1}{8} \right] = -5,3269 \times 10^{-8} eV \\
&= 2\pi\hbar \times -12,88 \text{MHz}
\end{aligned}$$

El clásico corrimiento de Lamb es la diferencia de energía entre los estados $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ del átomo de hidrógeno; estados que deberían ser degenerados en ausencia de correcciones radiativas. Con los valores obtenidos anteriormente se tiene

$$[\delta E]_{2s_{1/2}} - [\delta E]_{2p_{1/2}} = 4,35167 \times 10^{-6} eV = 2\pi\hbar \times 1052,19 \text{MHz}$$

Las correcciones a la energía debidas a correcciones radiativas calculadas arriba sirven como base para obtener las correcciones radiativas a las propiedades magnéticas, en particular el apantallamiento magnético nuclear, lo que corresponde a uno de los aspectos importantes de esta tesis.

2.2. Propiedades magnéticas

Es común utilizar la expresión “propiedades moleculares” para referirse a cualquier atributo físico de una molécula, preferiblemente sensible a mediciones experimentales. Ejemplos comunes de propiedades de interés en la física molecular son las estructuras moleculares, cantidades termodinámicas, energías de transición, etc.

Una clasificación conveniente de estas propiedades es dividir las entre propiedades intrínsecas y propiedades de respuesta; las propiedades intrínsecas son aquellas que derivan directamente del hamiltoniano de campo libre. Esto incluye propiedades termodinámicas, estructuras electrónicas, energías de excitaciones, etc. Por otro lado, las propiedades de respuesta se refieren a la respuesta de una molécula cuando se le aplica un campo electromagnético externo. Entre ellas se encuentran los momentos eléctricos y magnéticos, polarizabilidades, acoplamiento entre espines nucleares y apantallamientos magnéticos.

Muchos núcleos atómicos de isótopos comunes tienen momentos magnéticos no nulos, los cuales son capaces de aumentar el campo magnético total aplicado. El espín I_N de un núcleo magnético N da origen a un momento magnético

$$\boldsymbol{\mu}_N = \mu_N g_N \mathbf{I}_N \quad (2.90)$$

donde $\mu_N =$ magnetón nuclear $= 5,051 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ y g_N es el factor g del núcleo N .

Cuando se trabaja con propiedades magnéticas, los resultados obtenidos a partir de ecuaciones relativistas no son simples análogos de cuatro componentes de los operadores no relativistas, como ocurre en muchos ejemplos con las propiedades eléctricas. Esto se debe a que los campos magnéticos aparecen en formas diferentes en ambos hamiltonianos.

Para el caso relativista se tiene

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) - e\phi \quad (2.91)$$

mientras que para el caso no relativista el hamiltoniano se escribe

$$H_{NR} = [\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A})]^2 - e\phi \quad (2.92)$$

El potencial vector aparece a diferentes órdenes en los dos hamiltonianos. Por lo tanto, la forma de cualquier operador de respuesta a los cambios en el potencial vector podrá depender de cual sea el hamiltoniano que se use como punto de partida.

2.2.1. Parámetros espectroscópicos de la RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) está basada en la medición de las frecuencias de resonancia de los momentos magnéticos de los núcleos atómicos. Cuando éstos son sometidos a un campo magnético externo, su interacción con dicho campo produce la separación de sus estados degenerados debidos al espín, y la aplicación de una apropiada radiación electromagnética puede inducir transiciones entre dichos estados y permitir la medición de la energía de transición [70].

Con el fin de introducir el concepto de apantallamiento magnético, se debe considerar la interacción de un núcleo desnudo (sin electrones) y espín \mathbf{I}_N con un campo magnético de densidad de flujo \mathbf{B} . Esta interacción produce un desdoblamiento del estado del núcleo en diferentes niveles de energía equidistantes, siendo la diferencia de energía entre ellos igual a

$$\Delta E = g_N \mu_N B \quad (2.93)$$

Si se aplica otro campo magnético perpendicular al campo \mathbf{B} , entonces se pueden inducir transiciones entre los niveles de energía según la regla de selección $\Delta m = \pm 1$.

Debido a la presencia de los electrones, el valor del campo de inducción magnética en la posición nuclear, $\mathbf{B}(\mathbf{R}_N)$, no es igual a dicho campo de inducción en ausencia de electrones. Se dice que el núcleo está apantallado por los electrones y este hecho se expresa como

$$\mathbf{B}(\mathbf{R}_N) = (\mathbf{1} - \boldsymbol{\sigma}_N) \cdot \mathbf{B}_{externo} \quad (2.94)$$

donde $\boldsymbol{\sigma}_N$ es el tensor de apantallamiento magnético, la traza del cual $\sigma_N = 1/3 \text{Tr} \boldsymbol{\sigma}_N$ es el apantallamiento magnético nuclear. La magnitud de σ_N , que es adimensional, es del orden de las ppm (10^{-6}), pero puede variar entre un amplio rango que depende del núcleo apantallado.

Teniendo en cuenta su definición es claro que no es posible medir directamente el apantallamiento en un experimento de RMN. Del espectro solo pueden medirse diferen-

cias en el apantallamiento de un núcleo en diferentes ambientes o sistemas moleculares (corrimientos químicos).

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

$$\mathbf{A}_B = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (2.95)$$

$$\mathbf{A}_N = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_N \hbar \mathbf{I}_N \times \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3} \quad (2.96)$$

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

2.2.2. Teoría relativista

El estudio de los parámetros de la RMN a nivel relativista se realiza de manera similar a su contraparte NR. En este caso, las variaciones de los niveles de energía se calculan usando teoría de perturbaciones de segundo orden con funciones de onda de cuatro componentes y operadores relativistas que se derivan de la aplicación del acoplamiento minimal a un hamiltoniano relativista. De esta manera, la interacción de un sistema en un campo magnético externo se puede estudiar de manera perturbativa a nivel relativista introduciendo un hamiltoniano perturbativo de la forma [18]

$$V = ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} \quad (2.97)$$

el cual describe la interacción entre los electrones y el campo magnético externo $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Recordando que $\mathbf{A} = \mathbf{A}_B + \mathbf{A}_N$ es el vector potencial total que corresponde a la suma del potencial vector externo más el vector potencial del núcleo (ver ecuaciones 2.95

y 2.96), se obtienen los siguientes hamiltonianos perturbativos para el caso relativista

$$H_B = \frac{ec}{2} \mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{B} \quad (2.98)$$

$$H_N = \frac{\mu_0}{4\pi} ec\gamma_N \hbar \frac{\mathbf{r}_N \times \boldsymbol{\alpha}}{r_N^3} \cdot \mathbf{I}_N \quad (2.99)$$

El espectro de RMN se puede describir completamente usando un hamiltoniano efectivo de la forma

$$H_{NMR} = - \sum_N \gamma_N \hbar \mathbf{B} \cdot (1 - \boldsymbol{\sigma}_N) \cdot \mathbf{I}_N + \sum_{N < N'} \gamma_N \gamma_{N'} \hbar^2 \mathbf{I}_N \cdot (\mathbf{D}_{NN'} + \mathbf{K}_{NN'}) \cdot \mathbf{I}_{N'} \quad (2.100)$$

el cual opera en el espacio de las funciones de espines nucleares. Aquí nuevamente $\boldsymbol{\sigma}_N$ representa el tensor de apantallamiento magnético y $\mathbf{D}_{NN'}$ y $\mathbf{K}_{NN'}$ son los tensores de acoplamiento directo e indirecto entre los espines nucleares N y N' , respectivamente. Para obtener la expresión de $\boldsymbol{\sigma}_N$ se debe considerar la teoría de respuesta.

Del hamiltoniano efectivo se puede ver que

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{1} + \frac{1}{\gamma_N} \frac{d^2 E}{d\mathbf{B} d\mathbf{I}_N} \quad (2.101)$$

y aplicando los hamiltonianos dados en las ecuaciones (2.98) y (2.99) se observa que no hay términos cuadráticos en los parámetros de respuesta \mathbf{I}_N y \mathbf{B} , y la contribución perturbativa de segundo orden a la energía proviene solamente de la suma sobre estados

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq 0} [\langle 0 | \frac{ec}{2} \mathbf{B} \cdot (\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}) + \frac{\mu_0 ec \hbar}{4\pi} \sum_N \frac{\gamma_N \mathbf{I}_N \cdot (\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_N)}{r_N^3} | k \rangle \langle k | \frac{ec}{2} \mathbf{B} \cdot (\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}) + \frac{\mu_0 ec \hbar}{4\pi} \sum_N \frac{\gamma_N \mathbf{I}_N \cdot (\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_N)}{r_N^3} | 0 \rangle / (E_0 - E_k)] \quad (2.102)$$

La suma sobre todos los k incluye los estados de energía negativa. Llevando a cabo las derivadas correspondientes, se llega a la expresión para el apantallamiento magnético

nuclear

$$\sigma_N = 1 + \frac{\mu_0 e^2 c^2 \hbar \gamma_N}{4\pi} \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | (\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}) | k \rangle \langle k | (\frac{\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_N}{r_N^3}) | 0 \rangle + \langle k | (\frac{\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_N}{r_N^3}) | 0 \rangle \langle 0 | (\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}) | k \rangle}{E_0 - E_K} \quad (2.103)$$

La expresión anterior puede separarse en la contribución de estados virtuales de energía negativa y estados virtuales de energía positiva, encontrándose que ambas contribuciones son, en general, del mismo orden. Por lo tanto los estados de energía negativa juegan un rol muy importante en los cálculos de la espectroscopía de RMN.

2.2.3. Propagador de polarización relativista

La palabra propagador fue introducida por Feynman y es completamente equivalente a la función de Green de dos tiempos, $G(t, t')$. La razón para usar este nombre radica en que la $G(t, t')$, o propagador de polarización, describe cómo una densidad de perturbación o polarización se propaga a través de un sistema interactuante.

La polarización $P(t)$ se expresa en forma general como

$$P(t) = \sum_{rs} P_{rs} a_r^\dagger(t) a_s(t) \quad (2.104)$$

donde $a_r^\dagger(t)$ y $a_s(t)$ son operadores de creación y de aniquilación respectivamente, que cumplen las reglas usuales de anticonmutación.

Es importante notar en este punto que los propagadores de polarización pueden ser definidos para cualquier par de operadores $P(t)$ y $Q(t')$ de acuerdo al fenómeno que se desea estudiar. Ejemplo de ello son los operadores perturbativos que intervienen en los parámetros espectroscópicos de la RMN.

Matemáticamente, el propagador de polarización $\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle$ está definido como

$$\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle = -i\theta(t-t')\langle 0|P(t)Q(t')|0 \rangle - i\theta(t'-t)\langle 0|Q(t')P(t)|0 \rangle \quad (2.105)$$

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

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } t > 0 \\ 0 & \text{si } t < 0 \end{cases} \quad (2.106)$$

La función de Green causal está definida para ambos intervalos de tiempo, positivos y negativos, de la diferencia $t - t'$. Es la suma de la función de Green avanzada y la función de Green retardada.

El propagador se define a partir de un estado de referencia $|0\rangle$. $\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle$ es la amplitud de probabilidad del siguiente proceso: una polarización del estado $|0\rangle$, $P(t)|0\rangle$, que fue creada al tiempo t provoca una polarización $Q(t')|0\rangle$ en el tiempo t' . En el método del propagador, esta amplitud de probabilidad reemplaza a la función de onda convencional de la ecuación de Schrödinger de la mecánica cuántica como la variable dinámica fundamental.

La ecuación de movimiento para el propagador se obtiene aplicando primero la ecuación de movimiento de Heisenberg para los operadores dependientes del tiempo $P(t)$ y $Q(t')$ y luego realizando una transformada de Fourier a la expresión final [71]:

$$E\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = \langle 0|[P, Q]|0 \rangle + \langle\langle [P, H_0]; Q \rangle\rangle_E \quad (2.107)$$

La forma final de la ecuación de movimiento se puede obtener aplicando el álgebra de superoperador y la técnica de proyección interna [72]

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = (P^\dagger|\mathbf{h}) \left(\tilde{\mathbf{h}}|E\hat{I} - \hat{H}_0|\mathbf{h} \right)^{-1} \left(\tilde{\mathbf{h}}|Q \right) \quad (2.108)$$

donde \mathbf{h} es una variedad completa de operadores de excitación a partir de la cual es posible describir en forma completa todas las excitaciones que provienen de un estado de referencia dado $|0\rangle$

$$\mathbf{h} = \{\mathbf{h}_2, \mathbf{h}_4, \dots\} \quad (2.109)$$

donde

$$\mathbf{h}_2 = \{a_s^\dagger a_i, a_i^\dagger a_s\}; \mathbf{h}_4 = \{a_s^\dagger a_t^\dagger a_i a_j, a_j^\dagger a_i^\dagger a_s a_t\}; \text{ etc.} \quad (2.110)$$

Los índices s, t, \dots representan orbitales HF o DHF desocupados y i, j, \dots representan los orbitales HF o DHF ocupados. Los operadores P y Q también se deben describir en términos de operadores que pertenecen a la variedad de excitación y el producto binario de operadores se define como:

$$(P|Q) = \langle 0 | [P^\dagger, Q] | 0 \rangle \quad (2.111)$$

Todas las propiedades moleculares que provienen de la corrección a segundo orden de la energía dependientes de dos campos externos estáticos se pueden calcular usando propagadores de polarización. Esto se observa a partir de la ecuación:

$$E_{PQ}^2 = 1/2 \text{Re} \langle \langle H^P; H^Q \rangle \rangle_{E=0} \quad (2.112)$$

donde H^P y H^Q son los hamiltonianos de interacción externos relacionados con las perturbaciones cuyas propiedades de respuesta nos interesan.

Las expresiones del propagador de polarización son exactas al considerar un estado de referencia exacto $|0\rangle$ y una variedad completa de operadores \mathbf{h} . En la práctica esto no es posible debido a la imposibilidad de conocer el estado de referencia exacto y no poder trabajar con todas la variedad de excitaciones \mathbf{h} . Por lo tanto, es necesario realizar algunas aproximaciones. Una manera de hacerlo es considerar una expansión de los términos de la Ec. (2.108) como funciones de un potencial de fluctuación, el cual se define

expresando el hamiltoniano no perturbado a nivel HF o DHF.

$$H_0 = F + V \quad (2.113)$$

siendo

$$F = \sum_p \varepsilon_p a_p^\dagger a_p \quad (2.114)$$

y

$$V = 1/2 \sum (pr|qs) a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r - \sum_{pr} u_{pr} a_p^\dagger a_r \quad (2.115)$$

Los elementos de matriz del potencial HF se calculan como

$$u_{pr} = \sum_i^{occ} (pi|it) - (pt|ii) \quad (2.116)$$

Usamos la notación de integrales bi electrónicas dada por

$$(pr|qs) = \int \Psi_p^*(1) \Psi_r(1) r_{12}^{-1} \Psi_q^*(2) \Psi_s(2) d(1) d(2) \quad (2.117)$$

El nivel RPA de aproximación, el cual es el primer orden en el potencial de fluctuación, se obtiene cuando

$$|0\rangle = |HF(oDHF)\rangle \quad (2.118)$$

siendo HF (DHF) el estado base de Hartree-Fock (Dirac-Hartree-Fock), y

$$\mathbf{h} = \{\mathbf{h}_2\} \quad (2.119)$$

Entonces aplicando las Ecs. (2.108), (2.113) y (2.119) se obtiene

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = - \left(\tilde{\mathbf{P}}, \tilde{\mathbf{P}}^* \right) \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B}^* \\ \mathbf{B} & \mathbf{A}^* \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{Q} \\ \mathbf{Q}^* \end{pmatrix} \quad (2.120)$$

donde

$$\mathbf{A}_{is,jt} = - \left\langle 0 \left| \left[a_i^\dagger a_s, \left[a_t^\dagger a_j, H_0 \right] \right] \right| 0 \right\rangle = \delta_{st} \delta_{ij} (\varepsilon_s - \varepsilon_i) + (si | jt) - (st | ji) \quad (2.121)$$

y

$$\mathbf{B}_{is,jt} = - \left\langle 0 \left| \left[a_i^\dagger a_s, \left[a_j^\dagger a_t, H_0 \right] \right] \right| 0 \right\rangle = (js | it) - (jt | is) \quad (2.122)$$

Los elementos matricial de la matriz \mathbf{A} se obtienen como el valor medio del hamiltoniano no perturbado H_0 entre dos estados simplemente excitados con respecto al estado base. La matriz \mathbf{B} contiene elementos de H_0 entre el estado base y estados doblemente excitados. Por lo tanto, \mathbf{A} tiene términos de orden cero en V , mientras que \mathbf{B} tiene términos de orden uno.

Cualquier propiedad de respuesta lineal se puede expresar como un producto de dos tipos de factores: la matriz de los perturbadores \mathbf{b} y la del propagador principal \mathbf{P}^{-1} .

$$R = \mathbf{b}^P \mathbf{P}^{-1} \mathbf{b}^Q \quad (2.123)$$

El propagador principal describe cómo una interacción que ocurre en un lugar de la molécula se transmite a cualquier otro lugar de la misma. Esta descripción tiene expresiones matemáticas equivalentes a las dadas por la teoría de perturbaciones al mismo nivel de aproximación.

Cuando se estudian propiedades magnéticas con el formalismo relativista del propagador de polarización (PPR) [33, 73], considerar en forma separada ambos tipos de contribuciones (para y diamagnético) al apantallamiento magnético nuclear carece de sentido, pues solamente el apantallamiento magnético total es independiente del gauge. Con el formalismo relativista del propagador de polarización, la separación por componentes se produce en forma natural cuando se descartan las excitaciones que mezclan estados electrónicos virtuales de energía positiva con los estados electrónicos virtuales de energía negativa [21].

El tensor del apantallamiento magnético para un núcleo K se puede escribir como

$$\boldsymbol{\sigma}(K) = \langle\langle \mathbf{V}_B; \mathbf{V}_N \rangle\rangle \quad (2.124)$$

donde los operadores \mathbf{V}_B y \mathbf{V}_N están relacionados con las perturbaciones externas que intervienen en el propagador de polarización específico. Los operadores son incluidos en el hamiltoniano perturbativo, el cual, en el Sistema Internacional de unidades (SI), se escribe como

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{A}_B + \mathbf{A}_N) \quad (2.125)$$

siendo

$$\mathbf{A}_B = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_G; \quad \mathbf{A}_N = \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\mu}_N \times \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3} \quad (2.126)$$

Reemplazando (2.126) en (2.125) se obtiene

$$H = \mathbf{B} \cdot \mathbf{V}_B + \boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{V}_N \quad (2.127)$$

con

$$\mathbf{V}_B = \frac{c}{2} \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_G = \frac{c}{2} \boldsymbol{\alpha} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G) \quad (2.128)$$

y

$$\mathbf{V}_N = \frac{1}{c} \boldsymbol{\alpha} \times \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3} \quad (2.129)$$

\mathbf{r}_N representa la posición del núcleo N , y \mathbf{R}_G el origen del gauge del campo magnético externo.

La ecuación (2.124) se puede expresar de tal forma que todas las excitaciones electrónicas virtuales puedan ser escritas explícitamente como

$$\boldsymbol{\sigma}(N) = \sum \{ \mathbf{V}_{B;ee,ep,pp} \mathbf{P}_{ee,ep,pp}^{-1} \mathbf{V}_{N;ee,ep,pp} \} \quad (2.130)$$

En esta ecuación ee , ep y pp indican que solamente están incluidas las excitaciones

a estados electrónicos virtuales de energía positiva, excitaciones a estados mezclas de energía positiva-negativa y negativa-positiva y excitaciones solo a estados electrónicos virtuales de energía negativa, respectivamente. El propagador principal, \mathbf{P}^{-1} , dá la contribución de los caminos electrónicos no perturbados que se involucran en la transmisión de ambas interacciones consideradas para el apantallamiento magnético nuclear, es decir, \mathbf{V}_B y \mathbf{V}_N [74].

En la Ref. [21] se demostró que la parte ep dá contribuciones muy pequeñas a σ pues son del orden $O(c^{-1})$ comparadas con contribuciones del orden $O(c^0)$ provenientes de las otras partes de \mathbf{P}^{-1} . Por lo tanto, como se mencionó anteriormente, descartando las contribuciones ep , la ecuación (2.130) se puede dividir en dos bloques de contribuciones independientes: el bloque ee y el bloque ep . El término σ^d (σ^p) se obtiene cuando se consideran solamente las contribuciones pp (ee).

$$\sigma^p(N) = \sum_{ij, st} \{ \mathbf{V}_{Bis}(\mathbf{P}^{-1})_{is, jt} \mathbf{V}_{Njt} + c.c \} \quad (2.131)$$

$$\sigma^d(N) = \sum_{ij, \bar{s}\bar{t}} \{ \mathbf{V}_{Bis}(\mathbf{P}^{-1})_{i\bar{s}, j\bar{t}} \mathbf{V}_{Nj\bar{t}} + c.c \} \quad (2.132)$$

Los índices i, j corresponden a estados electrónicos ocupados; u y t corresponden a estados electrónicos virtuales de energía positiva mientras que \bar{u}, \bar{t} corresponden a estados electrónicos virtuales de energía negativa.

Como se mencionó más arriba, el propagador principal es una super matriz que a nivel RPA de aproximación adquiere la forma [75]

$$\mathbf{P}^{-1} = \left(\begin{array}{cc} E - A & -B \\ -B^* & -E - A^* \end{array} \right)_{E=0}^{-1} \quad (2.133)$$

donde las matrices A y B se definen a partir de las ecuaciones (2.121) y (2.122).

A este nivel de aproximación el estado de referencia es un estado $|DHF\rangle$ y las excitaciones son simples, es decir que se producen desde un estado electrónico ocupado de

energía positiva a un estado electrónico virtual de energía positiva o negativa. Las ecuaciones (2.121) y (2.122) muestran que el propagador principal depende de la diferencia de energías entre estados electrónicos ocupados y estados electrónicos excitados virtuales, y términos que contienen integrales bi-electrónicas. Si se descartan esos términos, se obtiene la aproximación de orden cero PZOA (*pure zeroth-order approach*) con lo cual la matrices A y B toman la forma

$$\mathbf{A}_{is,jt} = \delta_{ij}\delta_{st}(\varepsilon_s - \varepsilon_i) \quad (2.134)$$

$$\mathbf{B}_{is,jt} = 0 \quad (2.135)$$

En el formalismo del propagador de polarización al nivel PZOA de aproximación, y dependiendo de la contribución de los orbitales moleculares ocupados, la contribución debida al orbital molecular (OM) ocupado i a las componentes paramagnética y diamagnética del tensor de apantallamiento magnético toma la forma

$$\sigma_i^p(N) = \sum_s \{ \mathbf{V}_{Bis} \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \mathbf{V}_{Nis} + c.c. \} \quad (2.136)$$

$$\sigma_i^d(N) = \sum_{\bar{s}} \{ \mathbf{V}_{Bi\bar{s}} \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}}} \mathbf{V}_{Ni\bar{s}} + c.c. \} \quad (2.137)$$

La forma explícita final de la contribución de los OMs a cada componente está dada por

$$\sigma_i^p(N) = \sum_s \frac{\langle i | \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_{\mathbf{G}} | s \rangle \langle s | \boldsymbol{\alpha} \times \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{N}}}{r_N^3} | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} + c.c. \quad (2.138)$$

$$\sigma_i^d(N) = \sum_{\bar{s}} \frac{\langle i | \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_{\mathbf{G}} | \bar{s} \rangle \langle \bar{s} | \boldsymbol{\alpha} \times \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{N}}}{r_N^3} | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}}} + c.c. \quad (2.139)$$

2.2.4. Equivalencia entre propagadores los de polarización relativistas y la matriz de dispersión

Una manera de ver las correcciones radiativas al apantallamiento magnético nuclear se obtiene a partir del formalismo de la matriz S , por lo cual es necesario demostrar la equivalencia entre el formalismo del propagador de polarización y el formalismo de QED.

Gell-Man, Low y Sucher han demostrado que el corrimiento de energía de un estado no perturbado, en la aproximación adiabática, está dado por [76, 77]

$$\Delta\epsilon_0 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{i\epsilon\lambda}{2} \frac{\frac{\partial}{\partial\lambda} \langle 0 | S_{\epsilon\lambda} | 0 \rangle}{\langle 0 | S_{\epsilon\lambda} | 0 \rangle} + const. \quad (2.140)$$

La aproximación adiabática consiste en reemplazar el hamiltoniano de interacción $H_I(x)$ por otro amortiguado adiabáticamente

$$H_I(x) = \int d^3x e^{-\epsilon|t|} j^\mu(x) A_\mu(x) \quad (2.141)$$

donde ϵ es un parámetro adiabático.

La matriz S o matriz de dispersión viene dada por

$$S_{\epsilon\lambda} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-i\lambda)^k}{k!} \int d^4x_1 \dots \int d^4x_k T \{H_I(x_1) \dots H_I(x_k)\} \quad (2.142)$$

donde T representa al operador de ordenamiento temporal de operadores y H_I es la densidad de hamiltoniano de interacción entre los campos fotónico y fermiónico. Aplicando la derivada respecto de λ al numerador y multiplicando cada miembro por λ se obtiene

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\partial}{\partial\lambda} \langle 0 | S_{\epsilon\lambda} | 0 \rangle &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-i\lambda)^k}{k!} k \int d^4x_1 \dots \int d^4x_k T \{H_I(x_1) \dots H_I(x_k)\} = \\ &= \lambda S_{\epsilon\lambda}^{(1)} + 2\lambda^2 S_{\epsilon\lambda}^{(2)} + 3\lambda^3 S_{\epsilon\lambda}^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.143)$$

A primer orden la expresión en el denominador se puede escribir como

$$S_{\epsilon\lambda} \cong 1 + \lambda S_{\epsilon\lambda}^{(1)} \quad (2.144)$$

Por lo tanto

$$\frac{1}{S_{\epsilon\lambda}} \cong \frac{1}{1 + \lambda S_{\epsilon\lambda}^{(1)}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\lambda S_{\epsilon\lambda}^{(1)} \right)^n \quad (2.145)$$

Combinando las expresiones dadas por las Ecs. (2.143) y (2.145) se obtiene el corrimiento de energía a diferentes órdenes

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_0 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2} i\epsilon \left[\langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(1)} | \phi^0 \rangle + \left(2 \langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(2)} | \phi^0 \rangle - \langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(1)} | \phi^0 \rangle^2 \right) + \right. \\ \left. + \left(3 \langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(3)} | \phi^0 \rangle - 3 \langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(2)} | \phi^0 \rangle \langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(1)} | \phi^0 \rangle + \langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(1)} | \phi^0 \rangle^3 \right) + \dots \right] \quad (2.146) \end{aligned}$$

Si estamos interesados en las correcciones a segundo orden que involucren la aplicación de dos campos magnéticos externos, debemos considerar el término que contiene $\langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(2)} | \phi^0 \rangle$, pues es el único término no nulo debido a que los procesos a primer orden no son físicamente posibles.

$$S_{\epsilon\lambda}^{(2)} = \frac{(-i\lambda)^2}{2!} \int d^4x_1 d^4x_2 T \{ H_I(x_1) H_I(x_2) \} \quad (2.147)$$

donde

$$H_I(x) = -e^{-\epsilon|t|} \int d^3x j^\mu(x) A_\mu(x) \quad (2.148)$$

En la aproximación de Furry [78]

$$j^\mu(x) = -ie (\bar{\Psi}(x) \gamma^\mu \Psi(x)) \quad (2.149)$$

y los campos fermiónicos vienen dados por

$$\Psi(x) = \sum_{\varepsilon_s > 0} a_s \psi_s(x) + \sum_{\varepsilon_s < 0} b_s^\dagger \psi_s(x) \quad (2.150)$$

$$\bar{\Psi}(x) = \sum_{\varepsilon_s > 0} a_s^\dagger \bar{\psi}_s(x) + \sum_{\varepsilon_s < 0} b_s \bar{\psi}_s(x) \quad (2.151)$$

El operador a_s^\dagger (b_s^\dagger) es el operador de creación de un electrón (positrón) en el estado s y el operador a_s (b_s) es el operador de aniquilación de un electrón (positrón) en dicho estado. Además

$$\psi_s(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}) e^{-i\varepsilon_s t} \quad (2.152)$$

$$\bar{\psi}_s(\mathbf{x}, t) = \bar{\psi}(\mathbf{x}) e^{i\varepsilon_s t} \quad (2.153)$$

$$\bar{\psi}(x) = \psi^\dagger(x) \gamma_0 \quad (2.154)$$

El ordenamiento temporal del hamiltoniano de interacción para dos tiempos diferentes se escribe como

$$T \{H_I(t_1) H_I(t_2)\} = -e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 T \{(\bar{\Psi} \gamma^\mu A_\mu \Psi)_{x_1} (\bar{\Psi} \gamma^\nu A_\nu \Psi)_{x_2}\} \quad (2.155)$$

A partir del teorema de Wick [79], dicho ordenamiento temporal se puede escribir como la suma de todos los términos que contengan una, dos o más contracciones, incluyendo el término que no contenga ninguna contracción. Por lo tanto se tiene

$$\begin{aligned} & T \{ \bar{\Psi}(x_1) \gamma^\mu A_\mu(x_1) \Psi(x_1) \bar{\Psi}(x_2) \gamma^\nu A_\nu(x_2) \Psi(x_2) \} = \\ & = \bar{\Psi}(x_1) \gamma^\mu A_\mu(x_1) \Psi(x_1) \bar{\Psi}(x_2) \gamma^\nu A_\nu(x_2) \Psi(x_2) + \Psi(x_1) \gamma^\mu A_\mu(x_1) iS(x_2 - x_1) \bar{\Psi}(x_2) \gamma^\nu A_\nu(x_2) + \\ & + \bar{\Psi}(x_1) \gamma^\mu A_\mu(x_1) iS(x_1 - x_2) \gamma^\nu A_\nu(x_2) \Psi(x_2) + \bar{\Psi}(x_1) \gamma^\mu iD(x_1 - x_2) \Psi(x_1) \bar{\Psi}(x_2) \gamma^\nu \Psi(x_2) + \\ & + 2 \text{ cont} + 3 \text{ cont} \end{aligned} \quad (2.156)$$

Debido a que estamos interesados en procesos en los cuales intervienen dos campos

magnéticos externos hay que trabajar primeramente con los términos que contienen una contracción de operadores fermiónicos, es decir, los términos que contienen $iS(x_1 - x_2)$ y $iS(x_2 - x_1)$. Ambos términos contribuyen de igual manera, por lo tanto dan una contribución doble a la calculada para una contracción.

El propagador electrónico puede escribirse en términos de las funciones de onda $\psi(x)$ y $\bar{\psi}(x)$ como

$$-iS_A(x, y) = \theta(t_1 - t_2) \sum_{\varepsilon_s > 0} \psi_s(x_1) \bar{\psi}_s(x_2) - \theta(t_2 - t_1) \sum_{\varepsilon_s < 0} \psi_s(x_1) \bar{\psi}_s(x_2) \quad (2.157)$$

Con lo cual se puede redefinir el propagador como función de la energía (frecuencia) en lugar del tiempo escribiendo

$$iS(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi i} \int d\varepsilon S_F(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \varepsilon) e^{i\varepsilon(t_1 - t_2)} \quad (2.158)$$

$$S_F(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \varepsilon) = \sum_{\varepsilon_s} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon_s - \varepsilon - i\eta}$$

$$iS(x_1, x_2) = \frac{\hbar}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\hbar\omega(t_1 - t_2)} \sum_{\varepsilon_s} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon_s - \hbar\omega - i\eta} \quad (2.159)$$

Por lo tanto, la corrección a la energía a segundo orden viene dada por

$$\Delta\varepsilon_0^{(2)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} i\epsilon \langle \phi^0 | S_{\epsilon\lambda}^{(2)} | \phi^0 \rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} i\epsilon \int d^3x \bar{\Psi}_0(x) S_{\epsilon\lambda}^{(2)} \Psi_0(x)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} i\epsilon e^2 \int \int dx_1 dx_2 \bar{\Psi}_0(x_1) \gamma^\nu A_\nu(x_1) iS(x_1 - x_2) \gamma^\mu A_\mu(x_2) \bar{\Psi}_0(x_2)$$

Entonces

$$\Delta\varepsilon_0^{(2)} \approx \int \int dx_1 dx_2 \bar{\psi}_0(x_1) e^{-\epsilon|t_1|} \gamma^\nu A_\nu(x_1) S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \epsilon) \gamma^\mu A_\mu(x_2) \psi_0(x_2) e^{-\epsilon|t_2|} + c.c. \quad (2.160)$$

En esta ecuación $\bar{\psi}_0(x_1)$ y $\psi_0(x_2)$ representan estados ocupados no perturbados $\psi_i(x)$.

Insertando la Ec. (2.159) en la Ec. (2.160), la expresión para la corrección de la energía a segundo orden se transforma en

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_0^{(2)} \approx & \int d^3x_1 \int d^3x_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int \hbar d\omega e^{i(\varepsilon_0+\hbar\omega)t_2-\hbar\epsilon|t_2|} e^{-i(\varepsilon_0+\hbar\omega)t_1-\epsilon|t_1|} \\ & \times \bar{\psi}_0(\mathbf{x}_1) \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{A}^B(\mathbf{x}_1) \sum_s \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon_s - \hbar\omega - i\eta} \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{A}^N(\mathbf{x}_2) \psi_0(\mathbf{x}_2) \end{aligned} \quad (2.161)$$

Para obtener la expresión final es necesario realizar todas las integraciones. Evaluando la integral sobre t_2 se obtiene

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt_2 e^{-i(\varepsilon_0+\hbar\omega)t_2-\epsilon|t_2|} = \frac{2\epsilon}{(\varepsilon_0 + \hbar\omega)^2 + \epsilon^2} \quad (2.162)$$

y la integral sobre t_1 da

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{i(\varepsilon_0+\hbar\omega)t_1-\epsilon|t_1|} = \frac{2\epsilon}{(\varepsilon_0 + \hbar\omega)^2 + \epsilon^2} \quad (2.163)$$

Finalmente la integral sobre ω da

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar d\omega}{[\varepsilon_s - \hbar\omega - i\eta][(\varepsilon_0 + \hbar\omega)^2 + \epsilon^2]} = \frac{1}{2\pi i} \frac{2\pi(\varepsilon_0 - \varepsilon_s)[(\varepsilon_0 - \varepsilon_s)^2 + 3\epsilon^2]}{\epsilon[(\varepsilon_0 - \varepsilon_s)^2 + \epsilon^2]^2} \quad (2.164)$$

Por lo tanto, tomando el $\lim \epsilon \rightarrow 0$ se tiene

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} i\epsilon \frac{1}{2\pi i} \frac{2\pi(\varepsilon_0 - \varepsilon_s)[(\varepsilon_0 - \varepsilon_s) + 3\epsilon^2]}{\epsilon[(\varepsilon_0 - \varepsilon_s)^2 + \epsilon^2]^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_s}$$

con lo cual

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_0^{(2)} &= e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 \bar{\psi}_0(\mathbf{x}_1) \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{A}^B(\mathbf{x}_1) \sum_{s \neq 0} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_s} \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{A}^N(\mathbf{x}_2) \psi_0(\mathbf{x}_2) = \\ &= e^2 \sum_{s \neq 0} \frac{\boldsymbol{\gamma} \cdot \langle 0 | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | 0 \rangle \cdot \boldsymbol{\gamma}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_s} + c.c. \end{aligned} \quad (2.165)$$

Esta expresión se corresponde con aquella proveniente del formalismo del propagador de polarización, considerando a los electrones como partículas independientes, es decir, sin incluir la correlación electrónica. A partir de la misma, y con la elección adecuada de los campos magnéticos externos aplicados, surgen naturalmente las expresiones para el cálculo de los parámetros espectroscópicos de la resonancia magnética nuclear.

2.2.5. Modelo LR-ESC / BPPT

El modelo LR-ESC permite obtener las diferentes correcciones relativistas de los parámetros espectroscópicos de la RMN a partir de los diferentes mecanismos electrónicos que intervienen en las mismas [26, 27]. Este modelo es totalmente equivalente al método perturbativo BPPT de Vaara y colaboradores, aunque proviene de bases teóricas diferentes [28, 29].

Los efectos relativistas pueden dividirse en dos tipos diferentes: A) pasivos y B) activos. Los efectos pasivos son aquellos que provienen de estados moleculares no perturbados, y pueden dividirse a su vez en dos grupos:

i) dependientes del espín

$$\sigma^{SO-I} = \langle\langle H^{FC+SD}; H^{OZ}; H^{SO} \rangle\rangle = \sigma^{SO-I(FC+SD)} \quad (2.166)$$

ii) escalares

$$\begin{aligned} \sigma^{MV(Dw)} &= \sigma^{p,MV(Dw)} + \sigma^{d,MV(Dw)} = \\ &= \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ}; H^{MV(Dw)} \rangle\rangle + \langle\langle H_{dia}; H^{MV(Dw)} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (2.167)$$

donde

$$H^{FC+SD} = \frac{1}{2mc} \sigma \left(\frac{8\pi}{3} \mu_M \delta(r_M) + \frac{3(\boldsymbol{\mu}_M \cdot \mathbf{r}_M) \mathbf{r}_M - r_M^2 \mu_M}{r_M^5} \right)$$

$$H^{OZ} = \frac{1}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad (2.168)$$

$$H^{SO} = \frac{1}{4m^2c^2} \sigma (\nabla V_C \times \mathbf{p})$$

y

$$H^{PSO} = \frac{1}{mc} \boldsymbol{\mu}_M \cdot \frac{\mathbf{L}_M}{r_M^3}$$

$$H^{MV} = -\frac{1}{8m^3c^2} p^4 \quad (2.169)$$

$$H^{Dw} = \frac{1}{4m^2c^2} \nabla^2 V_C$$

$$H_{dia} = \frac{1}{2mc^2} \left[(\mu_M B) \left(\frac{r_M r_0}{r_M^3} \right) - (\mu_M r_0) \left(\frac{r_M B}{r_M^3} \right) \right]$$

Los efectos relativistas activos son aquellos que provienen de operadores que dependen explícitamente del campo magnético externo. Tienen su origen en los efectos de las componentes pequeñas y de la “normalización” de las componentes grandes con la aproximación de la *eliminación de la componente pequeña*. Nuevamente se pueden dividir en:

i) dependientes del espín

$$\sigma^{SZ-K} = \langle \langle H^{FC+SD}; H^{SZ-K} \rangle \rangle$$

$$\sigma^{BSO} = \langle \langle H^{FC+SD}; H^{BSO} \rangle \rangle \quad (2.170)$$

ii) escalares

$$\sigma^{p,OZ-K} = \langle \langle H^{PSO}; H^{OZ-K} \rangle \rangle \sigma^{p,PSO-K} = \langle \langle H^{PSO-K}; H^{OZ} \rangle \rangle \sigma^{dia-K} = \langle H^{dia-K} \rangle =$$

$$= \left\langle -\frac{1}{4m^3c^4} \left[2 \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_M \cdot \mathbf{L}_M}{r_M^3} \right) (\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_M) + \mathbf{B} \mathbf{B}_M + 2 (\mathbf{A}_M \mathbf{A}_B) p^2 + 2\pi (\boldsymbol{\mu}_M \mathbf{B}) \delta(r_M) \right] \right\rangle \quad (2.171)$$

donde

$$\begin{aligned}
H^{SZ-K} &= \frac{-1}{8m^3c^3} [3(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B})p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{p} \cdot \mathbf{B})] \\
H^{BSO} &= \frac{1}{4m^2c^3} \nabla V_C \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_0) \\
H^{OZ-K} &= \frac{-1}{4m^3c^3} (LB)p^2 \\
H^{PSO-K} &= \frac{-1}{4m^3c^3} \left\{ \frac{\mu_M L_M}{r_M^3}, p^2 \right\}
\end{aligned} \tag{2.172}$$

En la sección de resultados vamos a considerar la suma de algunos para un mejor análisis. Conviene agrupar algunos de ellos del siguiente modo:

$$\begin{aligned}
\sigma^{LPK} &= \sigma^{p,OZ-K} + \sigma^{p,PSO-K} = \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ-K} \rangle\rangle + \langle\langle H^{PSO-K}; H^{OZ} \rangle\rangle \\
\sigma^{SO-I(FC)} &= \langle\langle H^{FC}; H^{OZ}; H^{SO} \rangle\rangle \\
\sigma^{SO-I(SD)} &= \langle\langle H^{SD}; H^{OZ}; H^{SO} \rangle\rangle \\
\sigma^{PSO-OZ} &= \sigma^{p,MV} + \sigma^{p,Dw} = \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ}; H^{MV} \rangle\rangle + \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ}; H^{Dw} \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{2.173}$$

Existe un esquema alternativo desarrollado recientemente, el método GESC (*generalized elimination of small component*), que contiene más términos que el LR-ESC para la contribución electrón-positrón al apantallamiento magnético [80]. Este esquema se basa en los espinores de Breit-Pauli, donde la eliminación de las componentes pequeñas se aplica a la matriz del propagador principal sobre la parte $e-p$. En este sentido, los efectos de la variedad positrónica se expresa como un operador que actúa sobre los espinores de Breit-Pauli. Estos operadores resumen las correcciones relativistas que provienen de la parte $e-p$ como una serie geométrica y permite el cálculo del valor completo de dichos términos.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Correcciones radiativas al apantallamiento magnético nuclear

A partir de lo expuesto en la sección anterior, se pueden obtener las correcciones radiativas a la componente diamagnética del tensor de apantallamiento magnético nuclear para un núcleo cualquiera dentro de un sistema molecular; y para ambas componentes, paramagnética y diamagnética, para átomos de gases nobles pertenecientes hasta la tercera fila de la Tabla Periódica. Los resultados expuestos hasta aquí son válidos solamente en el régimen no relativista, es decir, para átomos donde se cumple que $Z\alpha \ll 1$. Si consideramos la totalidad de la tercera fila de la tabla periódica se tiene $Z = 18$, con lo que $Z\alpha \cong 0,13 \ll 1$.

Vamos a considerar ahora el cálculo del apantallamiento magnético nuclear en átomos de gases nobles debido a que se obtienen muy buenos resultados a nivel PZOA dentro del formalismo relativista del propagador de polarización, y a que las expresiones matemáticas son más sencillas porque no contienen integrales bi-electrónicas. También vamos a considerar las correcciones radiativas debidas a la cuantización del campo electrostático

del núcleo excluyendo la de los campos magnéticos externo y de los núcleos, a los cuales los vamos a tratar como perturbaciones.

A partir de la ecuación (2.138), y teniendo en cuenta que las correcciones radiativas modifican tanto la energía como las funciones de onda, se pueden tratar por separado al numerador y denominador, para luego encontrar las expresiones finales.

Las correcciones radiativas a la energía se deben realizar sobre los estados ligados i , por lo tanto se deben considerar las variaciones de la energía $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$. Para este caso se tiene

$$\frac{1}{\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i - \varepsilon_s} = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \left(\frac{1}{1 + \frac{\delta\varepsilon_i}{\varepsilon_i - \varepsilon_s}} \right) \quad (3.1)$$

Llamando

$$\Delta = \frac{\delta\varepsilon_i}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \quad (3.2)$$

la ecuación anterior se transforma en

$$\frac{1}{\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i - \varepsilon_s} = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \left(\frac{1}{1 + \Delta} \right) \quad (3.3)$$

La expresión entre paréntesis puede desarrollarse en serie de potencias a través de un desarrollo de Taylor alrededor del $\Delta = 0$, obteniéndose

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i - \varepsilon_s} &= \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} (1 - \Delta + \Delta^2 - \dots) = \\ &= \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \frac{\delta\varepsilon_i}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} + \frac{(\delta\varepsilon_i)^2}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^3} - \dots \end{aligned} \quad (3.4)$$

por lo tanto, si consideramos la corrección a primer orden en δ se tiene

$$\frac{1}{\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i - \varepsilon_s} = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \frac{\delta\varepsilon_i}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} \quad (3.5)$$

Por otro lado, debido a la corrección radiativa, las funciones de onda también se modifican: $|i\rangle (|s\rangle) \rightarrow |i + \delta i\rangle (|s + \delta s\rangle)$. Por lo tanto el numerador de la ecuación (2.138) se

transforma en

$$\begin{aligned}
& \langle i + \delta i | O_1 | s + \delta s \rangle \langle s + \delta s | O_2 | i + \delta i \rangle = \\
& [\langle i | O_1 | s \rangle + \langle i | O_1 | \delta s \rangle + \langle \delta i | O_1 | s \rangle + \langle \delta i | O_1 | \delta s \rangle] \times \\
& [\langle s | O_2 | i \rangle + \langle s | O_2 | \delta i \rangle + \langle \delta s | O_2 | i \rangle + \langle \delta s | O_2 | \delta i \rangle] = \\
& \langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle + \langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | \delta i \rangle + \\
& + \langle i | O_1 | s \rangle \langle \delta s | O_2 | i \rangle + \langle i | O_1 | s \rangle \langle \delta s | O_2 | \delta i \rangle + \\
& + \langle i | O_1 | \delta s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle + \langle i | O_1 | \delta s \rangle \langle s | O_2 | \delta i \rangle + \\
& + \langle i | O_1 | \delta s \rangle \langle \delta s | O_2 | i \rangle + \langle i | O_1 | \delta s \rangle \langle \delta s | O_2 | \delta i \rangle + \\
& + \langle \delta i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle + \langle \delta i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | \delta i \rangle + \\
& + \langle \delta i | O_1 | s \rangle \langle \delta s | O_2 | i \rangle + \langle \delta i | O_1 | s \rangle \langle \delta s | O_2 | \delta i \rangle + \\
& + \langle \delta i | O_1 | \delta s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle + \langle \delta i | O_1 | \delta s \rangle \langle s | O_2 | \delta i \rangle + \\
& + \langle \delta i | O_1 | \delta s \rangle \langle \delta s | O_2 | i \rangle + \langle \delta i | O_1 | \delta s \rangle \langle \delta s | O_2 | \delta i \rangle + c.c \tag{3.6}
\end{aligned}$$

Los operadores O_1 y O_2 representan a los operadores definidos anteriormente como V_B y V_N respectivamente. De esta última ecuación se puede ver que la corrección debido a las funciones de onda tiene contribuciones de diferentes órdenes

$$\begin{aligned}
& \langle i + \delta i | O_1 | s + \delta s \rangle \langle s + \delta s | O_2 | i + \delta i \rangle = \\
& \langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle + O(\delta) + O(\delta^2) + O(\delta^3) + O(\delta^4) \tag{3.7}
\end{aligned}$$

A primer orden en δ se tiene

$$\begin{aligned}
& \langle i + \delta i | O_1 | s + \delta s \rangle \langle s + \delta s | O_2 | i + \delta i \rangle = \langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle + \\
& \quad + \langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | \delta i \rangle + \langle i | O_1 | s \rangle \langle \delta s | O_2 | i \rangle + \\
& \quad + \langle i | O_1 | \delta s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle + \langle \delta i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle + c.c
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Combinando las correcciones de la energía con las del propagador se tiene

$$\begin{aligned}
\sigma_K &= \frac{\langle i + \delta i | O_1 | s + \delta s \rangle \langle s + \delta s | O_2 | i + \delta i \rangle}{\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i - \varepsilon_s} = \\
&= \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \delta\varepsilon_i \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} + \\
&+ \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | \delta i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \delta\varepsilon_i \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | \delta i \rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} + \\
&+ \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle \delta s | O_2 | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \delta\varepsilon_i \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle \delta s | O_2 | i \rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} + \\
&+ \frac{\langle i | O_1 | \delta s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \delta\varepsilon_i \frac{\langle i | O_1 | \delta s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} + \\
&+ \frac{\langle \delta i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \delta\varepsilon_i \frac{\langle \delta i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} + c.c
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Por lo tanto, a primer orden, la expresión final del tensor de apantallamiento magnético nuclear a nivel PZOA se escribe como

$$\begin{aligned}
\sigma_K(PZOA) &= \sum_{occ, virt} = \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \delta\varepsilon_i \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} + \\
&+ \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | \delta i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} + \frac{\langle i | O_1 | s \rangle \langle \delta s | O_2 | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} + \\
&+ \frac{\langle i | O_1 | \delta s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} + \frac{\langle \delta i | O_1 | s \rangle \langle s | O_2 | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s}
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Existen diferentes maneras de incluir correcciones radiativas que sean aplicables a los parámetros espectroscópicos de la RMN. Una de ellas es el desarrollo perturbativo que se acaba de mostrar, aunque no se ha mencionado la manera de calcular las correcciones a la energía y a las funciones de onda. Otra forma es considerar los corrimientos de energía hasta cuarto orden ($\Delta E_0^{(4)}$) [37], lo cual conduce a trabajar con términos también a cuarto orden en la matriz S . Sin embargo en ellas aparecen integrales divergentes que se deben regularizar para poder obtener resultados aplicables. Una tercera forma de atacar el problema es la que se va a desarrollar a continuación y consiste, principalmente, en trabajar con un propagador electrónico corregido debido a las correcciones radiativas.

Si consideramos las correcciones radiativas al orden más bajo al propagador completo, las reglas de Feynman dan la expresión del propagador completo a este orden como $S'(x_1, x_2) = S(x_1, x_2) + \delta S(x_1, x_2)$, con el término correctivo dado por

$$\delta S(x_1, x_2) = \int d^4z \int d^4w S(x_1, z) \sum_A (z, w) S(w, x_2) \quad (3.12)$$

como ya se mostró en la sección 2.1.7.

Si reemplazamos el propagador corregido a primer orden en la ecuación (2.160) se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_i^{(2)} = & \int \int dx_1 dx_2 \bar{\psi}'_i(x_1) e^{-\epsilon|t_1|} \gamma_\nu A_\nu(x_1) [S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \varepsilon) + \delta S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \varepsilon)] \\ & \times \gamma_\mu A_\mu(x_2) \psi'_i(x_2) e^{-\epsilon|t_2|} + c.c. \end{aligned} \quad (3.13)$$

donde $\bar{\psi}'_i = \bar{\psi}_i + \delta \bar{\psi}_i$ y $\psi'_i = \psi_i + \delta \psi_i$ son las funciones de onda corregidas debido al cambio del propagador electrónico, y se producen también cambios en las energías de los estados electrónicos ligados, es decir: $\varepsilon'_i = \varepsilon_i + \delta \varepsilon_i$. Con estas consideraciones, la ecuación

(3.13) se escribe en forma completa como

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_i^{(2)} = \int \int dx_1 dx_2 & [\bar{\psi}_i(x_1) + \delta\bar{\psi}_i(x_1)] e^{-\epsilon|t_1|} \gamma_\nu A_\nu(x_1) [S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \varepsilon) + \delta S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \varepsilon)] \\ & \times \gamma_\mu A_\mu(x_2) [\psi_i(x_2) + \delta\psi_i(x_2)] e^{-\epsilon|t_2|} + c.c. \end{aligned} \quad (3.14)$$

esto produce ocho términos de órdenes diferentes

$$\bar{\psi}_i(x_1) S(x_1, x_2) \psi_i(x_2) \rightarrow O(\delta^{(0)}) \quad (3.15)$$

$$\bar{\psi}_i(x_1) S(x_1, x_2) \delta\psi_i(x_2) \rightarrow O(\delta^{(1)}) \quad (3.16)$$

$$\bar{\psi}_i(x_1) \delta S(x_1, x_2) \psi_i(x_2) \rightarrow O(\delta^{(1)}) \quad (3.17)$$

$$\bar{\psi}_i(x_1) \delta S(x_1, x_2) \delta\psi_i(x_2) \rightarrow O(\delta^{(2)}) \quad (3.18)$$

$$\delta\bar{\psi}_i(x_1) S(x_1, x_2) \psi_i(x_2) \rightarrow O(\delta^{(1)}) \quad (3.19)$$

$$\delta\bar{\psi}_i(x_1) S(x_1, x_2) \delta\psi_i(x_2) \rightarrow O(\delta^{(2)}) \quad (3.20)$$

$$\delta\bar{\psi}_i(x_1) \delta S(x_1, x_2) \psi_i(x_2) \rightarrow O(\delta^{(2)}) \quad (3.21)$$

$$\delta\bar{\psi}_i(x_1) \delta S(x_1, x_2) \delta\psi_i(x_2) \rightarrow O(\delta^{(3)}) \quad (3.22)$$

Por otro lado, el propagador corregido se puede escribir, en el espacio de las energías, como

$$\begin{aligned} S'(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \varepsilon) &= \sum_{\varepsilon_s > 0} \frac{\psi'_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}'_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon'_s - \varepsilon - i\eta} - \sum_{\varepsilon_s < 0} \frac{\psi'_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}'_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon'_s + \varepsilon - i\eta} \cong \\ &\cong S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \varepsilon) + \sum_{\varepsilon_s > 0} \frac{\delta\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2) + \psi_s(\mathbf{x}_1) \delta\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon_s - \varepsilon} - \sum_{\varepsilon_s < 0} \frac{\delta\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2) + \psi_s(\mathbf{x}_1) \delta\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon_s + \varepsilon} + \\ &\quad - \sum_{\varepsilon_s > 0} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2) \delta\varepsilon_i}{(\varepsilon_s - \varepsilon)^2} + \sum_{\varepsilon_s < 0} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2) \delta\varepsilon_i}{(\varepsilon_s + \varepsilon)^2} \end{aligned} \quad (3.23)$$

A partir de lo expresado anteriormente se puede ver que las correcciones radiativas

al propagador de polarización a primer orden de aproximación vienen dadas por la ecuaciones (3.16, 3.17, 3.19). Desarrollando cada uno de estos términos se obtiene

$$\begin{aligned}
\bar{\psi}_i(\mathbf{x}_1)\delta S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\psi_i(\mathbf{x}_2) &= \bar{\psi}_i(\mathbf{x}_1) \left[\sum_{\varepsilon_s > 0} \frac{\delta\psi_s(\mathbf{x}_1)\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2) + \psi_s(\mathbf{x}_1)\delta\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon_s - \varepsilon} \right. \\
&+ \sum_{\varepsilon_s < 0} \frac{\delta\psi_s(\mathbf{x}_1)\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2) + \psi_s(\mathbf{x}_1)\delta\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)}{\varepsilon_s + \varepsilon} - \sum_{\varepsilon_s > 0} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1)\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)\delta\varepsilon_i}{(\varepsilon_s - \varepsilon)^2} + \\
&\left. + \sum_{\varepsilon_s < 0} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1)\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_2)\delta\varepsilon_i}{(\varepsilon_s + \varepsilon)^2} \right] \psi_i(\mathbf{x}_2) \quad (3.24)
\end{aligned}$$

Realizando todas las integraciones correspondientes y usando los resultados dados por las Ecs. (2.162), (2.163) y (2.164) se obtiene ¹

$$\begin{aligned}
\bar{\psi}_i(\mathbf{x}_1)\delta S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\psi_i(\mathbf{x}_2) &\approx \sum_{s \neq i} \frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | \delta s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} + \\
&+ \frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle \delta s | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma \delta\varepsilon_i}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} \quad (3.25)
\end{aligned}$$

Por otro lado

$$\bar{\psi}_i(\mathbf{x}_1)S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\delta\psi_i(\mathbf{x}_2) \approx \sum_{s \neq i} \frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | \delta i \rangle \cdot \gamma}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \quad (3.26)$$

Finalmente

$$\delta\bar{\psi}_i(\mathbf{x}_1)S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\psi_i(\mathbf{x}_2) \approx \sum_{s \neq i} \frac{\gamma \cdot \langle \delta i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \quad (3.27)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene

¹En los resultados se debe reemplazar ε_i por $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$, pero eso conduce a términos de orden δ^2 . Por lo tanto a primer orden es suficiente con considerar solamente ε_i .

$$\begin{aligned}
\Delta\varepsilon_i^{(2)} \cong & \sum_{s \neq i} \gamma \cdot \left[\frac{\langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} + \frac{\langle i | \mathbf{A}^B | \delta s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \right. \\
& + \frac{\langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle \delta s | \mathbf{A}^N | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} - \frac{\langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle \delta\varepsilon_i}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} + \\
& \left. + \frac{\langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | \delta i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} + \frac{\langle \delta i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \right] \cdot \gamma \quad (3.28)
\end{aligned}$$

Con esta última expresión se puede calcular las correcciones radiativas a los parámetros de la RMN a orden cero en el propagador de polarización (PZOA). La corrección a la energía viene dada por la ecuación

$$\delta\varepsilon_i = - \int d^4z \int d^4w \bar{\psi}_i(\mathbf{z}) \sum_A (z, w) \psi_i(\mathbf{w}) \quad (3.29)$$

como se mostró en la Ec. (2.81) de la sección 2.1.7.

Por otro lado, si se hacen explícitos los estados electrónicos y positrónicos que aparecen en el propagador electrónico se tiene

$$\begin{aligned}
\delta S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \int d^4z \int d^4w S(\mathbf{x}_1, \mathbf{z}) \sum_A (z, w) S(\mathbf{w}, \mathbf{x}_2) = \\
&= \int d^4z \int d^4w \left[\sum_{\varepsilon_s > 0} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{z})}{(\varepsilon_s - \varepsilon)} - \sum_{\varepsilon_s < 0} \frac{\psi_s(\mathbf{x}_1) \bar{\psi}_s(\mathbf{z})}{(\varepsilon_s + \varepsilon)} \right] \\
&\times \sum_A (z, w) \left[\sum_{\varepsilon_r > 0} \frac{\psi_r(\mathbf{w}) \bar{\psi}_r(\mathbf{x}_2)}{(\varepsilon_r - \varepsilon)} - \sum_{\varepsilon_r < 0} \frac{\psi_r(\mathbf{w}) \bar{\psi}_r(\mathbf{x}_2)}{(\varepsilon_r + \varepsilon)} \right] = \\
&= \int d^4z \int d^4w \sum_A (z, w) \left[\sum_{s, r > 0} \frac{\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_1) \psi_s(\mathbf{z}) \psi_r(\mathbf{w}) \bar{\psi}_r(\mathbf{x}_2)}{(\varepsilon_s - \varepsilon)(\varepsilon_r - \varepsilon)} + \right. \\
&- \sum_{s > 0, r < 0} \frac{\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_1) \psi_s(\mathbf{z}) \psi_r(\mathbf{w}) \bar{\psi}_r(\mathbf{x}_2)}{(\varepsilon_s - \varepsilon)(\varepsilon_r + \varepsilon)} - \sum_{s < 0, r > 0} \frac{\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_1) \psi_s(\mathbf{z}) \psi_r(\mathbf{w}) \bar{\psi}_r(\mathbf{x}_2)}{(\varepsilon_s + \varepsilon)(\varepsilon_r - \varepsilon)} + \\
&\left. \sum_{s, r < 0} \frac{\bar{\psi}_s(\mathbf{x}_1) \psi_s(\mathbf{z}) \psi_r(\mathbf{w}) \bar{\psi}_r(\mathbf{x}_2)}{(\varepsilon_s + \varepsilon)(\varepsilon_r + \varepsilon)} \right] \quad (3.30)
\end{aligned}$$

Tomando $s = r$, multiplicando a la izquierda por $\bar{\psi}_i(\mathbf{x}_1)$ y a la derecha por $\psi_i(\mathbf{x}_2)$ y realizando todas las integraciones se obtiene

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_i(\mathbf{x}_1)\delta S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\psi_i(\mathbf{x}_2) \approx & \int d^4z \int d^4w \sum_A(z, w) \times \\ \times \sum_{s \neq i} & \left[\frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma}{(\varepsilon_i - \varepsilon_s)^2} - \frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle \bar{s} | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma}{\varepsilon_i^2 - \varepsilon_s^2} + \right. \\ & \left. - \frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | \bar{s} \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma}{\varepsilon_i^2 - \varepsilon_s^2} + \frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | \bar{s} \rangle \langle \bar{s} | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma}{(\varepsilon_i + \varepsilon_s)^2} \right] \end{aligned} \quad (3.31)$$

En esta última ecuación, los términos primero y último dan las correcciones debidas a los corrimientos de energías de los estados electrónicos y positrónicos. Los otros dos términos corresponden a excitaciones que involucran un estado electrónico y un estado positrónico, ambos virtuales (excitaciones $e-p$), los cuales, como es sabido, aportan una contribución despreciable al momento de realizar cálculos de los parámetros de la RMN [21]. Si se comparan las ecuaciones (3.25) y (3.31), y teniendo en cuenta lo expresado anteriormente, se puede inferir que los términos correctivos que provienen de las correcciones a las funciones de onda tienen una contribución despreciable; solo los corrimientos de energía de los estados ligados son importantes. Con esta consideración, la forma final de la corrección a segundo orden a la energía $\Delta\varepsilon_0^{(2)}$ incluyendo las correcciones radiativas es

$$\Delta\varepsilon_i^{(2)} = \sum_{s \neq i} = \frac{\gamma \cdot \langle i | \mathbf{A}^B | s \rangle \langle s | \mathbf{A}^N | i \rangle \cdot \gamma}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \left(1 - \frac{\delta\varepsilon_i}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \right) + c.c. \quad (3.32)$$

Por lo tanto, la expresión del apantallamiento magnético nuclear a nivel PZOA se escribe como

$$\sigma_K(PZOA) = \sum_{occ, virt} = \frac{\langle i | \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_G | s \rangle \langle s | \frac{\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}_N}{r_N^3} | i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \left(1 - \frac{\delta\varepsilon_i}{\varepsilon_i - \varepsilon_s} \right) + c.c. \quad (3.33)$$

donde se hizo explícita la contribución debida a los OMs, los i corren sobre los estados electrónicos ocupados de energía positiva y los s corren sobre estados virtuales de energía

positiva y negativa; y $\delta\varepsilon_i$ es la corrección a la energía del i -ésimo estado electrónico ligado, el cual viene dado por

$$\delta\varepsilon_i = - \int d^3z \int d^3w \bar{\psi}_i(\mathbf{z}) \sum_A (\mathbf{z}, \mathbf{w}, \varepsilon) \psi_i(\mathbf{w}) \quad (3.34)$$

La Ec. (3.33) junto con las Ecs. (2.88) y (2.89) nos dan las correcciones radiativas al apantallamiento magnético nuclear a nivel PZOA de aproximación.

3.2. Apantallamiento magnético nuclear. Aproximaciones RPA y PZOA

Para realizar un análisis comparativo adecuado de los parámetros espectroscópicos de la RMN con diferentes modelos teóricos, se debe intentar minimizar las fuentes usuales de errores, como ser la convergencia de los conjuntos de base y la posible dependencia con la elección del origen del gauge.

Los resultados que se presentan en esta sección están en muy buen acuerdo con resultados previos obtenidos en forma cuantitativa, o semicuantitativa para átomos de hasta la quinta fila de la Tabla Periódica y que fueron obtenidos con el método LR-ESC [26, 27, 81]. Sin embargo, el hecho de que la componente diamagnética proviene de excitaciones a estados de energía negativa [21, 33] amerita que se lo estudie con mayor detalle, así como las contribuciones de los distintos orbitales ocupados a las componentes para y diamagnética del apantallamiento.

Con el método de propagadores de polarización relativista es posible incluir la correlación electrónica a diferentes niveles de aproximación. El primer orden corresponde al nivel RPA [75], y al eliminarse la integrales bi electrónicas en las ecuaciones (2.121) y (2.122) se obtiene la aproximación PZOA, la cual resulta equivalente a la denominada

suma sobre estados.

Tabla 3.1: Contribuciones a $\sigma^p(X)$ y $\sigma^d(X)$ para $X = Ar, Kr, Xe, Rn$ y $X = Br, I, At$ en los compuestos HX . Todos los valores están dados en ppm.

Atomo (base)	RPA ^a		RPA ^b		PZOA ^c		PZOA(1) ^d	LR-ESC ^e
	$\sigma^p(X)$	$\sigma^d(X)$	$\sigma^p(X)$	$\sigma^d(X)$	$\sigma^p(X)$	$\sigma^d(X)$	$\sigma^d(X)$	$\sigma^d(X)$
Ar (16s10p12d9f)	72.6	1201.6	66.80	1197.95	67.06	1198.18	1196.18	1209.47
Kr (19s13p17d12f)	578.2	2999.0	562.92	2944.50	556.87	2945.70	2921.19	3011.55
Xe (23s19p21d10f)	2032.0	4905.0	2041.10	4753.26	2023.97	4770.05	4757.18	4831.21
Rn (24s18p13d8f)	10940.0	8690.0	11051.29	8168.92	10473.04	8173.51	7997.76	7381.57
Br(22s18p20d5f)	—	—	37.12	2681.07	308.27	2679.97	2669.33	
I (25s20p18d9f)	—	—	911.19	4719.96	1447.85	4720.16	4696.02	
At(22s17p13d8f)	—	—	9304.33	8103.37	8675.39	8106.96	7924.75	

^a Resultados tomados de la Ref.[49].

^b Resultados de este trabajo.

^c Resultados obtenidos aplicando Eq.(2.136).

^d Resultados obtenidos aplicando Eq.(3.39) con $n=1$, y $\Delta < 1$.

^e Resultados tomados de la Ref.[81].

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de cálculos relativistas con propagadores de polarización del apantallamiento magnético nuclear para los átomos pertenecientes a gases nobles (Ar, Kr, Xe, Rn) y a los haluros de hidrógeno HX , ($X = Br, I, At$). En la primera columna se muestra el tamaño del conjunto de base utilizado en cada caso, y en la segunda columna se muestran los valores convergidos tomados de la referencia [49]. En las tres columnas siguientes se muestran los resultados obtenidos en este trabajo, y en la última columna se presentan los valores obtenidos con el método LR-ESC [81].

A nivel RPA se obtienen valores próximos a los convergidos hasta la sexta fila de la Tabla Periódica. Sin embargo para el átomo de Rn se observa una diferencia cercana al 6 % en la componente diamagnética, lo cual se debe a la falta de completitud del conjunto de base.

Si no se tiene en cuenta la correlación electrónica (nivel PZOA de aproximación) se observa que no existen variaciones significativas en la componente diamagnética, tanto para los gases nobles como para los sistemas HX . Esto ya había sido observado en trabajos previos [26, 27, 82]. Por otro lado, se observa que para los átomos de gases

nobles la diferencia entre los valores RPA y PZOA en la componente paramagnética alcanza un valor máximo del 5% para el caso del Rn , mientras que en los sistemas HX dicha componente es mucho más dependiente de la correlación electrónica.

3.3. Contribución por orbitales a las componentes del apantallamiento magnético nuclear

Debido a que en los átomos de gases nobles la componente paramagnética no es muy dependiente de la correlación electrónica, es posible analizar la contribución a dicha componente a nivel PZOA de aproximación.

Tabla 3.2: Contribución de los orbitales tipo s a $\sigma^p(X)$ a nivel PZOA de aproximación. La contribución *Mass Correction* se muestra entre paréntesis

Atomo	1s	2s	3s	4s	5s	6s	suma parcial	total
Ar	52.61 (55.96)	9.82 (10.30)	1.71 (1.85)	- -	- -	- -	64.14 (68.11)	67.06 (68.11)
Kr	388.96 (449.32)	96.02 (96.61)	28.42 (28.02)	4.75 (4.79)	- -	- -	518.15 (578.74)	556.86 (578.74)
Xe	1264.42 (1495.92)	374.51 (330.97)	142.39 (112.16)	52.23 (37.13)	12.83 (7.25)	- -	1846.38 (1983.43)	2023.97 (1983.43)
Rn	5631.97 (6059.02)	2264.54 (1372.56)	998.76 (516.39)	432.92 (207.24)	149.54 (67.69)	33.87 (13.82)	9511.60 (8236.72)	10473.04 (8236.72)

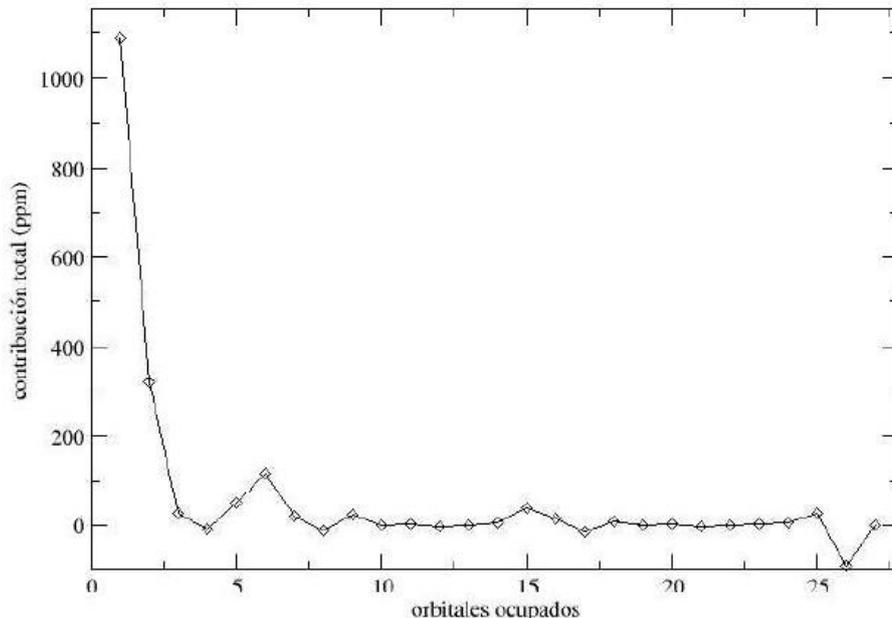
En la Tabla 3.2 se muestran las contribuciones de los diferentes orbitales relativistas tipo $ns_{1/2}$ a la componente $\sigma^p(X)$. El valor de la corrección no relativista denominada *Mass correction* (MC) [26, 32, 82] se muestra entre paréntesis. Los resultados están en un acuerdo de $\sim 10\%$ para los casos del Ar , Kr y Xe . Sin embargo, para el caso del átomo de Rn existe una diferencia de ~ 2000 ppm entre la contribución MC y el valor PZOA relativista. Alrededor de 1000 ppm se deben a las contribuciones de los orbitales tipo s , mientras que los otros 1000 ppm corresponden a las contribuciones del resto de

los orbitales.

Se observa que hasta el átomo de Xe la contribución MC es mayor que el valor total de σ^p para cada uno de los términos tipo s . Para el átomo de Xe , salvo el caso con $n = 1$, la contribución MC es menor. El mismo comportamiento, pero aún más pronunciado, se observa para el átomo de Rn .

Cuando se compara la suma parcial de las contribuciones tipo s con el valor total puede observarse que los resultados son próximos entre sí hasta el átomo de Xe , lo cual significa que las contribuciones de los orbitales tipo s aportan casi el valor total de σ^p hasta el átomo de Xe , donde la diferencia alcanza $\sim 10\%$. Para el caso del átomo de Rn las contribuciones de los otros tipos de orbitales se hacen más importante que lo que ocurre con los átomos livianos. Esto podría implicar un descubrimiento importante que sugiere un mecanismo electrónico diferente que contribuye con un valor próximo al 20%.

Figura 3.1: Contribución de los diferentes orbitales ocupados a $\sigma^p(Xe)$.

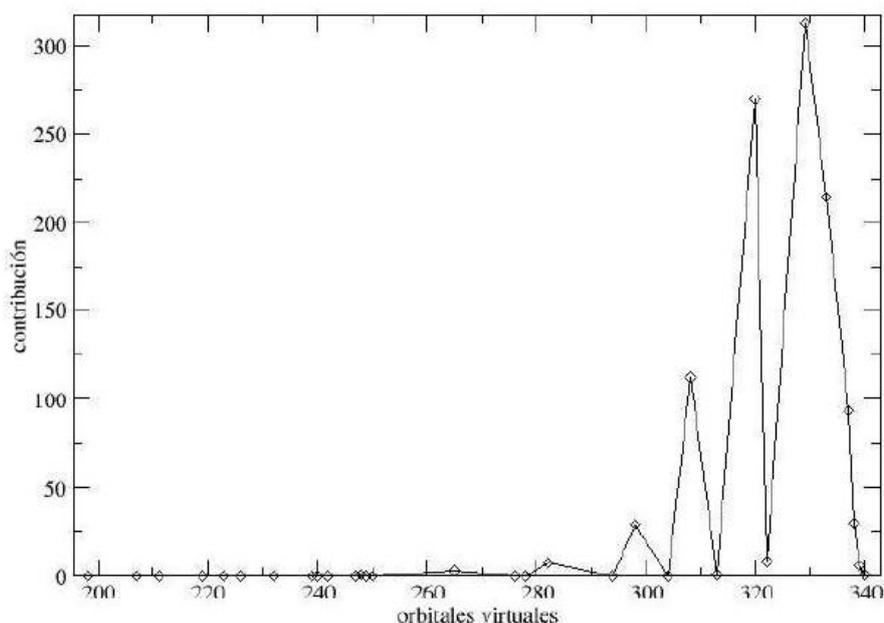


En la Fig. 3.1 se muestran las contribuciones de todos los orbitales atómicos del átomo de Xe a la componente paramagnética. Se observa claramente que la contribución del

orbital $1s_{1/2}$ es, por mucho, el más importante, seguida por la del orbital $2s_{1/2}$, aunque en una proporción mucho menor. El mismo comportamiento se encuentra para todos los gases nobles, siendo más pronunciada la contribución del primer orbital ocupado a medida que el átomo se hace más pesado.

Dada la importancia de la contribución del primer orbital ocupado a σ^p , conviene analizar cuáles son las excitaciones que más contribuyen a la contribución total de dicho orbital; es decir, cuáles son los estados virtuales de energía positiva cuyas excitaciones desde el orbital $1s_{1/2}$ son las más importantes. En la Fig. 3.2 se muestran dichas contribuciones para el caso del átomo de Xe . Como se puede observar, las contribuciones más importantes corresponden a estados virtuales altamente excitados.

Figura 3.2: Contribución de los orbitales virtuales debidos a excitaciones del primer orbital ocupado a $\sigma^p(Xe)$. Los valores están dados en ppm



Por otro lado, en las Figs. 3.3 y 3.4 se representan las contribuciones a la componente diamagnética a nivel PZOA de aproximación para los átomo de Xe y Rn . Los valores NR se obtienen tomando el límite cuando la velocidad de la luz c tiende a infinito ($c = 10$ es equivalente a ∞ en nuestros cálculos). De esta manera dicho valor se obtiene con

el mismo esquema de cálculo debido a que los cálculos NR suelen tener una exigencia diferente respecto del conjunto de base a utilizar.

Figura 3.3: Contribuciones relativistas ($c=1$) y NR ($c=10$) de los orbitales ocupados a $\sigma^d(Xe)$. n indica el número cuántico principal de los diferentes orbitales.

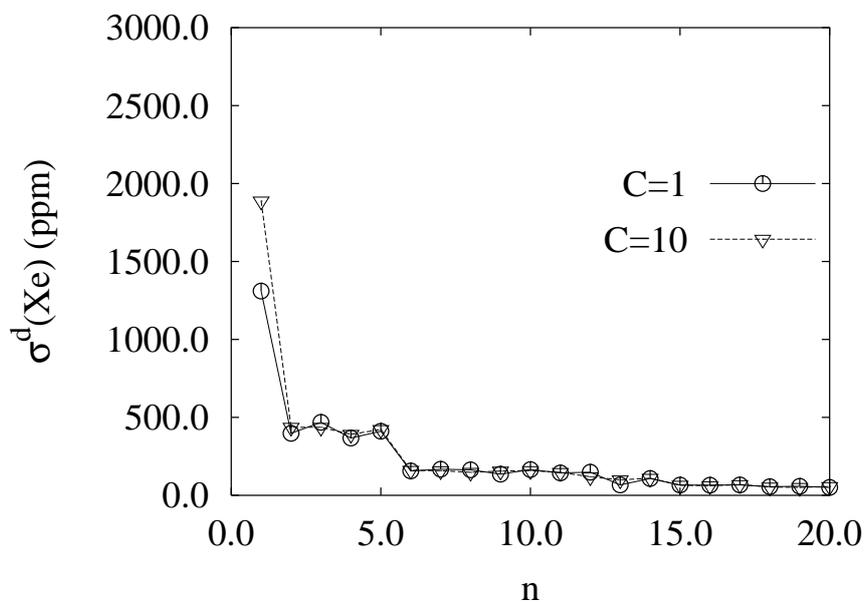
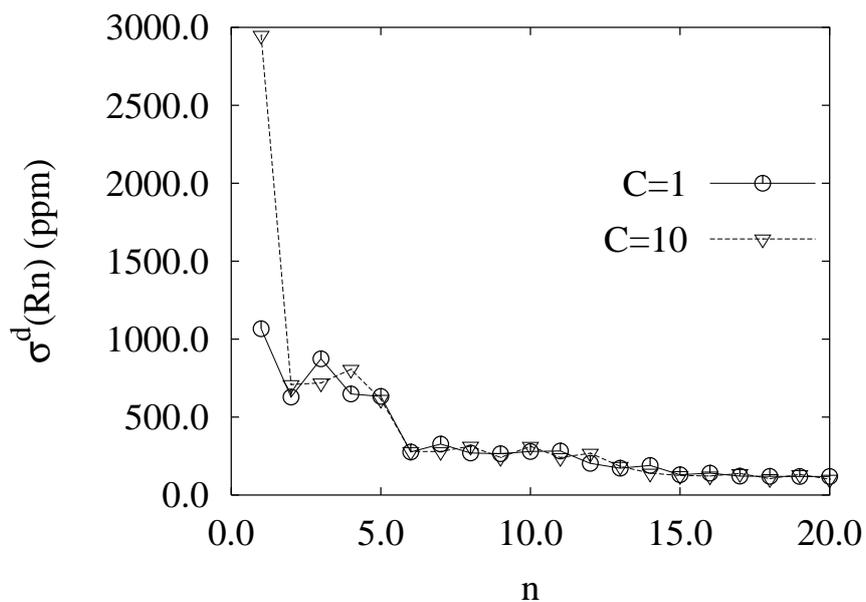


Figura 3.4: Contribuciones relativistas ($c=1$) y NR ($c=10$) de los orbitales ocupados a $\sigma^d(Rn)$. n indica el número cuántico principal de los diferentes orbitales.



Cuando se comparan las contribuciones de los orbitales relativistas con los valores NR se puede observar que la contribución del orbital más interno se lleva la mayor parte de la corrección relativista a la componente diamagnética del apantallamiento. Esto está en perfecto acuerdo con resultados encontrados previamente [26, 29], en los cuales la contribución principal a σ^d proviene del término de contacto de Fermi (FC). Los efectos relativistas provienen principalmente del orbital más interno: $1s_{1/2}$.

3.4. Límite no relativista del apantallamiento magnético nuclear

Cuando se realiza un cálculo completamente relativista, una de las maneras de validarlo consiste en considerar el límite no relativista de dicho valor, es decir observar su comportamiento cuando la velocidad de la luz c tiende a infinito.

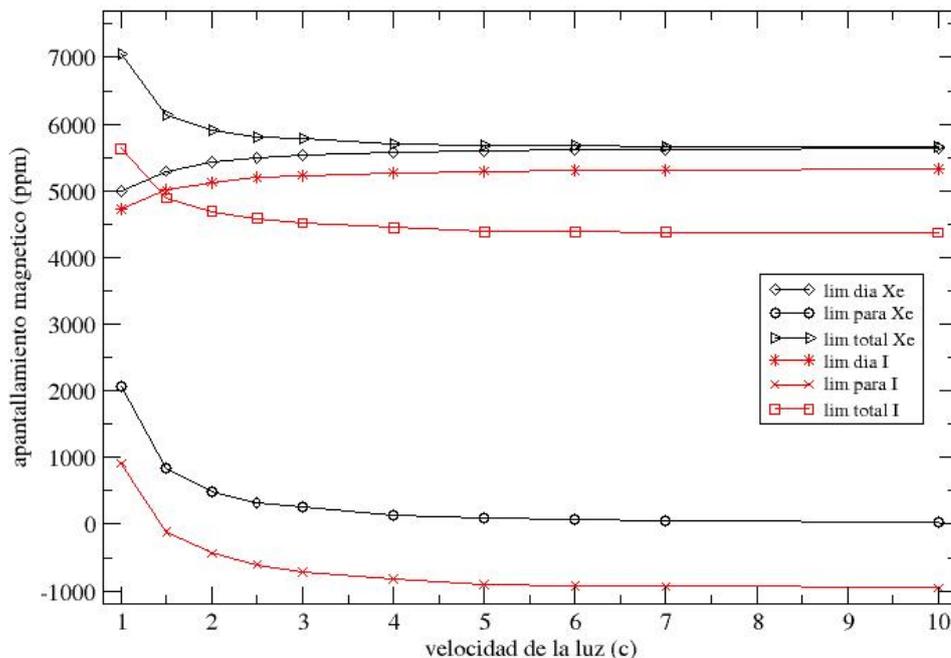
En la Fig. 3.5 se muestra el límite no relativista del apantallamiento magnético nuclear para el átomo de Xe y para el átomo de I en el compuesto HI , tanto para su valor total como por componentes.

Se observa que el comportamiento de cada componente es diferente. Por un lado la componente diamagnética aumenta su valor en el límite NR, mientras que la componente paramagnética disminuye. Sin embargo, es más pronunciada la disminución del valor de la componente σ^p respecto del aumento de σ^d , dando por resultado final que el apantallamiento total σ disminuye su valor en el límite NR. Este comportamiento es el mismo en todos los compuestos estudiados, siendo más pronunciado a medida que se baja en la Tabla Periódica.

En la misma figura se observa que, en el límite NR, la componente paramagnética del átomo de Xe se anula, lo cual está de acuerdo con resultados encontrados previamente. Los átomos de gases nobles, debido a su simetría, poseen momento angular total nulo, y

por lo tanto no poseen componente paramagnética cuando se realiza un tratamiento no relativista. Sin embargo, en el régimen relativista, la componente paramagnética no se anula para átomos de capa cerrada [49]. Esto indica que los efectos relativistas sobre el valor total sean extremadamente importantes; como ocurre para el átomo de Rn , donde $\sigma^{(R)} \simeq 2\sigma^{(NR)}$. Para el caso del átomo de iodo puede verse que el valor de σ^p cambia drásticamente de -1000 ppm a +1000 ppm, lo cual significa que cambia su “naturaleza” al pasar de un régimen a otro.

Figura 3.5: Contribuciones dia y paramagnética, relativista y NR a $\sigma(Xe)$ y $\sigma(I; HI)$

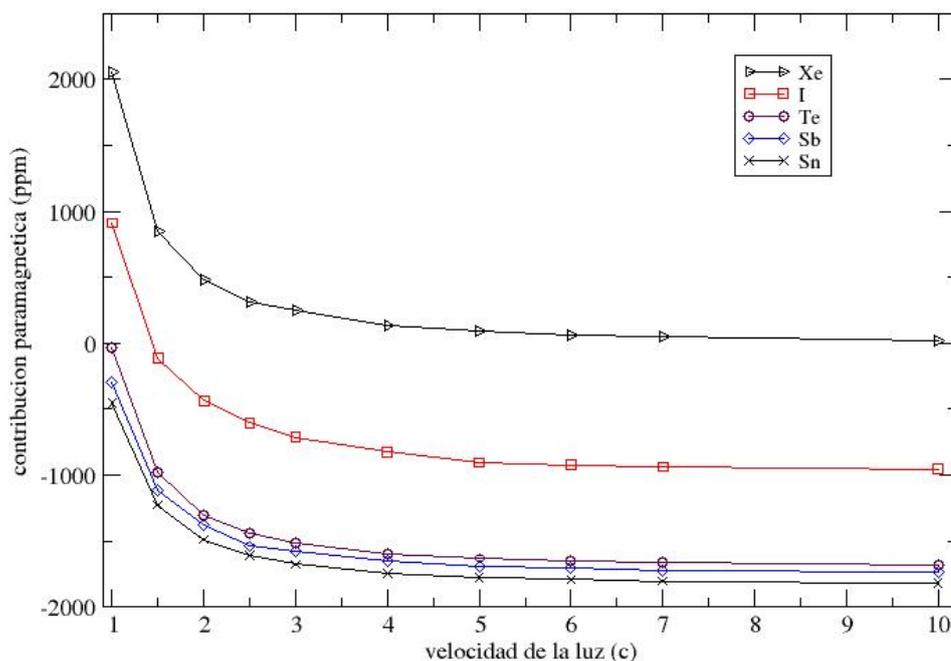


Resulta entonces de interés averiguar qué tipo de mecanismo electrónico está involucrado en el comportamiento relativista de dicha componente. Con este objetivo se realizaron cálculos del apantallamiento magnético de átomos pertenecientes a la misma fila de la Tabla Periódica.

En la Fig. 3.6 se representa la componente paramagnética para el átomo de Xe y los

átomos centrales en los compuestos XH_n , con $n = 1..4$ y X perteneciente a la quinta fila de la Tabla Periódica.

Figura 3.6: Comportamiento de la componente paramagnética de σ ($X; X = Xe, I, Te, Sb$ y Sn) como función de la velocidad de la luz.



Se observa que el comportamiento en todos los casos es exactamente el mismo, lo cual significa que el hecho de que en el límite NR $\sigma^p(Xe) = 0$ es solo un caso particular de un comportamiento más general que siguen todos los átomos perteneciente a la misma fila de la Tabla Periódica. Esto quiere decir que los efectos relativistas sobre la componente paramagnética del apantallamiento magnético se hace más negativo a partir de los átomos de gases nobles y los que se encuentran hacia la izquierda en la Tabla Periódica. También se observa que el comportamiento de $\sigma^p(X)$ cuando $n \geq 2$ es muy semejante. Esto quiere decir que solamente las moléculas lineales y sistemas con simetría esférica tendrían contribuciones paramagnéticas muy diferentes.

3.5. Aproximación de la componente diamagnética mediante serie de potencias

Con el formalismo de PPR es más simple realizar el análisis del origen electrónico de la componente diamagnética a nivel PZOA de aproximación. En este caso dicha componente no es dependiente de la correlación electrónica. De esta manera, la matriz del propagador principal, \mathbf{P}^{-1} , puede aproximarse como

$$\mathbf{P}_{i\bar{s},j\bar{t}}^{-1} = \begin{cases} (\varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}})^{-1} \simeq \frac{1}{2mc^2} \left(2 - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}}}{2mc^2} \right) & \text{si } i = j \text{ y } \bar{s} = \bar{t} \\ 0 & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (3.35)$$

La última fórmula corresponde a los dos primeros términos de un desarrollo en serie de potencias, el cual es similar al utilizado en las Ref.[21, 26],

$$\mathbf{P}_{i\bar{s},i\bar{s}}^{-1}(\Delta) = (\varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}})^{-1} = \frac{1}{2mc^2} \frac{1}{1 + \Delta} \quad (3.36)$$

donde

$$\Delta = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}}) - 2mc^2}{2mc^2} \quad (3.37)$$

A partir de la última ecuación es posible expresar cada elemento de matriz del propagador principal como una serie de potencias, donde el q -ésimo término esta dado por

$$S_q(\Delta) = \frac{1}{2mc^2} (-\Delta)^q \quad (3.38)$$

Entonces, el propagador principal a nivel PZOA de aproximación se puede escribir

como [56],

$$\mathbf{P}_{i\bar{s};i\bar{s}}^{-1}(\Delta) = \sum_{q=0}^n S_q(\Delta) \quad (3.39)$$

Insertando esta serie en la componente diamagnética de la Ec.(2.131) se encuentra que las diferencias de energía para las que $\Delta \geq 1$ pueden generar divergencias para valores grandes de q . Sin embargo, esto se puede evitar considerando términos con Δ que sean estrictamente menores que 1.

A priori no se puede afirmar que esta aproximación sea satisfactoria; pero de ser así, probaría el hecho de que $\varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}} \simeq 2mc^2$ es un muy buen punto de partida para los cálculos de la componente diamagnética. La Ec.(3.35) está relacionada con la Ec. (6) de la Ref. [26], la cual es la restricción más fuerte aplicada en la definición del modelo teórico llamado LR-ESC.

En la Ec.(3.36), Δ es positivo y puede tomar cualquier valor consistente con la solución de la ecuación de autovalores de Dirac-Hartree-Fock. Si se consideran solamente las contribuciones con Δ menores a 1, el propagador principal puede ser expresado como una serie

$$\mathbf{P}_{i\bar{s};i\bar{s}}^{-1}(\Delta) = \sum_{q=0}^n S_q(\Delta) = \sum_{q=0}^n \frac{1}{2mc^2} (-\Delta)^q \quad (3.40)$$

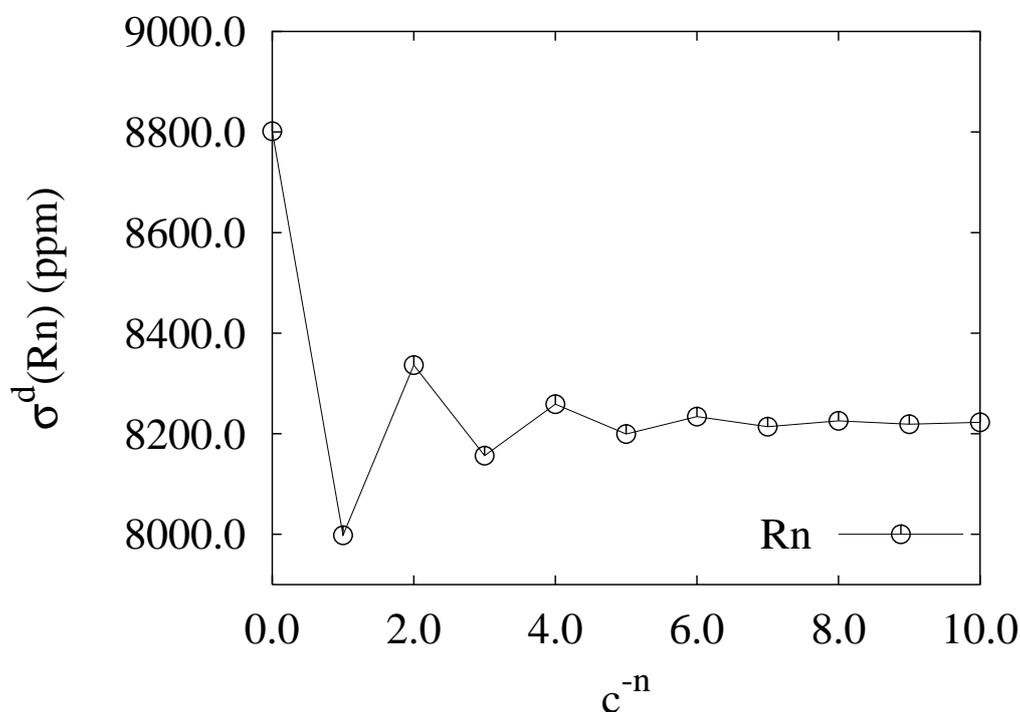
Considerando solamente los dos primeros términos, es decir, $n = 1$, se obtienen todos los términos usados en el formalismo LR-ESC [26, 27, 81] o los equivalentes de la teoría de perturbaciones de Breit-Pauli (BPPT) [43, 83].

Si se suman todos los términos de la serie de la Ec.(3.40) se pueden obtener (o no) resultados convergidos coincidentes con los resultados PZOA. Debe remarcarse que la serie de la Ec.(3.40) converge estrictamente para valores de Δ menores a 1.

Cuando se considera la serie de la Ec.(3.39) para los cálculos de σ^d el valor obtenido converge luego de la inclusión de varios términos. En la Fig. 3.7 se muestra el patrón de convergencia para el átomo de Rn . Un patrón similar se encuentra para el átomo de

At en *HAt*. El valor convergido para el *Rn* es de 8222.75 ppm, el cual es próximo al valor PZOA (calculado a partir de la Ec.(2.136)) de 8173.51 ppm. Estos valores difieren solamente en 49 ppm, lo cual indica que la contribución de los términos para los cuales $\Delta \geq 1$, es muy pequeña. Para el caso del átomo de *At*, el valor convergido es de 8173.52 ppm, mientras que el valor PZOA es de 8106.96 ppm. Por lo tanto, si la serie contiene solamente términos con $\Delta < 1$ se obtiene el 99 % del valor PZOA correspondiente.

Figura 3.7: Convergencia de $\sigma^d(Rn)$ para varios términos de la serie de la Ec.(3.39).



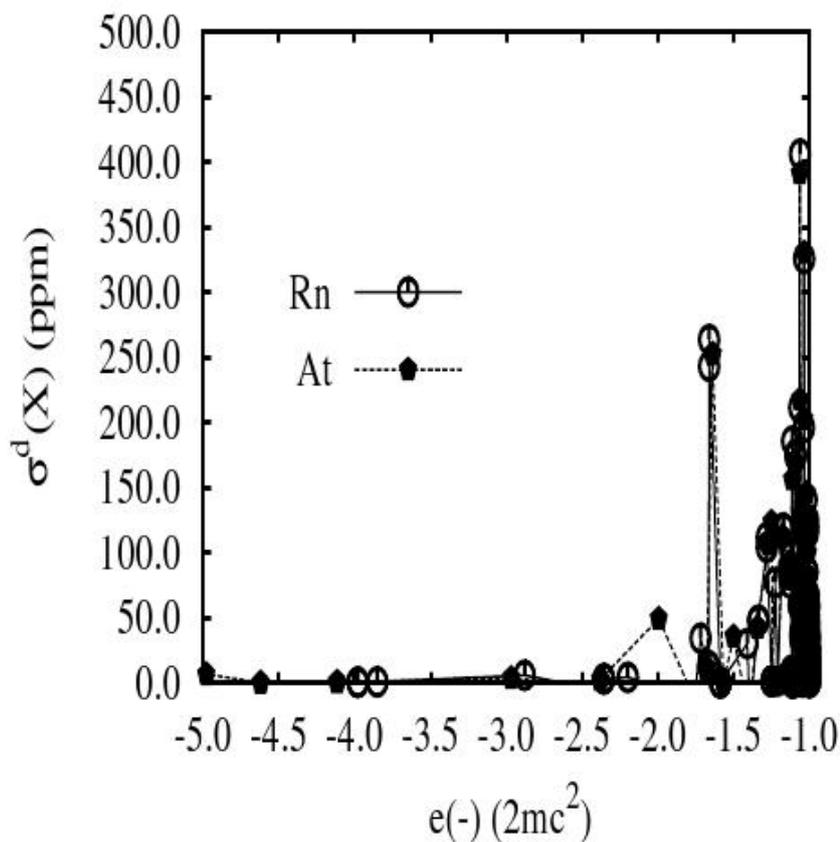
En la Fig. 3.7 también se puede observar que $\sigma^d(Rn)$ cambia alrededor del 10 % desde el cálculo con $n = 0$ al cálculo con $n = 1$. Para el cálculo con $n > 1$ las diferencias con respecto al valor convergido es menor a 150 ppm (próximo a 2%), pero para $n = 1$ la diferencia es próxima al 3%. Para átomos livianos las diferencias son mucho menos importantes.

Si se comparan los resultados al nivel de aproximación PZOA y PZOA(1) con los resultados obtenidos con el modelo LR-ESC se observa una diferencia del orden del 10 %

para el caso del átomo de *Rn*. Esta diferencia se transforma aproximadamente en el 2% para los átomos livianos de gases nobles. Un comportamiento similar se observa en los cálculos del átomo de *At* y los átomos livianos de la serie *HX*.

Para poder entender de manera más profunda las razones por las cuales el patrón mencionado arriba muestra resultados próximos para σ^d entre PZOA(1) y el método LR-ESC, se muestra en la Fig. 3.8 la contribución a $\sigma^d(Rn, At)$ de todos los estados de energía negativa.

Figura 3.8: Contribución de los estados de energía negativa a $\sigma^d(X; X = Rn, At)$. La energía está expresada en unidades de $2mc^2$



La mayoría de esas contribuciones provienen de estados con energías próximas a $-2mc^2$. Sin embargo, hay varios estados con energías comprendidas entre $-4mc^2$ y $-3mc^2$ que poseen contribuciones importantes. Para energías inferiores a $-4mc^2$ existen

solamente contribuciones muy pequeñas. Si éstas no se incluyen se obtiene una contribución total mayor al 98 % del valor de σ^d para el caso del Rn y mayor que el 99 % para el caso del At .

3.6. Contribuciones a σ^d a partir de un intervalo cerrado de energías de excitación

Por lo expuesto en el capítulo anterior sobre la contribución a σ^d de un intervalo de energías de excitación comprendidos entre $-4mc^2$ y $-2mc^2$, es imprescindible analizar si: *i*) dicho comportamiento es universal, *ii*) si es una función del conjunto de base utilizado, y *iii*) cuál es el valor total de dicha contribución a σ^d .

Como se mencionó anteriormente, cuando los cálculos se realizan con la serie dada por la Ec.(3.39) truncada a primer orden ($n = 1$), sus resultados son equivalentes al formalismo LR-ESC [26, 27]. En la Tabla 3.3 se muestran los cálculos realizados a nivel PZOA de aproximación y se comparan con los valores obtenidos mediante la aplicación de la serie.

Los valores obtenidos con la serie corresponden a más del 99 % del valor PZOA correspondiente. Para el caso de los átomos livianos, el porcentaje es casi del 100 %. Los resultados de la serie convergida ($n=\infty$) son más próximos aún a los valores PZOA, y este comportamiento es independiente del sistema atómico o molecular bajo estudio: gases raros, HX , XH_2 o XH_3 .

Se realizaron estudios similares para dos sistemas moleculares diferentes: XH_4 ($X = Sn$ y Pb) y $SnBrH_3$. En el último sistema hay dos átomos pesados pertenecientes a la cuarta y quinta fila de la Tabla Periódica. Cuando un átomo de hidrógeno se reemplaza por un átomo de Br el porcentaje de la contribución a σ^d permanece casi igual y próximo al 100 %.

Tabla 3.3: Comparación de la contribución diamagnética relativista a nivel PZOA de aproximación y dos niveles diferentes en el desarrollo de la serie.

X (base)	PZOA	Serie		X (base)	PZOA	Serie	
$X = \text{gases raros}$	σ^d	$\sigma^d (n=1)$	$\sigma^d (n=\infty)$	XH	σ^d	$\sigma^d (n=1)$	$\sigma^d (n=\infty)$
Kr(19s13p17d12f)	2945.70	2921.19 (99.17 %)	2965.35 (100.67 %)	Br(22s18p20d5f)	2679.97	2669.33 (99.60 %)	2693.65 (100.51 %)
Xe(23s19p21d10f)	4770.05	4757.18 (99.73 %)	4806.10 (100.76 %)	I(25s21p19d8f)	4646.03	4625.05 (99.55 %)	4675.30 (100.63 %)
Rn(24s18p13d8f)	8173.51	7997.76 (97.85 %)	8222.75 (100.60 %)	At(22s17p13d8f)	8106.96	7924.75 (97.75 %)	8173.52 (100.82 %)
XH_2				XH_3			
O (15s10p6d1f)	388.42	388.36 (99.98 %)	388.44 (100.01 %)	N (15s9p8d1f)	353.44	353.41 (99.99 %)	353.45 (100.00 %)
S (18s14p9d3f)	984.55	983.76 (99.92 %)	984.87 (100.03 %)	P(18s14p9d3f)	912.07	911.40 (99.93 %)	912.28 (100.02 %)
Se(23s16p11d3f)	2546.73	2541.50 (99.79 %)	2555.34 (100.34 %)	As(21s16p11d3f)	2485.42	2464.75 (99.16 %)	2489.18 (100.15 %)
Te(27s21p15d4f)	4262.72	4203.73 (98.62 %)	4288.01 (100.59 %)	Sb(24s22p15d6f)	4369.86	4316.26 (98.77 %)	4395.96 (100.60 %)
Po(27s21p15d5f)	7290.26	7155.39 (98.15 %)	7337.65 (100.65 %)	Bi(26s21p15d5f)	7495.62	7391.43 (98.61 %)	7552.59 (100.76 %)
XH_4				$SnBrH_3$			
Sn (21s19p15d5f)	4077.89	4067.20 (99.74 %)	4108.60 (100.76 %)	Sn (24s22p15d5f)	4206.98	4203.95 (99.93 %)	4241.74 (100.83 %)
Pb(27s22p17d12f3g)	7838.44	7633.43 (97.38 %)	7911.55 (100.93 %)	Br(18s13p8d2f)	2278.61	2267.76 (99.52 %)	2284.37 (100.25 %)

Los resultados de los cálculos mediante la serie son menos aproximados a los valores PZOA cuando el número atómico Z se hace mayor. Esto se puede deber a la falta de un conjunto de base lo suficientemente grande para los átomos pesados.

Para analizar si esta conjetura es correcta, se estudiaron tres sistemas moleculares mejorando el conjunto de base del átomo central. Los sistemas moleculares seleccionados fueron SnH_4 , TeH_2 y HI . Los resultados para σ^d a nivel RPA, PZOA, a primer orden en la serie y para la serie convergida se muestran en la Tabla 3.4. En ella se observa que cuando se mejora suficientemente el conjunto de base, los valores RPA y PZOA mantienen la diferencia entre ellos. Sin embargo, las diferencias entre los valores PZOA y la serie convergida son cada vez más pequeñas.

Este comportamiento es más pronunciado para el átomo de Te debido al gran tamaño del conjunto de base utilizado. Para el caso del conjunto de base más grande (27s21p15d4f), la diferencia entre el valor convergido de la serie y el valor PZOA es de solamente 0.59%. Sin embargo, los resultados obtenidos con la serie truncada a primer orden son menos

próximos a medida que se incrementa el conjunto de base, lo cual quiere decir que se debe tener mucho cuidado cuando se utilizan conjuntos de base saturados aplicando el método LR-ESC.

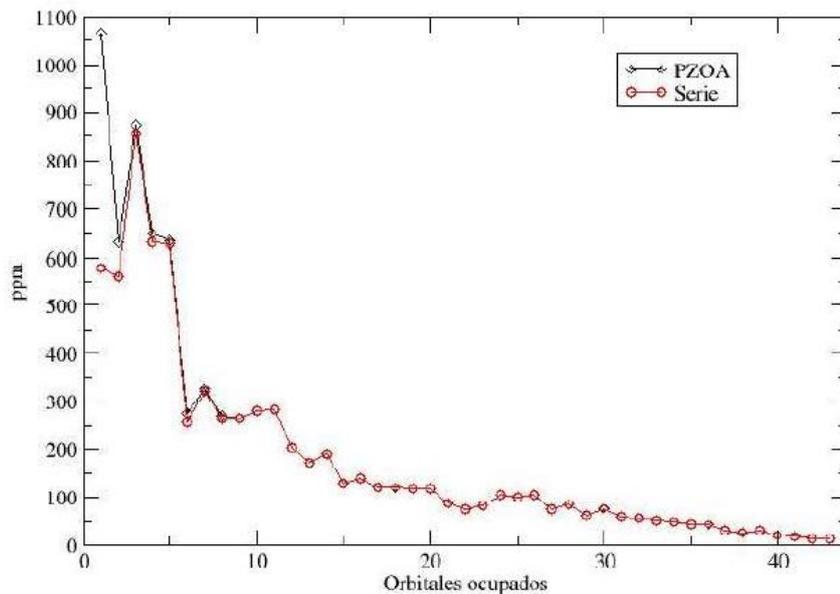
Tabla 3.4: Porcentaje de contribución de la serie con respecto al valor PZOA dependiente de la completitud del conjunto de base.

X (base)	RPA	PZOA	Serie	
			$\sigma^d (n = 1)$	$\sigma^d (n = \infty)$
<i>SnH₄</i>	σ^d	σ^d		
Sn (18s15p10d2f)	3611.16	3612.16	3603.24 (99.75 %)	3644.32 (100.89 %)
Sn (19s15p12d4f)	3917.64	3918.80	3915.69 (99.92 %)	3951.95 (100.85 %)
Sn (21s17p13d5f)	3911.00	3912.15	3906.82 (99.86 %)	3942.86 (100.78 %)
Sn (21s19p15d5f)	4076.57	4077.89	4067.20 (99.74 %)	4108.60 (100.76 %)
<i>TeH₂</i>				
Te (21s16p10d1f)	4142.43	4143.82	4106.87 (99.11 %)	4191.71 (101.16 %)
Te (23s17p12d2f)	4224.11	4225.59	4185.04 (99.04 %)	4253.57 (100.66 %)
Te (25s19p13d3f)	4231.57	4233.09	4191.77 (99.02 %)	4259.32 (100.62 %)
Te (27s21p15d4f)	4261.24	4262.72	4203.73 (98.62 %)	4288.01 (100.59 %)
<i>IH</i>				
I (17s14p10d3f)	4155.86	4157.35	4140.25 (99.59 %)	4193.93 (100.88 %)
I (18s15p12d4f)	4136.80	4138.28	4130.17 (99.80 %)	4173.46 (100.85 %)
I (20s16p13d4f)	4127.89	4129.37	4118.08 (99.73 %)	4162.60 (100.80 %)
I (21s18p15d5f)	4430.67	4432.43	4390.11 (99.05 %)	4463.52 (100.70 %)
I (25s21p19d8f)	4644.18	4646.03	4625.05 (99.55 %)	4675.30 (100.63 %)

Es sabido que en los cálculos computacionales el espectro continuo tanto de energías positivas como negativas se representan a través de un espectro discreto, y la cantidad de estados representados depende del tamaño del conjunto de base. Por este motivo hemos estudiado la dependencia del porcentaje de los estados electrónicos de energía negativa menores a $-4mc^2$ con el tamaño del conjunto de base. Para el caso del sistema *HI* se encontró que dicho porcentaje aumenta a medida que se incrementa el conjunto de

base de la siguiente manera: 5 % para (17s14p10d3f), 9 % para (20s16p13d4f) y 15 % para (25s21p19d8f). Pero al mismo tiempo, cuando se mejora el conjunto de base, el porcentaje de la contribución total de excitaciones que pertenecen al intervalo mencionado arriba, aumenta, a pesar de haber más estados fuera de la banda. Para la base (17s14p10d3f) la contribución total es de 100.88 %, y para la base (25s21p19d8f) la contribución total del intervalo es de 100.63 % comparado con los valores PZOA. Por lo tanto, mejorando la descripción de todos los estados electrónicos de energía negativa, un gran porcentaje de los mismos tendrán energías menores que $-4mc^2$ pero la contribución de las excitaciones de los estados ocupados hacia los estados virtuales que pertenecen al intervalo de interés es cada vez más próximo al 100 %. Esto significa que si se considera un conjunto de base completo, los estados de energía negativa serán descriptos con gran exactitud, y el porcentaje de contribución de dicho intervalo a σ^d será exactamente del 100 %. Esto demuestra que la contribución total de dicho intervalo de energía no es una consecuencia del conjunto de base.

Figura 3.9: Contribución de los orbitales ocupados a $\sigma^d(Rn)$ a nivel PZOA y utilizando la serie dada por la Ec. (3.39)



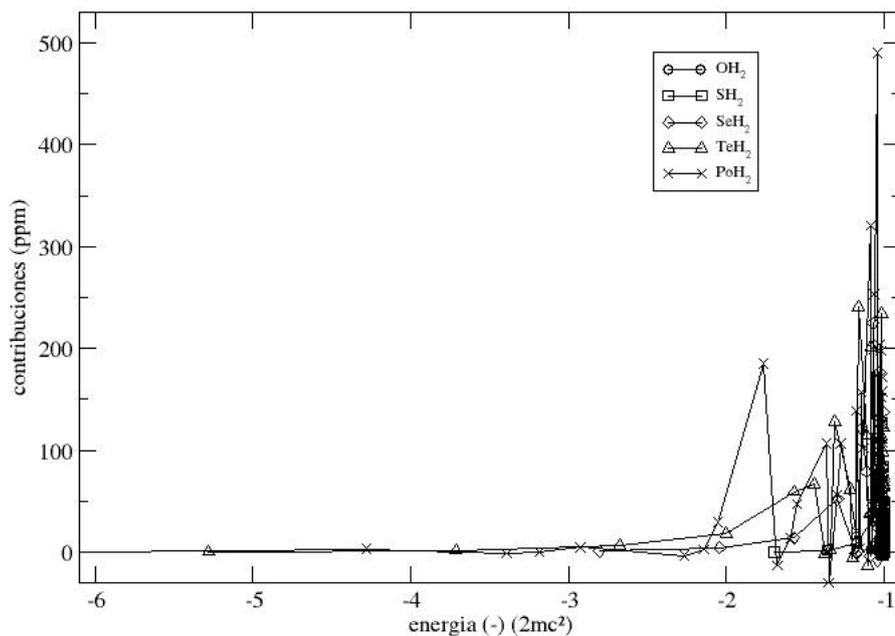
A partir del análisis anterior queda claro que el intervalo de energías de excitaciones

que contribuyen con el 100 % a la componente diamagnética del apantallamiento es independiente del tipo y geometría de todos los sistema estudiados aquí. Cuando se modifican las longitudes de enlace y ángulos, el patrón encontrado es el mismo en todos los casos.

En la Fig. 3.9 se muestra la contribución de cada uno de los diferentes orbitales ocupados a la componente diamagnética a partir de cálculos realizados a nivel PZOA y con la serie truncada a primer orden. Se observa que la contribución es muy similar para todos los orbitales ocupados, excepto para el caso del primer ocupado, donde se observa una diferencia importante. Dicho valor corresponde casi exáctamente a la diferencia que existe entre $\sigma^d(PZOA)$ y $\sigma^d(serie)$.

A partir de los resultados anteriores, se pueden analizar las contribuciones de cada uno de los estados pertenecientes al espectro de energía negativa. En la Fig. 3.10 se muestran estas contribuciones para los compuestos de la serie XH_2 a nivel PZOA.

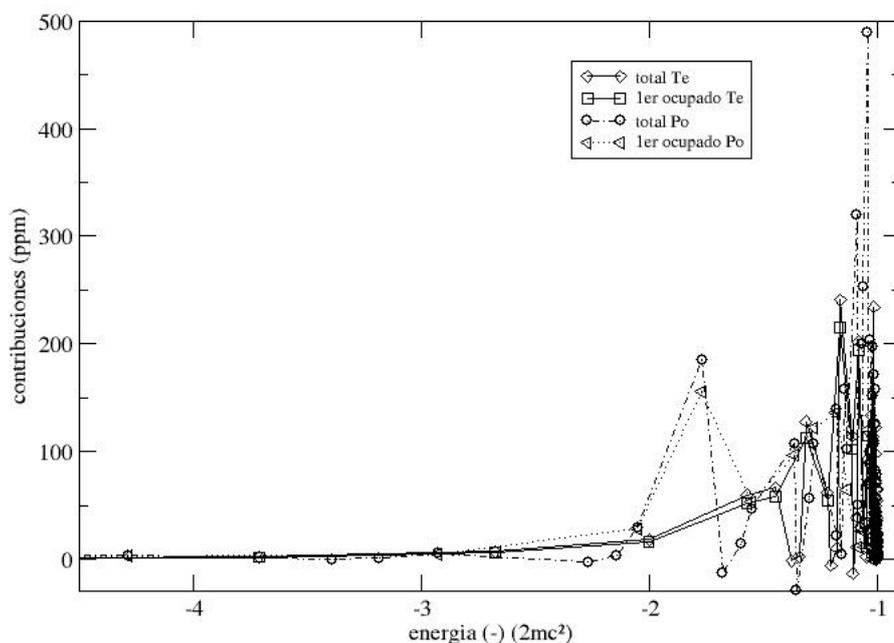
Figura 3.10: Patrón de contribuciones de los estados de energía negativa a σ^d para los sistemas XH_2 .



Existen algunas contribuciones para el caso de los elementos pesados en la región de energía próxima a $-3mc^2$. Este comportamiento es similar al observado en la Fig. 3.8. Esto explica por qué el modelo LR-ESC no reproduce de buena manera los valores de apantallamiento para átomos de la sexta fila de la Tabla Periódica. En este caso se debería incluir más de dos términos de la serie dada por la Ec.(3.39) para obtener resultados confiables.

Se observa que para el caso de los átomos livianos, todas las contribuciones provienen de estados virtuales próximos a $-2mc^2$. Por lo tanto la serie (3.39) converge rápidamente al valor PZOA, comparado con los otros elementos más pesados. Solamente para los átomos de *Te* y *Po* existen algunas contribuciones importantes (>50 ppm) de los estados virtuales con energías inferiores a $-3mc^2$.

Figura 3.11: Comparación de las contribuciones de todos los estados de energía negativa a $\sigma^d(\text{Te})$ y $\sigma^d(\text{Po})$ versus la contribución del primer ocupado.



Otro aspecto importante a considerar está relacionado con la contribución a σ^d del

primer orbital ocupado $1s_{1/2}$. En la Fig. 3.11 se muestran las contribuciones del orbital ocupado más interno y la suma de todas las contribuciones a σ^d . Cuando se comparan ambas gráficas se observa que, para el caso del átomo de Te , tanto el estado $1s_{1/2}$ como el total siguen el mismo patrón cualitativo para energías menores a $-2mc^2$. Este comportamiento es más pronunciado para el caso del átomo de Po . Contribuciones que incluyen estados de energía negativa próximos a $-2mc^2$ son originados en otros orbitales ocupados diferentes, pero ninguno de ellos resulta ser relevante.

3.7. Balance Cinético

En este capítulo utilizaremos el sistema de unidades MKS por conveniencia, ya que es necesario hacer explícita la velocidad de la luz c . Como ya hemos visto, la ecuación de Dirac monoeléctrica independiente del tiempo en un potencial estático V y en la aproximación de Born-Oppenheimer [84], se escribe como

$$[c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + (\beta mc^2 + V)]\Psi = E\Psi \quad (3.41)$$

donde $\boldsymbol{\alpha}$ y β son matrices 4×4 definidas anteriormente. Entonces la función de onda relativista es un 4-espinor

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

Es útil escribir las dos componentes superiores y las dos inferiores de la función de onda como espinores de dos componentes llamados componentes *grandes* y *pequeñas*

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi^L(\mathbf{r}, t) \\ \Psi^S(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

Con este desdoblamiento, la ecuación de Dirac se escribe como

$$\begin{pmatrix} V - E + mc^2 & c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) & V - E - mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L(\mathbf{r}, t) \\ \Psi^S(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = 0 \quad (3.44)$$

o como un par de ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} (V - E + mc^2)\Psi^L + c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^S &= 0 \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^L + (V - E - mc^2)\Psi^S &= 0 \end{aligned} \quad (3.45)$$

Se puede desplazar el *cero* de referencia de la energía sin que se modifique la física del problema

$$E' = E - mc^2 \quad (3.46)$$

con lo cual se define un nuevo Hamiltoniano

$$H' = H - I_4 mc^2 \quad (3.47)$$

Eliminando las primas, la ecuación de Dirac se transforma en

$$\begin{aligned} (V - E)\Psi^L + c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^S &= 0 \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^L + (V - E - 2mc^2)\Psi^S &= 0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

De la segunda ecuación se obtiene

$$\Psi^S = [2mc^2 + E - V]^{-1} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^L \quad (3.49)$$

La ecuación anterior puede escribirse como

$$\Psi^S = \frac{1}{2mc} \left[1 + \frac{E - V}{2mc^2} \right]^{-1} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \Psi^L \quad (3.50)$$

y tomando el límite $c \rightarrow \infty$ el corchete tiende a la unidad. La función de onda de la componente pequeña se transforma en

$$\Psi^S = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})}{2mc} \Psi^L \quad (3.51)$$

Esta condición se denomina prescripción de *balance cinético* y asegura que la energía cinética esté representada en forma correcta en el límite no relativista.

En la práctica se utilizan conjuntos de base de funciones gaussianas debido a su eficiencia para la evaluación de integrales de múltiples centros:

$$G_{ijk}^\alpha = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r_A^2} \quad (3.52)$$

donde N es una constante de normalización y A se refiere al centro nuclear. La suma de los índices i, j, k está relacionada con el número cuántico angular ℓ

$$G_\ell^\alpha = \{ G_{ijk}^\alpha \mid \forall i + j + k = \ell \}$$

A estas funciones se las puede transformar a un conjunto de bi-espinores de funciones gaussianas esféricas de la forma

$$G_{nkm_j}^\alpha = N \mathbf{r}_A^{n-1} e^{-\alpha r_A^2} \chi_{km_j}(\theta, \phi) \quad (3.53)$$

donde χ_{km_j} es la parte angular de las soluciones del átomo de hidrógeno de la ecuación de Dirac.

De la ecuación (3.51), para cada componente grande con número cuántico angular

ℓ , se tienen dos funciones de componente pequeña con número cuántico angular $\ell + 1$ y $\ell - 1$.

$$\chi^L = \{G_\ell^\alpha\} \Rightarrow \chi^S = \{G_{\ell-1}^\alpha; G_{\ell+1}^\alpha\}$$

De aquí se obtienen dos prescripciones diferentes: el *balance cinético restringido* (RKB) y el *balance cinético no-restringido* (UKB).

En la prescripción RKB el conjunto de base de las componentes pequeñas provienen de la aplicación directa de la ecuación (3.51), lo cual da una relación aproximada 1:1 entre los conjuntos de base de las componentes grandes y pequeñas. Por otro lado, en la prescripción UKB, cada una de las funciones generadas son usadas de manera independiente como funciones de base, lo cual produce una relación aproximada de 2:1 entre los tamaños de los conjuntos de base de las componentes pequeñas respecto de las componentes grandes. Esto incrementa el tamaño del conjunto de base de las componentes pequeñas, lo cual extiende el espacio de los estados electrónicos de energía negativa, siendo esto muy importante para los cálculos de propiedades magnéticas a partir del formalismo PPR debido a que la componente diamagnética de dichas propiedades, como ser el apantallamiento magnético nuclear, está relacionado con excitaciones a dichos estados electrónicos de energía negativa.

Es posible explicar al origen de la banda de energías correspondientes a excitaciones de estados electrónicos ocupados de energía positiva hacia estados electrónicos virtuales de energía negativa que contribuyen en un 100 % a la componente diamagnética del apantallamiento magnético nuclear.

Para el caso de energías positivas, si se toma la segunda ecuación de la Ec. (3.45) se tiene

$$\Psi^S = [mc^2 + E_i - V]^{-1} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^L \quad (3.54)$$

la cual también se puede escribir como

$$\Psi^S = \frac{1}{mc} \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^L}{\left(1 + \frac{E_i - V}{mc^2}\right)} \quad (3.55)$$

Para el caso de energías negativas $E_{\bar{a}} = E_i + 2mc^2$ [46], y de la primera ecuación se tiene

$$\Psi^L = [E_{\bar{a}} - V - 3mc^2]^{-1} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^S \quad (3.56)$$

con lo cual

$$\Psi^L = -\frac{1}{3mc} \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^S}{\left(1 + \frac{V - E_{\bar{a}}}{3mc^2}\right)} \quad (3.57)$$

Las ecuaciones (3.55) y (3.57) son simplemente la condición de *balance cinético* para las soluciones de energía positiva y negativa.

En estas ecuaciones se debe tener en cuenta que las diferencias de energías $E_i - V$ y $V - E_{\bar{a}}$ representan la energía cinética del electrón más la masa en reposo. Por lo tanto se tiene

$$\begin{aligned} E - V &= \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} = \sqrt{\frac{m^2v^2c^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + m^2c^4} = \\ &= mc^2 \sqrt{\frac{v^2}{c^2 - v^2} + 1} = mc^2 \sqrt{\frac{c^2}{c^2 - v^2}} \end{aligned} \quad (3.58)$$

Si consideramos la relación $v/c = x$ se tiene

$$E - V = mc^2 \sqrt{\frac{1}{1 - x^2}} \quad (3.59)$$

Sin embargo, $v/c \approx Z/137$, con lo cual el valor de $x \approx 0,8$ considerando los elementos más pesados de la Tabla Periódica, y la diferencia de energía $E - V < 2mc^2$ para todos los elementos conocidos hasta la actualidad.

Las relaciones consideradas anteriormente son aplicadas a la velocidad de los electrones del primer orbital ocupado, el cual produce la contribución más importante a la

componente diamagnética del apantallamiento magnético nuclear, como se mostró en secciones anteriores.

A partir de la Ec. (3.59) se tiene

$$mc^2 \leq E_i - V < 2mc^2 \quad (3.60)$$

ya que el valor mínimo corresponde a una energía cinética nula. Por otro lado se tiene que

$$mc^2 \leq V - E_{\bar{a}} < 2mc^2 \quad (3.61)$$

Se puede dar una interpretación física a las Ecs. (3.60) y (3.61). El valor de la energía total de un electrón no puede superar $2mc^2$ ya que de ser así podría producir la creación de un par electrón-positrón. Por otro lado, debido a que un electrón en estado de energía negativa se corresponde, por una simetría de conjugación de carga, a un positrón en estado de energía positiva, el valor mínimo corresponde a la masa en reposo del positrón (electrón) en el estado de energía positiva (negativa), y el valor máximo no puede superar $2mc^2$, ya que de ser así, la energía cinética del positrón es tal que se podría producir la creación de un par electrón-positrón.

De las ecuaciones (3.60) y (3.61) se tiene

$$mc^2 + mc^2 \leq E_i - V + V - E_{\bar{a}} < 2mc^2 + 2mc^2 \quad (3.62)$$

por lo tanto

$$2mc^2 \leq E_i - E_{\bar{a}} < 4mc^2 \quad (3.63)$$

Si se produce la formación de pares electrón-positrón, la teoría de Dirac es insuficiente para describir el sistema analizado, ya que deja de ser la teoría sobre una partícula, y solamente en el marco de la teoría cuántica de campos se puede lograr una descripción coherente de dicha situación

3.8. Efectos relativistas sobre la correlación electrónica

Resultados anteriores sobre σ con el formalismo PPR a diferentes niveles de aproximación muestran que gran parte de la correlación electrónica está incluida en el nivel RPA de aproximación para modelos como los estudiados en esta tesis.

Por ejemplo, $\sigma^{SOPPA}(O)$ [$\sigma^{RPA}(O)$] = 330.62 ppm [324.72 ppm] en H_2O , y $\sigma^{SOPPA}(N)$ [$\sigma^{RPA}(N)$] = 266.04 ppm [260.61 ppm] en NH_3 [85]. Un comportamiento similar se observa para los sistemas PH_3 y H_2S [86]. Esos estudios muestran que la componente paramagnética posee valores similares cuando es calculada a nivel RPA o SOPPA, con una diferencia entre ellos de solamente 5%. Para el caso de H_2O , $\sigma^{p,SOPPA}(O)$ [$\sigma^{p,RPA}(O)$] = -84.45 ppm [-90.61 ppm]; y $\sigma^{p,SOPPA}(N)$ [$\sigma^{p,RPA}(N)$] = -87.96 ppm [-93.54 ppm] para NH_3 . Por lo tanto se puede proponer como hipótesis que los cálculos relativistas de σ a nivel RPA de aproximación contienen gran parte de la correlación electrónica, asumiendo que la relatividad apenas modifica el patrón de correlación del apantallamiento σ .

En la Tabla 3.5 se muestran valores de σ para diferentes sistemas moleculares, tanto a nivel relativista como NR, dentro de las aproximaciones PZOA y RPA. Se observa que los resultados para la componente diamagnética son los mismos, tanto en el régimen relativista como en el no relativista. Esto significa que σ^d no depende de la correlación electrónica y que la relatividad no modifica esta independencia.

Siguiendo la misma línea de razonamiento vamos a mostrar el efecto de la relatividad sobre la correlación electrónica para el cálculo de σ^p . Para ello definimos $\Delta\sigma^p = \sigma^p(RPA) - \sigma^p(PZOA)$ y vemos la variación de dicho valor al pasar del régimen NR al relativista. En la última columna de la Tabla 3.5 se muestran los valores de $\Delta\sigma^p$ para todos los modelos estudiados. Podemos considerar a $\Delta\sigma^p$ como una medida de la correlación electrónica. Por lo tanto, $(\Delta\sigma^{p,R} - \Delta\sigma^{p,NR}) / \Delta\sigma^{p,NR}$ nos dará una estimación de cómo afecta la relatividad a la correlación electrónica sobre la componente paramagnética.

Tabla 3.5: Contribuciones para - y diamagnética relativista (no relativista entre paréntesis) a $\sigma(X)$ a nivel RPA y PZOA de aproximación^a. Los resultados están dados en ppm.

X (base)	RPA			PZOA		
XH_2	σ^p	σ^d	σ^{total}	σ^p	σ^d	$\Delta \sigma^p$
O (15s10p6d1f)	-82.18	388.38	306.20	-32.35	388.42	-49.83
S (18s14p9d3f)	-300.55	984.37	683.82	-92.31	984.55	-208.24
Se(23s16p11d3f)	-382.56	2545.98	2163.42	93.03	2546.73	-289.53
Te(27s21p15d4f)	-82.83	4261.24	4178.41	975.22	4262.72	-1058.05
	(-1649.27)	(4824.03)	(3174.76)	(-657.02)	(4824.04)	(-992.25)
Po(27s21p15d5f1g)	6090.86	7297.23	13388.86	7752.95	7299.98	-1662.09
	(-3013.08)	(9093.39)	(6080.31)	(-1120.23)	(9093.39)	(-1892.85)
XH_3						
N (15s10p6d1f)	-88.41	336.18	247.77	-43.11	336.20	-45.30
P(18s14p9d3f)	-365.02	911.92	546.90	-140.55	912.07	-224.47
As(21s16p11d3f)	-515.58	2484.67	1969.09	-24.61	2485.41	-490.97
Sb(24s22p15d6f)	-259.97	4368.36	4108.39	700.78	4369.86	-960.75
Bi(26s21p15d5f)	4406.31	7492.52	11898.83	6495.74	7495.62	-2089.43
XH_4						
Sn(21s19p15d5f)	-402.97	4076.57	3673.60 ^b	468.10	4077.89	-871.07
	(-1819.52)	(4576.34)	(2756.82)	(-896.11)	(4576.35)	(-923.41)
Pb(27s22p17d12f3g)	4955.12	7835.03	12790.15 ^c	6095.82	7838.44	-1140.70
	(-3168.55)	(9558.22)	(6389.67)	(-1570.63)	(9558.22)	(-1597.92)
$SnXH_3$						
Sn(24s22p15d5f)	-758.37	4205.68	3447.31	279.18	4206.98	-1037.55
Br(18s13p8d2f)	559.84	2277.93	2837.77	638.14	2278.61	-78.30
Sn(21s19p15d5f)	-719.78	4261.42	3541.64	279.18	4262.73	-998.96
I(26s21p18d9f1g)	1838.70	4728.38	6567.08	2122.77	4730.43	-284.07

^a $\Delta \sigma^p$ significa $\sigma^p(RPA) - \sigma^p(PZOA)$ y representan los efectos de correlación a primer orden.

^b Resultados relativistas CAS (SCF): 4017.54 ppm (3972.23 ppm), tomados de la Ref.[89].

^c Resultados relativistas CAS (SCF): 10091.51 ppm (10004.06 ppm), tomados de la Ref.[89].

Para *Te*, *Sn*, *Po* y *Pb* se obtiene 6.63 %, -5.67 %, -12.19 % y -28.61 % respectivamente. Esto muestra que a medida que los átomos se hacen más pesados, los efectos relativistas sobre la correlación electrónica, para la componente paramagnética, se hacen importantes.

3.9. Conjuntos de base. Prescripciones RKB y UKB

En las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8 se presentan cálculos con ambas prescripciones y diferentes conjuntos de base para H_2O , PH_3 y GeH_4 . Los sistemas estudiados fueron muchos más, pero solamente mostraremos estos, ya que en todos ellos el comportamiento es el mismo.

Tabla 3.6: $\sigma(O)$ de OH_2 con ambas prescripciones, RKB y UKB.

O (base)	RKB			UKB		
	σ^d	σ^p	σ^t	σ^d	σ^p	σ^t
Sadlej-10s6p4d	323.20	-80.83	242.36	413.25	-80.83	332.42
11s6p4d	323.15	-80.76	242.39			
11s7p4d	232.21	-81.93	241.28			
11s7p5d	358.42	-81.95	276.46			
11s7p6d	386.10	-81.87	304.24			
11s7p6d1f	394.35	-81.69	312.66			
11s7p6d2f	396.22	-81.78	314.45			
12s8p7d2f	406.48	-82.14	324.34			
12s8p8d2f	409.23	-82.02	327.21			
12s8p8d3f	410.62	-81.91	328.71	412.28	-81.91	330.37

Se observa que los valores con ambas prescripciones convergen al mismo valor de σ^t . Sin embargo, el conjunto de base requerido para RKB es mucho más grande que el requerido para UKB, aún para moléculas con átomos livianos.

Tabla 3.7: $\sigma(P)$ de PH_3 con ambas prescripciones, RKB y UKB.

P (base)	RKB			UKB		
	σ^d	σ^p	σ^t	σ^d	σ^p	σ^t
Sadlej-13s10p4d	704.54	-350.57	353.97	962.81	-350.57	612.24
14s10p4d	704.43	-350.20	354.23			
14s11p4d	704.47	-351.48	352.98			
14s11p5d	718.95	-359.75	359.19			
14s11p6d	730.18	-361.77	368.41			
14s11p7d	785.24	-362.45	422.79			
14s11p8d	846.75	-362.16	484.59			
14s11p8d1f	852.87	-365.65	487.22			
14s11p8d2f	873.02	-365.68	507.34			
15s12p9d3f	929.69	-365.21	564.48			
15s12p10d3f	942.75	-364.32	578.42			
15s12p11d3f	944.56	-363.79	580.77			
15s12p11d4f	957.25	-363.75	593.50			
15s12p11d5f	958.43	-363.72	594.71	960.76	-363.73	597.03

La diferencia principal proviene de la componente diamagnética, para la cual el con-

junto de base requerido es mucho más importante. En todos los casos, la base de Sadlej [87] es suficiente para obtener (con muy poca diferencia) valores convergidos con la prescripción UKB.

Tabla 3.8: $\sigma(Ge)$ de GeH_4 con ambas prescripciones, RKB y UKB.

Ge (base)	RKB			UKB		
	σ^d	σ^p	σ^t	σ^d	σ^p	σ^t
Sadlej-15s12p9d	2118.74	-649.46	1469.29	2627.81	-649.26	1978.55
16s12p9d	2117.95	-645.53	1472.42			
16s13p9d	2118.03	-649.58	1468.45			
16s13p10d	2272.98	-647.04	1625.94			
16s13p11d	2348.19	-639.71	1708.48			
16s13p11d1f	2360.03	-643.58	1716.45			
16s13p11d2f	2368.95	-643.42	1725.53			
17s14p12d3f	2400.65	-634.51	1766.14			
17s14p13d3f	2404.97	-632.04	1772.93			
17s14p13d4f	2432.03	-631.94	1800.09			
17s14p13d5f	2506.39	-631.78	1874.62			
17s14p13d6f	2556.51	-631.18	1925.32			
17s14p13d7f	2559.22	-630.92	1928.31			
17s14p13d7f1g	2565.22	-633.19	1932.03			
17s14p13d7f2g	2583.94	-633.22	1950.72	2614.06	-633.60	1980.46
17s14p13d7f3g	2605.08	-633.44	1971.63	2614.04	-633.83	1980.21
17s14p13d7f4g	2612.18	-633.33	1978.85	2614.04	-633.72	1980.32
17s14p13d7f5g	2612.98	-633.31	1979.67	2614.02	-633.70	1980.32

Para el caso de $\sigma^d(O)$ en H_2O se obtiene un valor de 413.25 ppm, el cual debe ser comparado con el valor convergido UKB de 412.28 ppm. Para el caso del fósforo en PH_3 el valor con la base de Sadlej es de 962.81 ppm, mientras que el valor convergido es de 960.76 ppm. En ambos casos, la diferencia es de solamente -0.2 %. Para $\sigma^d(Ge)$ en GeH_4 su valor con la base de Sadlej es de 2627.81 ppm y el valor convergido es de 2614.02 ppm. La diferencia en este caso es de -0.5 %. Por lo tanto, en estos tres casos las diferencias son inferiores al 1 % para átomos pertenecientes hasta la cuarta fila de la Tabla Periódica y sistemas de la forma XH_n (n=2-4).

El mejor valor de $\sigma(P)$ obtenido con la prescripción UKB puede ser comparado con los cálculos muy precisos realizados por Antusek y Jaszunski [86] para geometrías de equilibrio a nivel CCSD(T)/cc-pCVQZ de aproximación: 605.83 ppm. Nuestro resultado a nivel RPA es de 597.03 ppm. Dado que cuando se incluye más correlación electrónica,

como ocurre al nivel SOPPA de aproximación, hay un incremento del apantallamiento magnético (alrededor de 5.4 ppm para el nitrógeno en NH_3 [88]), se puede esperar que nuestro mejor resultado sea muy próximo a dicho valor (inferior a 1%) si se incluyen niveles equivalentes de correcciones por correlación electrónica.

Es sabido que la separación teórica por componentes del apantallamiento magnético nuclear es arbitrario. Ellos tienen expresiones diferentes con el formalismo PPR. Por lo tanto se pueden utilizar maneras diferentes para calcularlos. Para la componente diamagnética se puede utilizar un conjunto de base pequeño y la prescripción UKB a nivel PZOA de aproximación y tener resultados confiables [56, 57]. Dichos valores son equivalentes a los obtenidos a nivel RPA de aproximación con conjuntos de base muy grandes. Haciendo esto se obtiene, además, una gran reducción en el costo computacional.

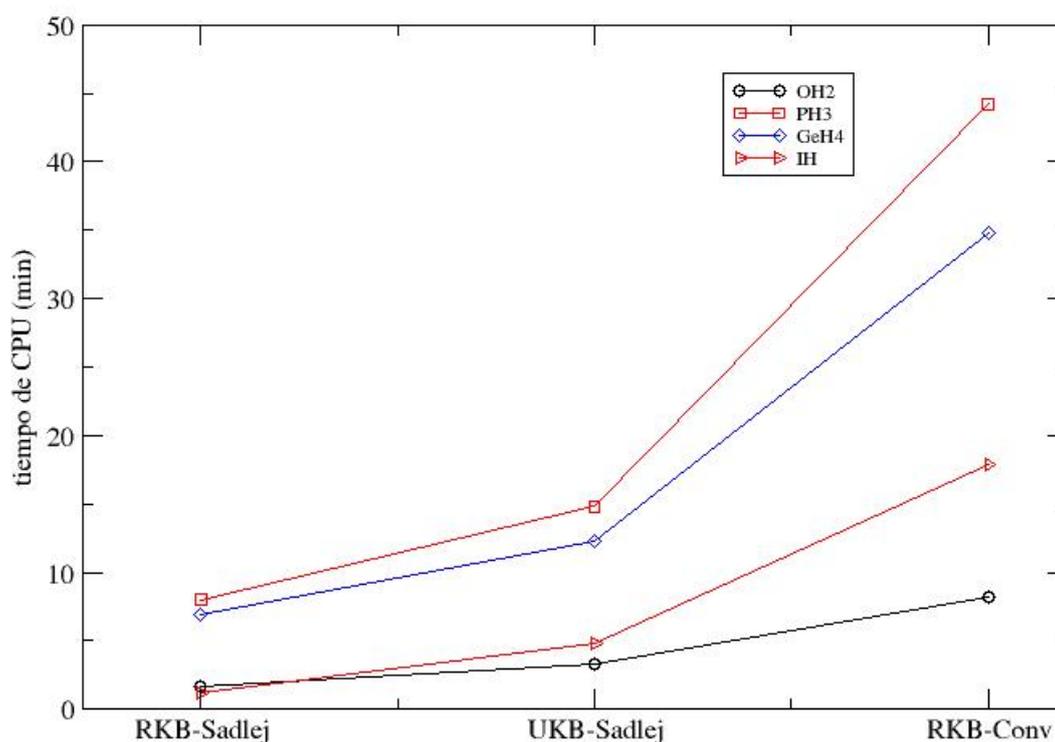
La componente paramagnética necesita consideraciones diferentes. Debido a que proviene de excitaciones a estados virtuales de energía positiva, está relacionada principalmente con las componentes grandes de los estados electrónicos. En este caso, con ambas prescripciones, RKB y UKB, depende del tipo y del tamaño del conjunto de base utilizado. De esta manera se obtienen resultados como los que se muestran en las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8.

A partir de este análisis podemos decir que para obtener resultados convergidos del apantallamiento para ambas componentes se puede utilizar la prescripción UKB con un conjunto de base pequeño. De todas formas, se obtienen resultados convergidos del apantallamiento independientemente de la prescripción utilizada pero con exigencias de conjuntos de base diferentes.

En la Fig. 3.12 presentamos los tiempos de cálculo requeridos para obtener los apantallamientos de diferentes sistemas moleculares (HI , H_2O , PH_3 y GeH_4) con tres conjuntos de base diferentes y ambas prescripciones: base de Sadlej utilizando RKB; base de Sadlej utilizando UKB y base convergida utilizando RKB. Se observa que la aplicación de UKB, a igualdad de base, requiere un tiempo mayor que el requerido utilizando RKB

(50% más aproximadamente) para todos los sistemas. Sin embargo, el tiempo requerido para obtener resultados convergidos con RKB es casi el triple del correspondiente a UKB.

Figura 3.12: Tiempos de cálculos de $\sigma(X)$ (HI , H_2O , PH_3 y GeH_4) con ambas prescripciones, RKB y UKB.

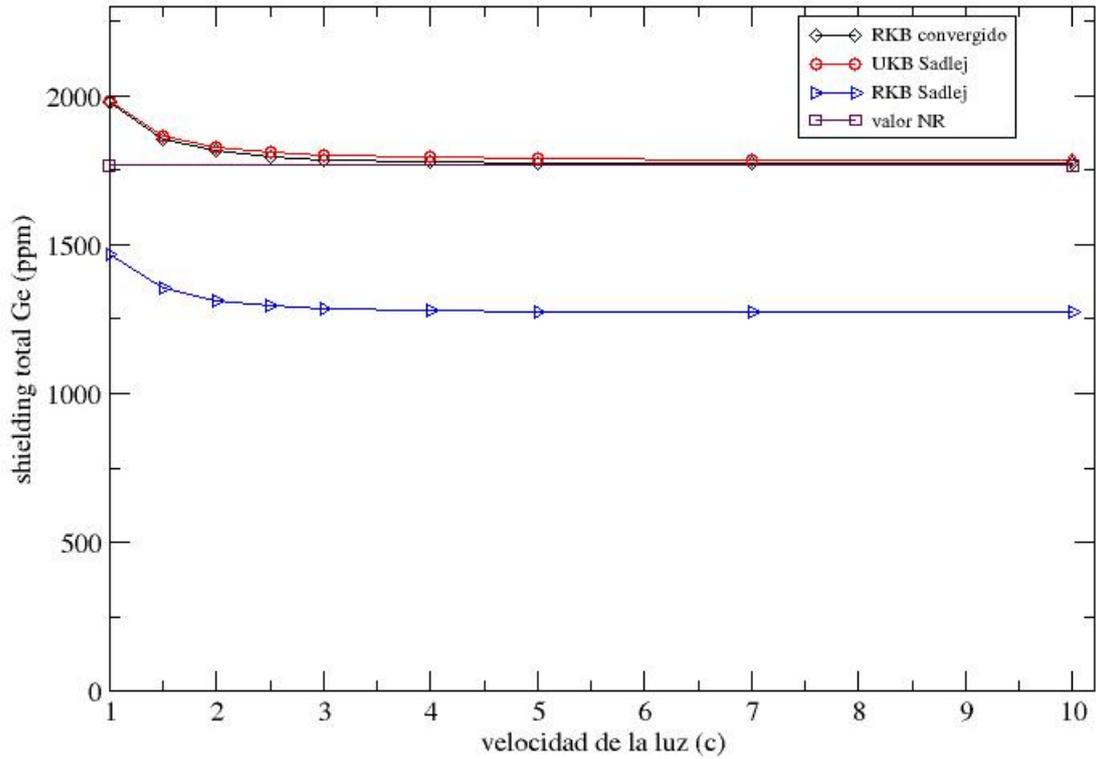


De aquí surge la ventaja de utilizar la prescripción UKB, ya que se produce un gran ahorro en el tiempo de cálculo y esto es independiente del sistema atómico o molecular bajo estudio o de las geometriías de los mismos.

También hemos estudiado el comportamiento de $\sigma(Ge)$ en GeH_4 utilizando ambas prescripciones para c variando de 1 a 10 (lim NR). Los resultados se muestran en la Fig. 3.13. Se observa que los resultados obtenidos con UKB y RKB convergido siguen el mismo comportamiento y tienden al valor NR. Sin embargo, el valor RKB no convergido

tiende a un valor diferente.

Figura 3.13: Límite no relativista de $\sigma(\text{Ge})$ en GeH_4 . Los cálculos fueron realizados con RKB convergido y UKB y RKB con base Sadlej.



A partir de estos resultados vamos a comparar la dependencia del valor del apantallamiento magnético nuclear, de acuerdo a la prescripción utilizada y con el tamaño de los conjuntos de base, con resultados obtenidos anteriormente y con valores experimentales. Los resultados se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: $\sigma(X)$ de gases nobles y XH_n con ambas prescripciones, RKB and UKB

<i>Gases Nobles</i>	σ^p	σ^d	σ	$\sigma(\text{otros})$	Exp
Ne(RKB / 11s8p7d3f)	14.25	538.55	552.80		
(UKB / 9s6p4d)	13.47	544.99	558.46	561,3 ^a 556,65 ^b	
Ar(RKB / 16s10p12d9f)	66.80	1197.95	1264.75		
(UKB / 13s8p5d)	60.11	1204.71	1264.81	1274,30 ^a 1273,27 ^b	
Kr(RKB / 17s14p11d8f5g)	557.91	2998.87	3556.78		
(UKB / 16s13p8d)	537.91	3020.37	3558.29	3577,30 ^a 3553,77 ^b	
Xe(RKB / 21s17p14d10f7g)	1947.96	4978.84	6926.80		
(UKB / 20s16p11d)	1914.48	4994.46	6908.94	6938,0 ^a 6718,53 ^b	
Rn(RKB / 24s18p16d10f8g)	11094.61	8617.88	19712.48		
(UKB / 22s17p13d8f)	10759.64	8705.50	19465.14	19630,0 ^a 15222,97 ^b	
<i>XH</i>					
F(RKB / 11s8p8d4f)	-57.25	474.21	416.96		
(UKB / 10s6p4d)	-59.74	478.12	418.38	418,10 ^b	410 ± 6 ^c
Cl(RKB / 15s11p10d6f)	-139.47	1119.02	979.56		
(UKB / 14s10p4d)	-137.12	1124.59	987.46	977,09 ^b	952 ^d
Br(RKB / 17s14p13d7f5g)	34.79	2913.39	2948.18		
(UKB / 15s12p9d)	8.28	2932.71	2924.43	2921,98 ^b	2617 ^d
I(RKB / 22s17p14d9f6g)	901.30	4881.46	5782.77		
(UKB / 19s15p12d4f)	850.64	4923.22	5773.87	5598,19 ^b	4510 ^d
<i>XH₂</i>					
O (RKB / 12s8p8d3f)	-81.91	410.62	328.71	329,7 ^e	
(UKB / 10s6p4d)	-80.83	413.25	332.42	330,81 ^b 330,37 ^g	323,6 ^f
S (RKB / 14s11p10d4f)	-300.08	1036.15	736.07		
(UKB / 13s10p4d)	-288.15	1043.03	754.88	750,0 ^e 748,37 ⁱ	726 ± 12 ^h
Se(RKB / 16s13p12d7f3g)	-389.54	2810.57	2421.06		
(UKB / 15s12p9d)	-414.92	2830.18	2415.27	2422,0 ^e 2406,18 ^b	2414 ^j
Te(RKB / 22s18p16d8f6g)	-28.12	4783.89	4755.77		
(UKB / 19s15p12d4f)	-92.16	4817.20	4725.05	4769,4 ^e 4569,37 ^b	4954 ^k
Po(RKB / 26s21p18d11f7g)	6080.47	8287.51	14367.98		
(UKB / 22s17p13d8f)	6859.05	8491.39	15350.44	15185,7 ^c 11086,72 ^b	
<i>XH₃</i>					
N (RKB / 15s9p8d1f)	-88.27	353.25	264.98		
(UKB / 10s6p4d)	-86.79	351.56	264.77		264,5 ± 0,05 ^l
P(RKB / 15s12p11d5f)	-363.72	958.43	594.71	615,02 ⁱ	
(UKB / 13s10p4d)	-350.57	962.81	612.24	669,09 ^m 596,98 ^g	599,93 ⁿ
As(RKB / 17s14p13d7f4g)	-513.04	2709.06	2196.02		
(UKB / 19s16p11d3f)	-528.33	2728.49	2200.16	2457,82 ^m	
Sb(RKB / 21s17p16d8f6g)	-253.05	4681.92	4428.86		
(UKB / 19s15p12d4f)	-355.64	4710.26	4354.61	5077,48 ^m	
Bi(RKB / 23s21p16d11f8g)	4416.21	8308.60	12724.81		
(UKB / 22s17p13d8f)	4487.25	8382.73	12869.98	13500,86 ^m	
<i>XH₄</i>					
C (RKB / 12s8p7d1f)	-100.27	290.54	190.27		
(UKB / 10s6p4d)	-98.47	294.47	196.00	201,81 ^o	198.7
Si(RKB / 15s12p11d4f)	-393.23	878.40	485.17		
(UKB / 13s10p4d)	-382.58	884.78	502.20	500,87 ^o	
Ge(RKB / 17s14p13d7f4g)	-633.33	2612.18	1978.85		
(UKB / 15s12p9d)	-635.66	2621.32	1985.65	1988,71 ^o 1980,32 ^g	
Sn(RKB / 20s16p15d8f6g)	-380.06	4574.73	4194.67		
(UKB / 19s15p12d4f)	-494.21	4604.60	4110.38	4017,54 ^o	
Pb(RKB / 26s22p17d12f4g)	4855.12	7835.03	12690.15		
(UKB / 23s21p16d6f)	4340.42	8219.96	12560.38	10091,51 ^o	

- ^a Valores de cálculos relativistas tomados de la Ref [49].
- ^b Valores de cálculos DHF (sin la aproximación diamagnética) tomados de la Ref.[29].
- ^c Combinación de cálculos teóricos de la componente diamagnética y valores experimentales de la constante de espín rotacional tomados de la Ref.[90].
- ^d Estimación basada en la constante experimental de espín rotacional y un modelo para el cálculo de la componente diamagnética tomado de la Ref.[91].
- ^e Resultados cuasirelativistas de cálculos DKH (Ref.[92]).
- ^f Valores de cálculos con el método correlacionado CAS y valores experimentales tomados de la Ref.[28].
- ^g Este trabajo.
- ^h Tomados de la Ref.[93, 94].
- ⁱ Resultados tomados de la Ref.[86]. Fueron obtenidos con geometría de equilibrio a nivel CCSD(T)/cc-pVTZ más correcciones relativistas calculadas con el código DIRAC y base cc-pCVTZ.
- ^j Valores experimentales tomados de la Ref.[95].
- ^k Valores estimados tomados de la relación reportada en la Ref.[96].
- ^l Valores estimados derivados del tensor de espín rotacional para la molécula NH_3 en su estado de equilibrio tomados de la Ref.[97].
- ^m Valores de cálculos con el método correlacionado CAS tomados de la Ref.[26]. Corresponden a la suma de valores no relativistas más correcciones semirelativistas.
- ⁿ Valores experimentales con correcciones rovibracionales al tensor de espín rotacional de la Ref.[98].
- ^o Valores de cálculos CAS tomados de la Ref. [89].

Se observa que los valores obtenidos de $\sigma(X)$ con la aplicación de la prescripción UKB para los átomos de gases nobles y en los sistemas moleculares XH_n ($n = 1...4$) son mucho mejores que los obtenidos con RKB. Nuestros resultados están en perfecto acuerdo con los obtenidos por Jaszunski y Ruud para XH_4 [89], y también con valores experimentales [28, 90, 91, 95]. En todos los casos, los valores obtenidos con UKB son

próximos a resultados previos tomados como referencia con un conjunto de base mucho menor.

Se debe ser muy cuidadoso acerca del tamaño del conjunto de base generado con ambas prescripciones. En las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8 el tamaño de las componentes grandes con la prescripción UKB es mucho menor que la correspondiente a la prescripción RKB. Pero esto no significa que el tamaño total de la base con la prescripción UKB sea mucho menor que la utilizada con la prescripción RKB, debido a que se debe considerar, además, el tamaño de las componentes pequeñas.

Como primer ejemplo tomemos el caso del átomo de oxígeno en H_2O y la base de Sadlej. Si se trabaja con la prescripción RKB el número total de funciones de base es de 84, tanto para la componente grande como para la componente pequeña. En el caso de la prescripción UKB, el número de funciones para las componentes grandes es el mismo, pero el número de funciones para las componentes pequeñas es de 216.

Por otro lado, al considerar el número de funciones para el caso de la prescripción RKB convergido se tiene un total de 133 funciones de base, tanto para las componentes grandes como para las componentes pequeñas. Eso significa que el número total de funciones, en ambos casos, son similares. Se obtiene un patrón semejante en los casos del átomo de fósforo en PH_3 y germanio en GeH_4 . Por lo tanto, el tamaño del conjunto de base utilizado para obtener resultados confiables son equivalentes.

3.10. Efecto HAVHA

En la sección anterior mostramos que es posible garantizar la convergencia de $\sigma(X)$ para los sistemas XH_n aplicando la prescripción UKB. Vamos ahora a intentar verificar si esto mismo se cumple para el caso de sistemas que contengan más de un átomo pesado, como es el caso de los sistemas XYH_3 ($X = C, Si, Ge$ y Sn ; $Y = F, Br$ y I). Se

estudiaron con gran detalle los requerimientos de convergencia de funciones de base para el cálculo del apantallamiento magnético en dos sistemas diferentes: $SnFH_3$ y $SnBrH_3$. Sobre dichos sistemas hemos obtenido resultados convergidos, aunque se debe aclarar que estos casos presentan mayor dificultad que los sistemas XH_n .

En la Tabla 3.10 se observa que σ^p del átomo de fluor, depende ligeramente del conjunto de base con ambas prescripciones: alrededor de 10% en ambos casos. Sin embargo, para la componente diamagnética la variación es de aproximadamente 30%. Dicha contribución se reproduce de muy buena manera utilizando UKB con un conjunto de base pequeño. Otro aspecto importante es la poca dependencia de ambas componentes de $\sigma(F)$ con el conjunto de base del átomo pesado.

Vamos a considerar ahora $\sigma(Sn)$. Se observa una dependendecia porcentual un poco menos importante con el tamaño del conjunto de base para la componente diamagnética utilizando RKB, $\sim 17\%$, aunque le diferencia absoluta es muy importante (658 ppm). La dependencia con el tamaño del conjunto de base del átomo liviano es muy pequeña.

En la Tabla 3.11 se muestra que el tamaño del conjunto de base del átomo de Br modifica ambas componentes del apantallamiento del átomo de Sn , aunque no en grandes proporciones. Se observa que los valores RKB convergen al mismo valor que los obtenidos con UKB pero utilizando un conjunto de base mucho mayor. La convergencia de la componente diamagnética es crítica para ambos átomos, Sn y Br . El valor total de σ^d con RKB varía alrededor de 20% considerando las variaciones de las bases, y para el caso del átomo de Br es alrededor de 15%. Las variaciones de la componente paramagnética, considerando ambas prescripciones, es $\sim 2\%$ para el átomo de Br y de $\sim 10\%$ para el átomo de Sn .

Vamos a analizar primero cuánto varía el valor del apantallamiento magnético nuclear a nivel relativista $\sigma^R(X)$, ($X = C, Si, Ge, Sn$) cuando se fija el átomo central y solamente se modifica uno de los átomos vecinos Y ($Y = H, Br, I$). Dicha variación puede compararse con el apantallamiento correspondiente al sistema XH_4 , lo cual mostrará la influencia de los átomos pesados a $\sigma(X)$.

Tabla 3.12: $\sigma(X)$ y $\sigma(Y)$ de los sistemas moleculares XYH_3 con la prescripción UKB.

XYH_3	RPA			PZO
	σ^p	σ^d	σ^t	σ^d
<hr/>				
CH ₄				
C	-98.72 (-98.13)	294.27 (295.33)	195.55 (197.20)	294.88 (295.33)
H	2.91 (2.89)	27.87 (27.87)	30.78 (30.76)	27.97 (27.87)
<hr/>				
CBrH ₃				
C	-269.55 (-282.38)	453.05 (455.25)	183.50 (172.87)	453.10 (455.25)
Br	25.80 (-476.50)	2915.38 (3122.18)	2941.19 (2645.68)	2916.30 (3122.53)
H	-86.88 (-87.56)	116.55 (117.10)	29.67 (29.54)	116.56 (117.10)
<hr/>				
CIH ₃				
C	-279.19 (-320.04)	514.76 (518.35)	235.57 (198.31)	514.81 (518.35)
I	747.83 (-1064.92)	4888.27 (5494.27)	5636.10 (4429.34)	4890.34 (5494.29)
H	-123.68 (-124.69)	157.59 (158.98)	33.91 (34.29)	157.61 (158.98)
<hr/>				
SiH ₄				
Si	-395.43 (-413.63)	885.04 (899.11)	489.61 (485.49)	885.56 (899.12)
H	2.09 (2.10)	25.73 (25.76)	27.82 (27.86)	25.83 (25.75)
<hr/>				
SiBrH ₃				
Si	-580.64 (-616.97)	1039.53 (1055.32)	458.89 (438.35)	1039.68 (1055.32)
Br	334.69 (-163.89)	2915.43 (3122.58)	3250.12 (2958.69)	2916.46 (3122.59)
H	-68.45 (-69.23)	96.74 (97.20)	28.29 (27.98)	96.75 (97.20)
<hr/>				
SiIH ₃				
Si	-591.23 (-646.21)	1096.89 (1114.00)	505.66 (467.80)	1097.05 (1114.01)
I	1572.06 (-292.35)	4888.38 (5494.63)	6460.44 (5202.28)	4890.10 (5494.66)
H	-109.44 (-111.43)	142.89 (144.15)	33.45 (32.72)	142.90 (144.15)

Tabla 3.12: continuación tabla anterior

XYH_3	RPA			PZOA
	σ^p	σ^d	σ^t	σ^d
Ge	-649.26 (-993.46)	2627.81 (2778.86)	1978.55 (1785.40)	2628.55 (2778.87)
H	2.60 (2.47)	25.24 (25.43)	27.84 (27.91)	25.24 (25.43)
GeBrH₃				
Ge	-903.68 (-1292.88)	2753.98 (2915.79)	1850.29 (1622.91)	2754.70 (2915.80)
Br	364.60 (-139.66)	2915.16 (3122.05)	3279.75 (2982.39)	2916.16 (3122.06)
H	-64.03 (-64.74)	91.74 (92.37)	27.72 (27.63)	91.75 (92.37)
GeIH₃				
Ge	-851.72 (-1295.08)	2806.04 (2969.02)	1954.32 (1673.94)	2806.76 (2969.03)
I	1482.81 (-329.21)	4888.22 (5494.11)	6371.02 (5164.90)	4890.20 (5494.15)
H	-92.33 (-94.56)	124.52 (125.79)	32.20 (31.22)	-78.82 (125.79)
SnH₄				
Sn	-494.44 (-1811.97)	4604.60 (5099.14)	4110.16 (3287.17)	4606.26 (5099.15)
H	2.93 (2.75)	24.65 (25.19)	27.58 (27.95)	24.65 (25.19)
SnBrH₃				
Sn	-776.27 (-2192.84)	4709.73 (5234.07)	3933.47 (3041.24)	4711.28 (5234.10)
Br	567.67 (61.92)	2915.28 (3122.16)	3482.96 (3184.08)	2916.28 (3122.17)
H	-58.80 (-59.03)	86.35 (87.35)	27.54 (28.32)	86.35 (87.35)
SnIH₃				
Sn	-716.78 (-2175.02)	4776.41 (5286.46)	4059.63 (3111.44)	4777.90 (5286.51)
I	1754.15 (10.62)	4898.60 (5494.49)	6652.74 (5505.12)	4909.30 (5494.61)
H	-83.23 (-84.96)	114.79 (116.34)	31.56 (31.38)	114.80 (116.34)

Para este propósito vamos a definir dos nuevos parámetros:

i) la variación propiamente dicha

$$\Delta\sigma^R(X, Y) = \sigma^R(X, Y) - \sigma^R(X, H) \quad (3.64)$$

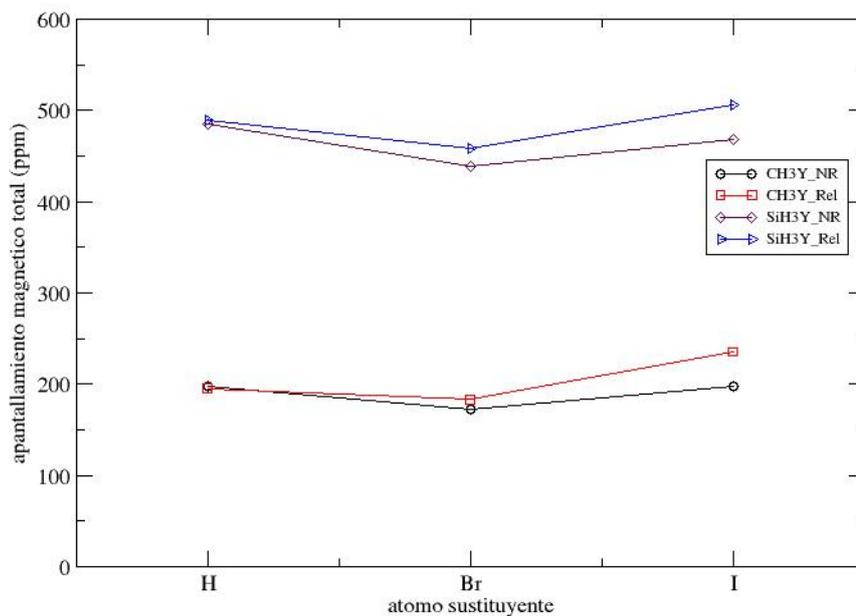
donde el primer término corresponde al apantallamiento del sistema XYH_3 y el segundo término corresponde al apantallamiento del sistema XH_4 , y

ii) la variación relativa

$$\delta\sigma^R(X, Y) = \Delta\sigma^R(X, Y)/\sigma^R(X, H) \quad (3.65)$$

En la Tabla 3.12 se observa que $\Delta\sigma^R(X, I)$ es mayor que cero para $X = C$ y Si , pero es negativa para $X = Ge$ y Sn ; $\Delta\sigma^R(C, I) = 40.02$ ppm pero $\Delta\sigma^R(Sn, I) = -50.53$ ppm. En esos casos $\delta\sigma^R$ es 20.5% para $X = C$, 3.3% para Si y próximo a 1% para Ge y Sn . En el caso de $Y = Br$, $\delta\sigma^R$ se encuentra entre 4% y 6% para todos los átomos X . La variación relativa $\delta\sigma^R$ ($\delta\sigma^{R-NR}$) es una medida del efecto total (puramente relativista) sobre el apantallamiento magnético de un átomo debido al efecto de un átomo vecino. A este efecto hemos denominado efecto HAVHA.

Figura 3.14: Efectos relativistas (HALA) sobre el apantallamiento magnético del átomo central del sistema molecular XYH_3 cuando $X = C, Si$ y $Y = H, Br$ y I

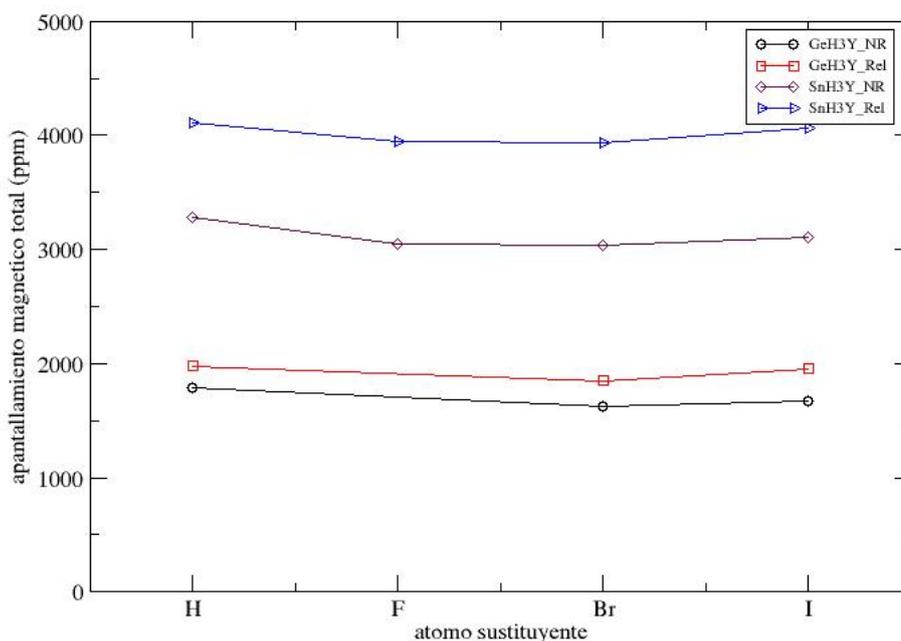


Se puede tener una mejor idea del significado de $\delta\sigma^R$ y $\delta\sigma^{R-NR}$ comparando sus valores para $X = Sn$ y $Y = I$. Para este caso $\delta\sigma^R = 1.23\%$, pero $\delta\sigma^{R-NR} = 15.21\%$. Por lo tanto, aún cuando los efectos relativistas son importantes, el efecto total es pequeño.

También se debe mencionar que la variación porcentual de la componente paramagnética es grande comparada con la diamagnética, aunque sus magnitudes sean similares.

Por otro lado, como se observa en la Figs. 3.14 y 3.15, los efectos relativistas debido a los átomos pesados vecinos son grandes cuando el átomo central es liviano. Esto quiere decir que el efecto HAVHA es mucho menos importante que el efecto HALA, o que HAVHA y HAHA son opuestos en los átomos centrales.

Figura 3.15: Efectos relativistas (HAHA + HAVHA) sobre el apantallamiento magnético del átomo central del sistema molecular XYH_3 cuando $X = Ge, Sn$ y $Y = H, F, Br$ y I



Para el átomo sustituyente de iodo, $\delta\sigma^{R-NR}(C, I) = 21.58\%$, el cual es mayor que $\delta\sigma^{R-NR}(Sn, I) = 15.21\%$. El mismo comportamiento, aunque más pronunciado, se observa para el apantallamiento total: $\delta\sigma^R(C, I) = 20.50\%$ el cual es mucho mayor que

$$\delta\sigma^R(\text{Sn}, \text{I}) = 1.23 \text{ \%}.$$

Ahora vamos a utilizar la manera tradicional de analizar los efectos relativistas sobre el átomo central (pesado o liviano) sobre sí mismo: $\sigma^{R-NR}(X, Y) / \sigma^{NR}(X, Y)$. En el caso de XH_4 los efectos relativistas son inferiores a 1% para $X = \text{C}$ (- 0.84%) y Si (0.85%), pero se incrementan (efecto HAHA) a 10.82% para Ge y a 25.04% para Sn .

Esos efectos también se incrementan cuando hay átomos de halógenos sustituyentes pesados: para el átomo de yodo, los efectos relativistas sobre el átomo de carbono (efecto HALA) son de 18.79% y sobre el estaño (efectos HAVHA + HAHA) se incrementan a 30.47%. El efecto HAVHA es, por lo tanto de $(30.47 - 25.04) \%$, es decir 4.5%.

Siguiendo la misma línea de razonamiento anterior, vamos a analizar cuánto modifica la relatividad el apantallamiento magnético del halógeno cuando los átomos centrales se hacen más pesados. Los patrones de variación para ambas componentes son absolutamente diferentes. La componente diamagnética $\sigma^d(Y; Y = \text{Br I})$ no cambia demasiado, aún para el átomo central más pesado. Este no es el caso de su componente paramagnética, ya que para el átomo de yodo la variación es mayor al 100% entre $X = \text{C}$ (747.83 ppm) y $X = \text{Sn}$ (1754.15 ppm).

El apantallamiento total relativista (NR) para el caso del átomo de bromo se incrementa en un 18.42 (20.35)% cuando el átomo central cambia de carbono a estaño. Un comportamiento similar se observa para el caso del átomo de yodo, aunque más pronunciado para cálculos NR: 18.04 (24.29)%. Por otro lado, para $X = \text{C}$ (Sn), los efectos relativistas (R - NR) se incrementan desde 4429.34 (5505.12) ppm a 5636.10 (6652.74) ppm o 27.24 (20.84)%. Un comportamiento similar se observa para el bromo, aunque en menor proporción. Esto quiere decir que, o los efectos relativistas sobre el apantallamiento en los halógenos son más pronunciados cuando el átomo central es liviano, o que los efectos HAHA y HAVHA tienen signos opuestos en esos casos.

3.11. Correcciones relativistas en sistemas moleculares que contienen varios átomos pesados

Ahora vamos a estudiar el apantallamiento magnético nuclear de los sistemas $SnXH_3$ ($X = H, F, Br, I$), $SnXYH_2$ ($X, Y = F, Br, I$) y $PbXH_3$ ($X = H, F, Br, I$). Realizamos cálculos con el método LR-ESC para luego compararlos con los valores de cuatro componentes y analizar las tendencias principales de cada una de las diferentes correcciones relativistas que surgen a partir de dicho formalismo. Al mismo tiempo esto nos permitió estudiar el origen electrónico del efecto HAVHA presentado en la sección anterior, tanto del átomo central como de los sustituyentes.

Tabla 3.13: Apantallamiento magnético nuclear sobre el átomo de Sn en el sistema SnH_2XY ($X, Y = H, F, Br, I$) y Pb en el sistema $PbXH_3$. Todos los valores están dados en ppm.

molécula	NR	SZ-K	BSO	LPK	SO-I(FC)	SO-I(SD)	PSO-OZ	Dia	GESC	Total	4c
SnH_4	3270.2	2220.8	-461.1	333.7	19.0	-57.7	-307.5	-1039.8	210.4	4188.1	4126.1
SnH_3F	3039.0	2220.7	-460.9	361.5	71.5	-73.4	-367.9	-1040.0	210.4	3961.1	3908.3
SnH_3Cl	3055.3	2220.7	-460.9	356.1	62.3	-68.3	-356.7	-1040.0	210.4	3978.9	3912.4
SnH_3Br	3027.8	2220.6	-460.6	355.5	66.5	-60.9	-351.6	-1039.8	210.4	3967.0	3921.0
SnH_3I	3083.4	2220.7	-460.6	352.8	130.7	-56.3	-351.0	-1042.1	210.4	4088.1	4076.0
SnH_2F_2	3098.8	2220.4	-460.6	353.0	85.4	-75.6	-359.9	-1040.0	210.4	4027.9	3979.0
SnH_2Cl_2	2936.5	2220.5	-460.6	365.3	93.9	-74.2	-383.8	-1040.2	210.4	3867.8	3824.2
SnH_2FBr	2993.0	2220.5	-460.5	365.6	144.1	-77.6	-385.3	-1040.8	210.4	3969.5	3943.4
SnH_2Br_2	2921.9	2220.5	-460.2	376.3	190.3	-73.8	-399.8	-1041.6	210.4	3944.2	3932.4
SnH_2FI	2965.2	2220.5	-460.3	371.4	253.1	-77.8	-393.3	-1041.9	210.4	4047.3	4065.7
SnH_2BrI	2922.3	2220.5	-460.0	378.7	308.3	-71.7	-407.6	-1042.8	210.4	4058.2	4092.1
SnH_2I_2	2939.8	2220.6	-460.0	373.0	328.5	-59.4	-398.6	-1044.2	210.4	4110.4	4162.6
PbH_4	6868.6	9904.1	-2003.3	1642.5	64.6	-263.9	-1485.9	-4676.1		10050.8	12931.8
$PbFH_3$	6476.3	9903.9	-2003.0	1786.5	330.4	-344.1	-1816.8	-4676.2		9657.1	12937.0
$PbBrH_3$	6428.8	9903.8	-2002.5	1746.6	203.2	-293.4	-1695.4	-4677.0		9614.0	12727.0
$PbIH_3$	6561.0	9713.3	-2185.3	1585.5	316.5	-275.6	-1615.8	-4657.3		9442.3	13262.2

En la Tabla 3.13 se muestran los resultados del apantallamiento magnético nuclear en los compuestos bajo estudio, tanto para el átomo central ($Sn; Pb$) como para los diferentes átomos sustituyentes (H, F, Br, I). Los mismos fueron obtenidos a partir de cálculos de cuatro componentes con el formalismo PPR a nivel RPA. También se observan los valores no relativistas del apantallamiento magnético con las diferentes correcciones

relativistas obtenidas a partir del formalismo LR-ESC.

En la primer columna de la Tabla 3.13 se muestran los diferentes compuestos bajo estudio. En la segunda columna se muestran los valores NR. En la penúltima columna se observan los valores totales del tensor de apantallamiento magnético para el átomo de Sn en cada uno de los sistemas bajo estudio, luego de sumar todas las correcciones relativistas al valor NR calculado previamente. En la última columna se muestran los valores relativistas calculados con métodos de cuatro componentes.

Comparando las dos últimas columnas de la Tabla 3.13 se puede observar que el método LR-ESC, corregido por el GESC (*generalized elimination of small component*) reproduce de muy buena manera los valores relativistas del tensor de apantallamiento magnético aún para sistemas moleculares que contienen hasta tres átomos pesados, como ser SnI_2H_2 . Las diferencias porcentuales obtenidas en la mayoría de los casos entre los valores dados por el modelo LR-ESC y los cálculos *full* relativistas son próximos al 1%, obteniéndose un valor máximo de 1.5% para el caso SnH_4 . Para el sistema SnI_2H_2 , la diferencia es de -1.3%, el cual es el sistema molecular más pesado presentado en esta tesis y el más pesado estudiado hasta la actualidad con métodos *ab initio* de cuatro componentes. Cabe mencionar que hemos logrado calcular muy recientemente apantallamientos magnéticos para el SnI_4 ; resultados presentados en una conferencia internacional: REHE 2010 [99].

Nuestros resultados están en acuerdo con los obtenidos por Jaszunski y Ruud [89] y son cualitativamente similares a los obtenidos por Bagno y colaboradores, y Nakatsuji y colaboradores [53, 54, 100], aunque con diferencias $\sim 15\%$ respecto de esos valores.

Tanto a nivel no relativista como *full* relativista se puede observar que si bien el apantallamiento magnético nuclear para el átomo de Sn varía con los átomos sustituyentes en los diferentes sistemas bajo estudio, no lo hace en grandes proporciones.

En las diferentes columnas de la Tabla 3.13 se observa que la mayoría de las correcciones al tensor de apantallamiento toman exáctamente los mismos valores, o muy próximos,

en todos los sistemas; es decir, no dependen del entorno químico en el que se encuentra el átomo de Sn . En algunas columnas se encuentran sumadas algunas correcciones que tiene el mismo origen y que toman los mismos valores en todos los sistemas:

Las únicas correcciones que varían su valor al cambiar el entorno químico son aquellas del tipo *espín-órbita*, como ser el SO-I(FC), SO-I(SD) y PSO-OZ (columnas 6, 7 y 8), y en una menor proporción, la corrección L-Pso-Kin (columna 5) dependiente del campo magnético externo. Para el primer caso, la corrección es la suma de los términos (FC,OZ,SO) y (FC,SD,SO), y para el segundo caso, la corrección es la suma de los términos (PSO,OZ,MV) y (PSO,OZ,DW). L-Pso-Kin (LPK en forma abreviada) es la suma de los términos L-PSO-K y L-K-PSO. La corrección SO-I(FC) es la más importante, y se sabe que toma valores grandes en sistemas que contienen átomos pesados, como ser Br y I [53, 100].

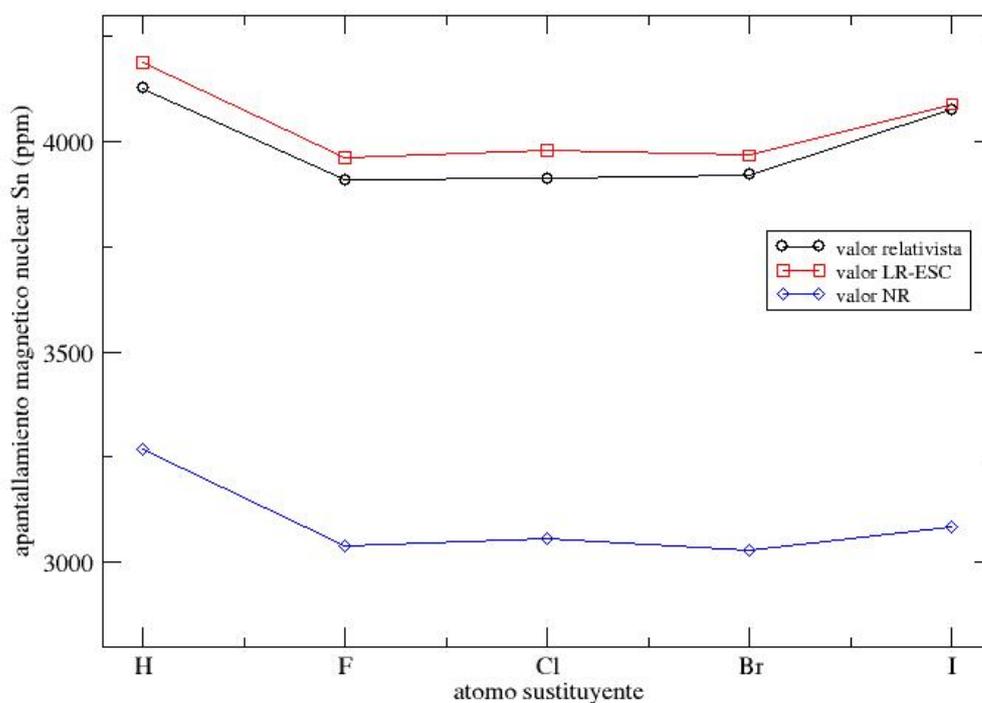
Todas estas contribuciones son correcciones a la componente paramagnética del tensor de apantallamiento, y se observa que las variaciones de cada uno de ellas son muy diferentes. El término SO-I(FC) difiere hasta en dos órdenes de magnitud al cambiar el entorno químico.

Dos de aquellos términos son pasivos de tercer orden: $\sigma^{SO-I(FC+SD)}$ y $\sigma^{p,Mv+Dw}$, y uno es activo de segundo orden, $\sigma^{PSO-K-OZ}$. La contribución $\sigma^{SO-I(FC+SD)}$, la cual produce la mayor contribución al efecto HALA, tiene la máxima variación: alrededor de +300 ppm; y su efecto es de apantallamiento al ser su vecino un átomo halógeno, y aumenta su valor a medida que aumenta el número atómico. El otro mecanismo pasivo, PSO-OZ, tiene un efecto de desapantallamiento y tiene una variación máxima de -100 ppm. El mecanismo activo L-PSO-K tiene un efecto de apantallamiento con una variación máxima de +40 ppm. Los valores obtenidos con LR-ESC y su comparación con los valores de cuatro componentes se muestran en las Figs. 3.16 y 3.17.

En los sistemas de la forma $SnXH_3$ ($X = H, F, Br, I$), el término SO-I(FC+SD) aumenta su valor a medida que el átomo vecino se hace más pesado, comenzando con un

valor de -38.7 ppm para el caso $X = H$ y llegando a un valor de 74.4 ppm para el caso $X = I$, lo cual muestra una variación de 113.1 ppm. Un patrón similar puede observarse en los sistemas SnX_2H_2 y $SnXYH_2$, aunque en estos casos no se produce un cambio de signo en la contribución, pero se observan variaciones cada vez más importantes a medida que aumenta el tamaño de los átomos vecinos, alcanzando valores del orden de 300 ppm.

Figura 3.16: Apantallamiento magnético nuclear sobre el átomo de Sn en los sistemas $SnXH_3$.



La corrección PSO-OZ varía mucho menos al cambiar el entorno químico, y tal variación se observa cuando los átomos sustituyentes son livianos. Para el caso de los sistemas moleculares de la forma $SnXH_3$, al sustituir un átomo de hidrógeno por un átomo de fluor su valor cambia de -307.5 ppm a -367.9 ppm, pero al sustituirlo por un átomo de bromo el valor es de -351.6 ppm, muy similar al que se obtiene al sustituirlo por

un átomo de iodo. Este comportamiento se repite en los sistemas SnX_2H_2 y $SnXYH_2$.

Si bien la corrección SO-I(FC) es la más importante, su efecto no es tan evidente debido a que la corrección PSO-OZ lo atenúa. Cuando se incluye el término SO-I(SD), al pasar de SnH_4 a $SnIH_3$, la suma de las contribuciones $\sigma(Sn)^{SO-I(FC+SD)}$ varía 113.1 ppm, mientras que la suma de las contribuciones $\sigma(Sn)^{SO-I+PSO-OZ}$ varía en 69.6 ppm; por otro lado al pasar de SnH_4 a SnI_2H_2 estas variaciones son de 307.8 ppm, y 216.7 ppm respectivamente.

La corrección LPK modifica su valor a medida de que el sistema molecular se hace más pesado, pero lo hace en una pequeña proporción; solamente 45 ppm (de 333.7 ppm a 378.7 ppm) al pasar de SnH_4 a $SnBrIH_3$, aunque este efecto debe sumarse a los otros mencionados anteriormente, por ser su variación es positiva.

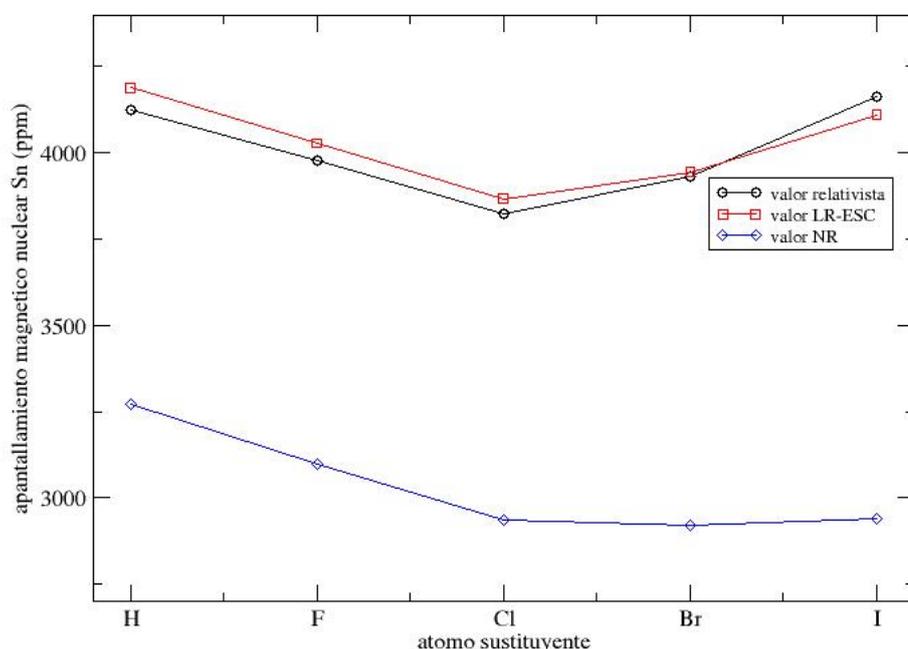
Por otro lado, las correcciones a la componente diamagnética se mantienen inalteradas en todos los sistemas en estudio, lo cual muestra su independencia con el entorno químico.

En la Fig. 3.16 se representa el apantallamiento magnético para el átomo de Sn en función del átomo sustituyente en los sistemas modelos $SnXH_3$ ($X = H, F, Br, I$). Las curvas obtenidas corresponden a los valores NR y a NR más las correcciones dadas por el método LR-ESC y los valores relativistas obtenidos a partir de cálculos de cuatro componentes.

En la gráfica se puede observar cómo al cambiar un átomo de hidrógeno por uno de fluor se produce la disminución más importante, para luego aumentar de una manera más suave con el resto de los átomos sustituyentes. A nivel relativista, al sustituir un átomo de hidrógeno por uno de fluor el apantallamiento sobre el átomo de estaño disminuye de 4126.1 ppm a 3908.3 ppm; pero al sustituir el átomo de fluor por el de cloro aumenta solamente a 3912.4 ppm; luego al sustituir por el bromo el valor aumenta a 3921.0 ppm para luego aumentar su valor a 4076.0 ppm al sustituir por un átomo de iodo. Por otro lado, los valores obtenidos a partir del formalismo LR-ESC están en perfecto acuerdo con los obtenidos con cálculos *full* relativistas, aún para sistemas moleculares que contengan

dos átomos pesados, como ser $SnIH_3$. Este mismo patrón de comportamiento puede observarse si se grafica el valor del apantallamiento magnético para el átomo de estaño en los sistemas moleculares de la forma SnX_2H_2 (Fig. 3.17) y $SnXYH_2$, con lo cual la conclusión mencionada arriba puede extenderse a sistemas moleculares que contengan hasta tres átomos pesados.

Figura 3.17: Apantallamiento magnético nuclear sobre el átomo de Sn en los sistemas SnH_2X_2 .



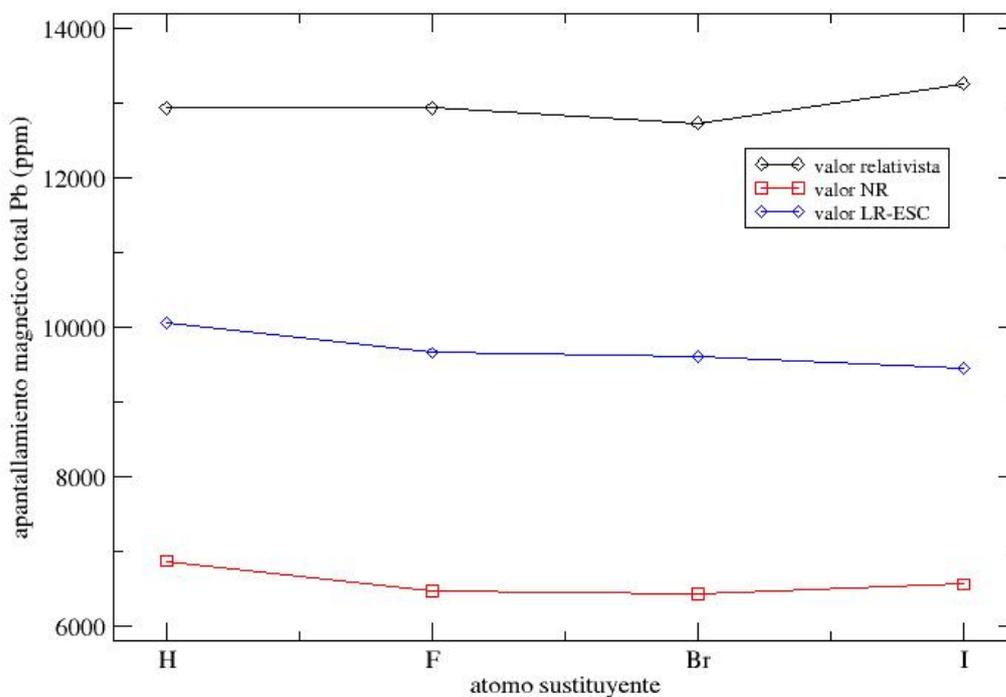
A partir de lo expuesto anteriormente podemos decir que el origen del efecto HAVHA estudiado en la sección anterior corresponde a interacciones del tipo SO.

El análisis de los efectos relativistas sobre el átomo de estaño puede hacerse de la forma usual $\sigma^{R-NR}(X, Y)/\sigma^{NR}(X, Y)$. Para el caso de SnH_4 , se tiene que los efectos relativistas son del orden de 26.2% (efecto HAHA), pero a partir de esto podemos, además, analizar los efectos de átomo vecino (efecto HAVHA) a medida que se modifica

el tamaño del átomo sustituyente. En el sistema $SnIH_3$ los efectos relativistas sobre el átomo de Sn se incrementan a 32.2 % (HAHA + HAVHA), lo cual significa que el efecto HAVHA es del orden de 6 %. Este valor está en concordancia con resultados obtenidos anteriormente [52], pero en este caso podemos ir un paso más en el análisis y observar el efecto del segundo sustituyente sobre el átomo central. Para el caso de $SnFIH_2$ los efectos totales ascienden a 37.1 %; para $SnBrIH_2$ son de 40.0 % y para SnI_2H_2 de 41.6 % lo cual muestra que el efecto HAVHA se hace cada vez más importante al aumentar el tamaño de los átomos vecinos, adquiriendo un valor máximo de 16.4 % en el sistema más grande bajo estudio, SnI_2H_2 .

Ahora vamos a realizar el análisis de las correcciones relativistas al apantallamiento magnético nuclear para el átomo de plomo.

Figura 3.18: Apantallamiento magnético nuclear sobre el átomo de Pb en los sistemas $PbXH_3$.



Si se comparan las dos últimas columnas de la Tabla 3.13 se observa que el método LR-ESC no reproduce tan bien el valor total del tensor de apantallamiento como ocurre para el caso de los átomos pertenecientes hasta la quinta fila de la Tabla Periódica, aunque cabe aclarar que en este caso no se ha incluido la corrección dada por el término gesc. Anteriormente hemos explicado la razón de tal comportamiento [57]. Las diferencias porcentuales son del orden del 20 % para todos los casos, lo cual es una diferencia importante, aunque hay que tener en cuenta que la diferencia entre el valor NR y el relativista es del orden del 100 %. De todos modos, el método LR-ESC nos permite realizar un análisis cualitativo de la importancia de cada una de las diferentes correcciones relativistas al átomo de plomo y el resto de los sustituyentes. Lo expresado anteriormente puede observarse en Fig. 3.18, en el cual se representa el valor total del apantallamiento en función de los átomos sustituyentes.

Al igual que para el caso del estaño analizado anteriormente, las correcciones relativistas que modifican su valor al cambiar el entorno químico son SO-I(FC+SD) y PSO-OZ, y se observan además algunas variaciones en la corrección LPK.

En el caso de la corrección SO-I(FC+SD) se observa una variación importante de sus valores al cambiar el entorno químico, pero esto no se ve reflejado sobre el valor total del apantallamiento ya que las variaciones no son porcentualmente significativas. Para la molécula PbH_4 el valor de dicha corrección es de -199.3 ppm, mientras que para $PbFH_3$ es de -13.7 ppm, lo cual representa una variación de 185.6 ppm; sin embargo respecto del valor total del apantallamiento representa solamente una variación de 1.4 %. Al cambiar el átomo sustituyente por bromo o yodo las variaciones son aún más pequeñas. Por otro lado, la corrección PSO-OZ tiene variaciones un poco más importantes aunque, al igual que en el caso anterior, no se evidencia demasiado sobre el valor total del apantallamiento. Para el caso de PbH_4 el valor es de -1485.9 ppm y en $PbFH_3$ el valor es de -1816.8 ppm, lo cual representa una variación total de -330.9 ppm (2.6 %) sobre el valor total del apantallamiento. Al modificar los sustituyentes las variaciones son aún menores. Como

se mencionó anteriormente, la otra corrección donde se producen variaciones es LPK, pero porcentualmente las modificaciones son inferiores al 1% sobre el valor total.

Mas allá de la variación individual de cada una de las correcciones mencionadas anteriormente, lo importante es el efecto total que ellas producen. En este sentido las variaciones que producen las tres correcciones sumadas son insignificantes, ya que producen variaciones muy pequeñas al cambiar el átomo sustituyente en los diferentes sistemas.

La magnitud de las correcciones relativistas sobre el átomo de plomo son mucho más grandes que sobre el átomo de estaño. Las contribuciones NR a $\sigma(Sn)$ son la mitad de las correspondientes a $\sigma(Pb)$, aunque los efectos relativistas son 1/3 de los correspondientes al plomo. Eso muestra la importancia de dichos efectos a medida que se baja en la Tabla Periódica. Las contribuciones relativistas de los diferentes mecanismos son cuatro o cinco veces más grandes para el plomo que para el estaño. El mecanismo más influido por la relatividad es SZ-K.

En la Tabla 3.14 se muestran los valores correspondientes al apantallamiento magnético nuclear para los diferentes átomos sustituyentes en los sistemas SnH_2XY ($X, Y = H, F, Br, I$).

Tabla 3.14: Apantallamiento magnético nuclear para los diferentes átomos sustituyentes en los sistemas SnH_2XY ($X, Y = H, F, Br, I$). Los valores están dados en ppm.

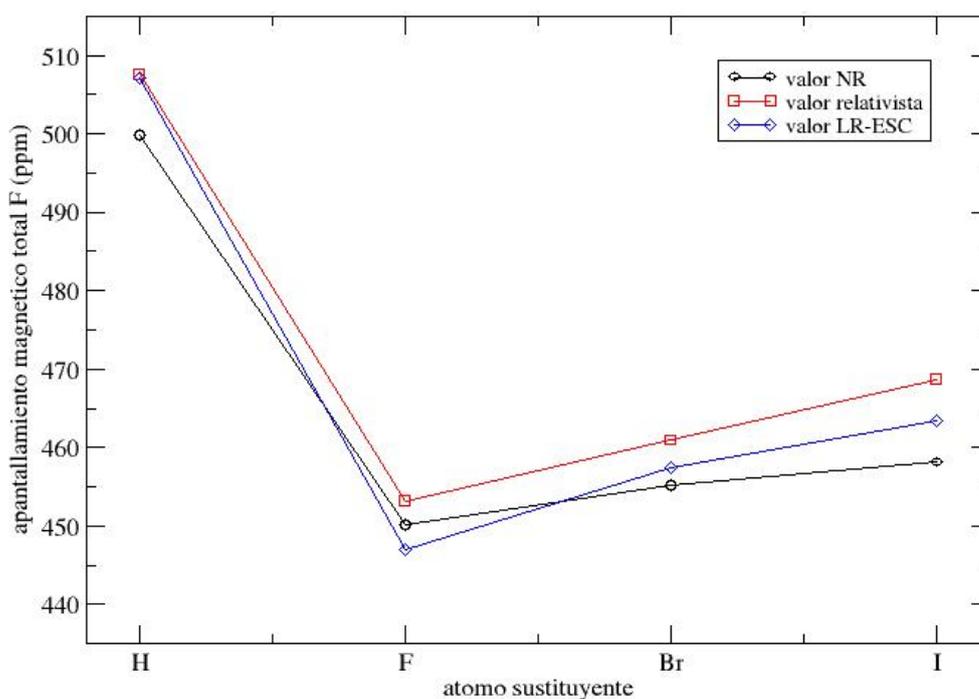
molécula	X	NR	SZ-K	BSO	LPK	SO-I(FC+SD)	PSO-OZ	Dia	Total	4c
SnH_3F	F	499.8	12.2	-3.0	1.5	4.0	-1.4	-5.9	507.1	507.6
SnH_2F_2	F	450.2	12.2	-3.0	1.5	2.5	-4.7	-9.0	452.2	453.2
SnH_2FBr	F	455.2	12.2	-3.0	2.1	4.9	-5.6	-7.2	458.6	461.0
SnH_2FI	F	458.1	12.2	-3.0	1.8	7.1	-6.7	-7.9	461.6	468.7
SnH_3Cl	Cl	1170.5	83.9	-19.2	3.0	7.3	-11.3	-39.2	1195.0	1200.1
SnH_2Cl_2	Cl	1097.2	83.8	-19.2	4.2	7.3	-17.4	-39.2	1116.9	1116.1
SnH_3Br	Br	3180.4	752.6	-161.1	30.5	18.4	-18.9	-350.3	3451.6	3475.4
SnH_2FBr	Br	2917.9	752.6	-161.0	48.6	31.1	-72.5	-350.2	3166.4	3184.0
SnH_2Br_2	Br	2920.1	752.6	-161.0	48.6	34.5	-76.4	-350.7	3167.7	3185.4
SnH_2BrI	Br	2922.2	752.6	-160.9	49.1	38.1	-81.0	-351.3	3135.2	3189.2
SnH_3I	I	5472.6	2642.5	-551.9	93.9	48.1	-72.7	-1241.9	6390.7	6688.0
SnH_2FI	I	5105.5	2649.5	-551.8	202.2	90.4	-211.1	-1241.6	6042.9	6288.8
SnH_2BrI	I	5080.8	2649.5	-551.8	206.5	99.6	-228.8	-1242.1	6013.6	6253.6
SnH_2I_2	I	5126.6	2649.5	-551.8	199.2	79.8	-193.0	-1242.9	6077.7	6312.2

Al igual que para el caso del átomo de estaño, la mayoría de las correcciones no modifi-

can su valor en los diferentes sistemas moleculares al fijar uno de los átomos sustituyentes. Solamente lo hacen las correcciones SO-I(FC+SD) y PSO-OZ, y también pueden verse algunas modificaciones en la corrección LPK.

En las Figs. 3.19 y 3.20 se representan los valores del apantallamiento magnético para los átomos de fluor e iodo en los sistemas $SnFXH_2$ y $SnIXH_2$ ($X = H, F, Br, I$) para observar el efecto inductivo de un átomo sustituyente sobre otro sustituyente, cuando éste se hace más pesado.

Figura 3.19: Apantallamiento magnético nuclear sobre el átomo de F en los sistemas $SnXFH_2$.



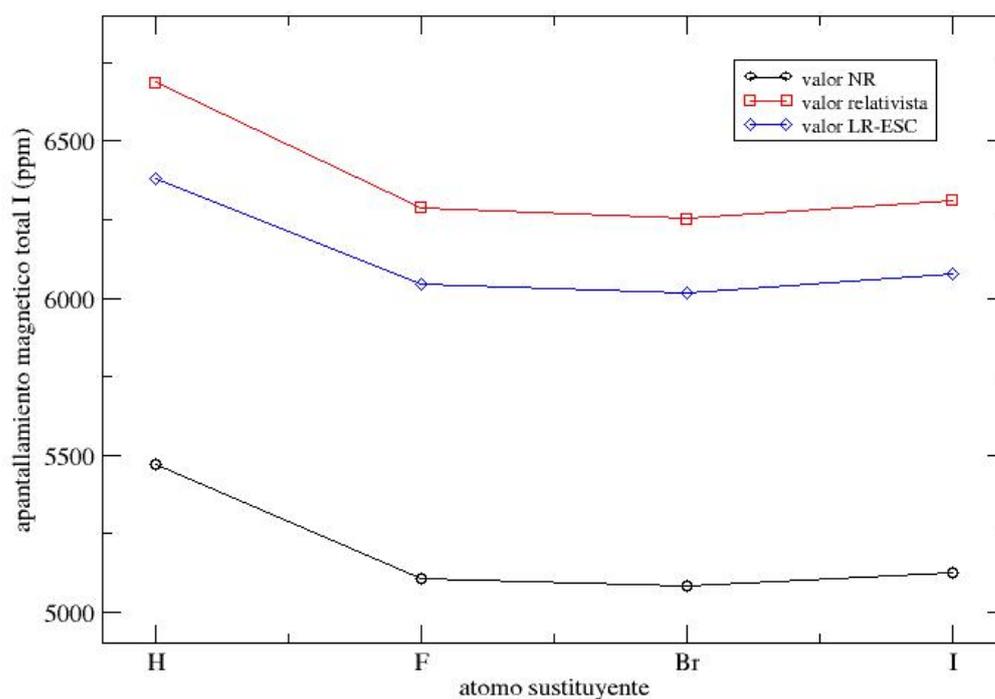
El efecto de los átomos sustituyentes es un poco más importante, en términos relativos, sobre el átomo de fluor que sobre el átomo de iodo, como puede observarse en las Figs. 3.19 y 3.20. Sin embargo, hay que tener presente que las escalas con las que se trabaja en ambos casos son muy diferentes. La variación más importante en el valor del

apantallamiento magnético se produce al sustituir un átomo de hidrógeno por un átomo de fluor para ambos átomos.

La variación en el valor del apantallamiento magnético al pasar de $SnFH_3$ a SnF_2H_2 es de -54.4 ppm, lo cual significa que el efecto del átomo vecino es de -10.7% sobre el átomo de fluor. Sin embargo, al pasar de $SnIH_3$ a $SnIFH_2$, la variación en el valor del apantallamiento magnético es de -399.2 ppm, lo cual significa que el efecto del átomo vecino es de -6% sobre el átomo de iodo.

Para el análisis de los efectos sobre los átomos sustituyentes vamos a utilizar nuevamente las expresiones dadas por las Ec. (3.64) y (3.65).

Figura 3.20: Apantallamiento magnético nuclear sobre el átomo de I en los sistemas $SnXIH_2$.



Para el caso $X = F$ y $Y = F$ se tiene $\Delta\sigma^R(F, F) = -54,4$ ppm y $\delta\sigma^R(F, F) = -10,7\%$; sin embargo, para $X = F$ y $Y = I$ se tiene $\Delta\sigma^R(F, I) = -38,9$ ppm y

$\delta\sigma^R(F, I) = -7,7\%$ lo que demuestra que el átomo de fluor se ve más afectado por otro átomo de fluor que por el átomo de iodo. Por otro lado, si se incrementa el tamaño del sustituyente se tiene, para el caso $X = I$ y $Y = F$, $\Delta\sigma^R(I, F) = -399,2$ ppm y $\delta\sigma^R(I, F) = -6,0\%$ mientras que para $X = I$ y $Y = I$ se tiene $\Delta\sigma^R(I, I) = -375,8$ ppm y $\delta\sigma^R(I, I) = -5,6\%$ lo cual muestra que el átomo de iodo es afectado de manera similar al variar el otro sustituyente.

También se pueden analizar los efectos relativistas sobre los átomos sustituyentes, a medida que otro sustituyente vecino se hace más pesado, a través de la manera usual. En este caso el factor a tener en cuenta es: $\sigma^{R-NR}(X, Y)/\sigma^{NR}(X, Y)$. Para el caso $SnFH_3$ ($X = F; Y = H$) se tiene que esos efectos relativistas son del orden de 1.56 %, mientras que para el caso de $SnIH_3$ ($X = I; Y = H$) estos son del orden de 23.1 %. Por otro lado, para $X = F$ y $Y = I$ se tiene que los efectos relativistas son del orden de 2.31 %, lo cual significa que el efecto HALA de un sustituyente sobre otro es muy pequeño, del orden de 0.75 %; sin embargo, para el caso $X = I$ y $Y = I$ el efecto HAHA más los efectos de átomo vecino (HAHA + HAVHA) es de 23.1 %, con lo cual se deduce que el efecto HAVHA también es muy pequeño en este caso, del orden de 0.9 %. Esto significa que el efecto HAVHA no es tan importante sobre el átomo sustituyente como lo es sobre el átomo central.

3.12. Rendimiento del método LR-ESC/BPPT versus propagadores de 4 componentes

El modelo LR-ESC permite, al igual que el así denominado BPPT, estudiar las diferentes correcciones relativistas sobre las propiedades magnéticas moleculares [26, 27, 43, 81, 83, 101]. Ambos modelos son completamente equivalentes. Difieren solo en el origen de su formulación.

En la Tabla 3.15 se presentan los valores del apantallamiento magnético para los metales pertenecientes al grupo 12 de la Tabla Periódica: Zn , Cd y Hg .

Tabla 3.15: Valores relativistas y NR de $\sigma(M)$ ($M = Zn, Cd, Hg$) en los sistemas $M(CH_3)_2$. Los valores están dados en ppm.

molécula	RKB			UKB		
$Zn(CH_3)_2$	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{total}	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{total}
Relativista						
$F^a(19s14p9d)$	2176.27	-509.76	1666.52	2465.67	-509.79	1955.89
$F^b(19s14p12d6f4g)$	2454.10	-500.83	1953.27	2459.65	-501.11	1958.55
$F^c(19s16p13d8f4g)$	2457.62	-677.67	1779.93	2460.90	-677.94	1782.96
$F^d(19s15p9d2f)$				2466.01	-678.97	1787.05
(u8, BPPT) ^e			1765.6			1765.6
NR						
$F^b(19s14p12d7f4g)$	2591.53	-811.59	1779.95	2598.74	-811.53	1787.21
$F^c(19s16p13d8f4g)$	2594.95	-990.26	1604.68	2599.88	-990.21	1609.66
$F^d(19s15p9d2f)$				2599.18	-980.39	1618.80
(u8) ^f			1607.1			1607.1
$Cd(CH_3)_2$						
	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{total}	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{total}
Relativista						
$F^a(20s16p11d)$	3868.05	93.79	3961.84	4410.19	92.16	4502.36
$F^b(20s16p14d8f6g)$	4398.19	127.88	4526.07	4403.02	126.65	4529.67
$F^c(20s18p15d10f6g)$	4405.49	-287.93	4117.56	4403.91	-289.28	4114.63
$F^d(20s18p13d2f)$				4404.19	-311.04	4093.15
(u8, BPPT) ^e			3954.7			3954.7
NR						
$F^b(20s16p14d8f6g)$	4868.27	-1152.40	3715.87	4877.16	-1152.77	3724.39
$F^c(20s18p15d10f6g)$	4875.58	-1579.35	3296.24	4877.97	-1578.77	3299.19
$F^d(20s18p13d2f)$				4878.30	-1587.12	3291.17
(u8) ^f			3281.0			3281.0
$Hg(CH_3)_2$						
	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{total}	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{total}
Relativista						
$F^a(23s19p14d9f)$	7634.17	4998.70	12632.87	8103.16	4870.91	12974.07
$F^b(23s19p16d10f7g)$	8018.23	5037.08	13055.31	8116.43	4972.81	13089.24
$F^c(23s21p17d12f7g)$	8026.71	4307.86	12334.57	8117.27	4299.56	12416.83
(u8, BPPT) ^e			9887.0			9887.0
NR						
$F^b(23s19p16d10f7g)$	9649.25	-2012.73	7636.52	9765.18	-2012.44	7752.74
$F^c(23s21p17d12f7g)$	9657.95	-2895.26	6762.69	9765.77	-2894.84	6870.93
(u8) ^f			6820.6			6820.6

^a: Conjunto de base de Faegri [102].

^b: Conjunto de base de Faegri optimizado.

^c: Conjunto de base de Faegri convergido.

^d: Conjunto de base usado solamente en cálculos con la prescripción UKB.

^e: Conjunto de base u8 usado en cálculos NR más las correcciones dadas por el modelo BPPT.

^f: Conjunto de base u8 usado en cálculos.

Los cálculos fueron realizados utilizando diferentes conjuntos de base y las prescrip-

ciones RKB y UKB, tanto a nivel relativista como NR. Los valores relativistas se obtuvieron a partir del formalismo relativista de propagadores y del modelo BPPT con las correcciones relativistas. Los valores NR se obtuvieron tomando el valor $c = 10$ para propagadores relativistas y con el modelo BPPT sin las correcciones relativistas.

Se observa que los valores están convergidos a partir del incremento del tamaño del conjunto de base, principalmente por el agregado de funciones difusas y funciones de polarización. Se obtienen valores muy similares para ambas prescripciones, RKB y UKB, y valores muy próximos a los convergidos utilizando la prescripción UKB con una exigencia de base muy inferior a la requerida con RKB, incluso para el caso del átomo de *Hg*, como ya lo hemos mostrado en secciones anteriores.

Por otro lado, si se comparan los valores obtenidos con LR-ESC/BPPT respecto a los valores *full* relativistas, se observa que para el caso de los átomos livianos se obtienen valores muy próximos entre sí (diferencia de 0.97 % para el caso del átomo de *Zn*), pero a medida que se baja en la Tabla Periódica la diferencia se va incrementando, obteniéndose 3.87 % de diferencia para el caso del átomo de *Cd* y llegando a 20.37 % para el caso del átomo de *Hg*. Esto muestra la dificultad de reproducir los valores del apantallamiento de manera adecuada cuando el átomo es muy pesado.

Al comparar los valores BPPT no relativistas con el límite NR de los cálculos de cuatro componentes se encuentra que las diferencias entre ellas son aún menores y están en perfecto acuerdo, aún para el átomo de *Hg*, ya que la diferencia porcentual entre los valores no supera el 1 % en ningún caso (0.16 %, 0.55 % y 0.73 % respectivamente).

Los efectos relativistas pueden analizarse aplicando la relación $(\sigma^R - \sigma^{NR})/\sigma^{NR}$ para el valor total y por componentes. Para el caso del valor total se encuentra que estos efectos son de 10.8 % para el caso del *Zn*, 19.8 % para el caso del *Cd* y 80.7 % para el caso del *Hg*. Para la componente diamagnética los valores obtenidos son -5.3 %, -9.7 % y -16.9 % respectivamente para cada uno de los átomos, disminuyendo el valor en todos los casos.

Las variaciones en los valores de la componente paramagnética son muy grandes, por lo cual es mejor considerar las variaciones absolutas en lugar de las porcentuales. Para el caso del átomo de zinc el valor NR es de -990.21 ppm y el valor relativista es de -677.94 ppm. En el caso del átomo de cadmio se pasa de -1587.12 ppm a -289.28 ppm; y para el átomo de mercurio la variación es de -2894.84 ppm a 4299.56 ppm, lo cual implica además un cambio de signo de dicha componente.

Lo expuesto anteriormente muestra que la componente paramagnética es muy sensible a los efectos relativistas, mientras que la componente diamagnética lo es en mucho menor grado. A su vez ambas tienen variaciones opuestas: la componente paramagnética aumenta su valor mientras que la diamagnética disminuye.

En las Figs. 3.21 y 3.22 se representan los valores del apantallamiento magnético total y por componentes a nivel relativista y NR.

Figura 3.21: Apantallamiento magnético nuclear relativista en los sistemas $M(CH_3)_2$ ($M = Zn, Cd, Hg$).

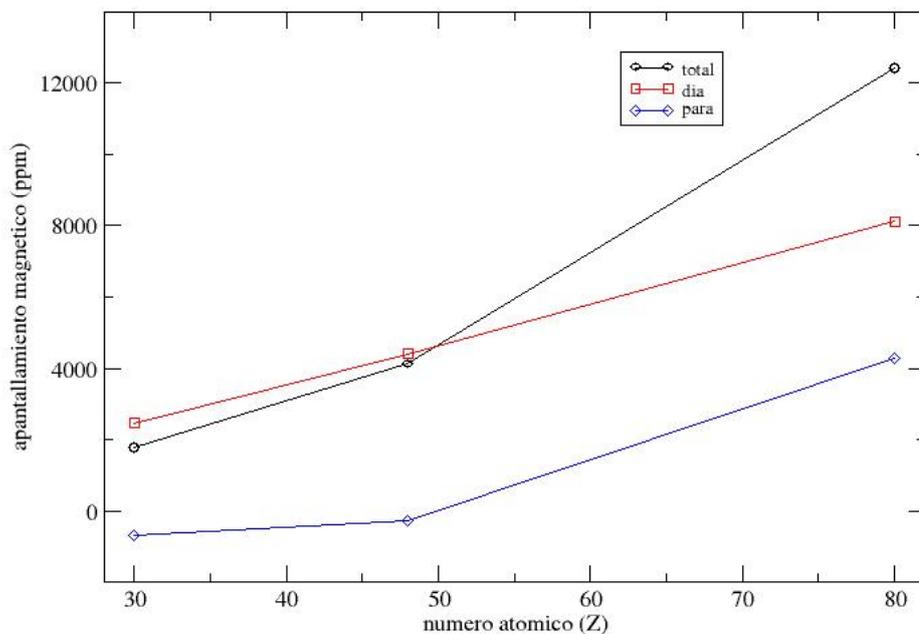
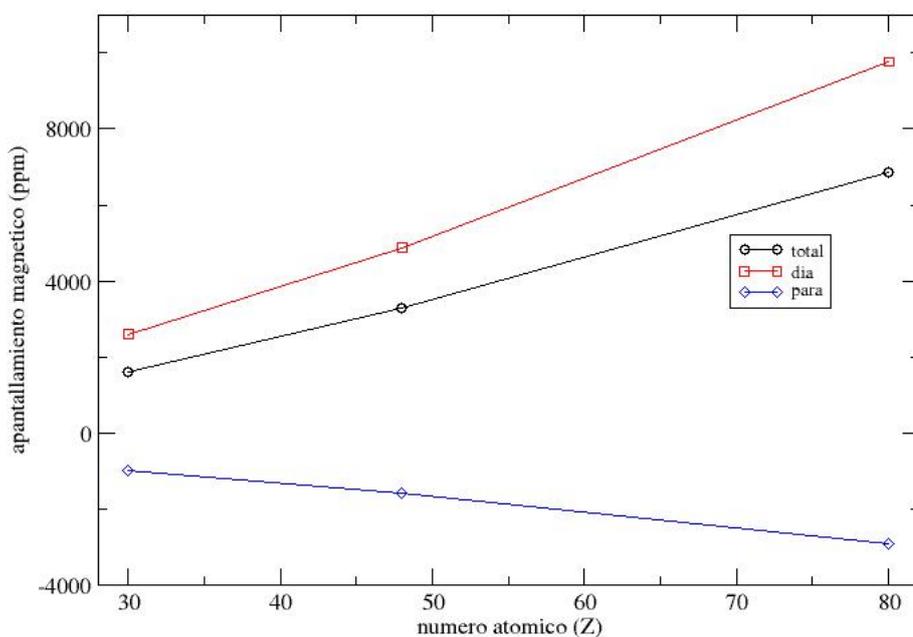


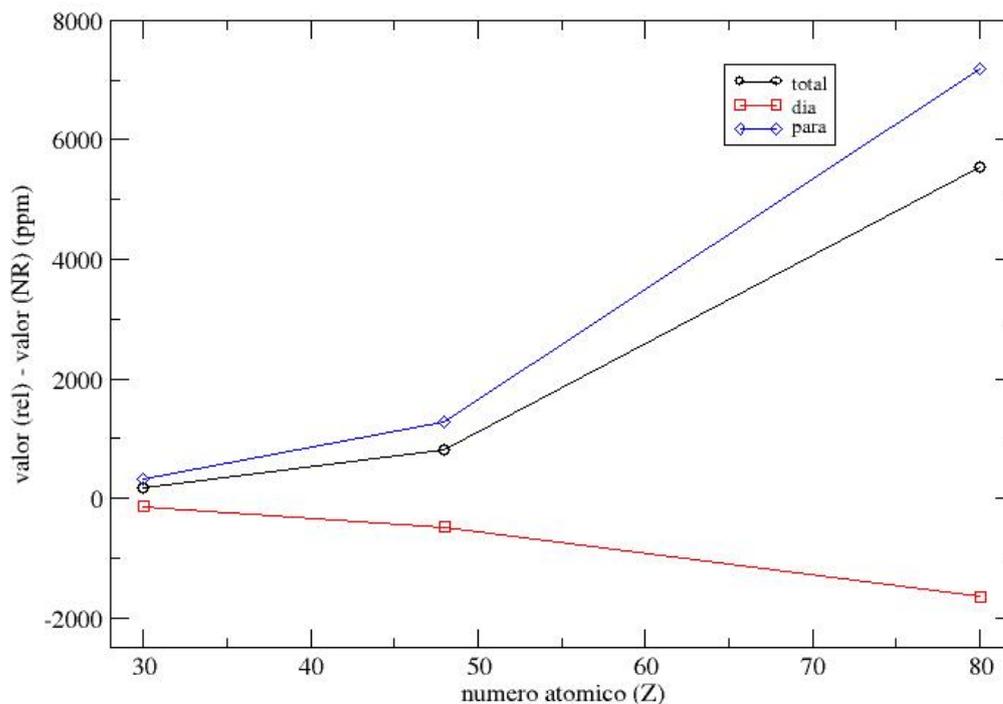
Figura 3.22: Apantallamiento magnético nuclear NR en los sistemas $M(CH_3)_2$ ($M = Zn, Cd, Hg$).



Un aspecto interesante que puede deducirse a partir de las Figs. 3.21 y 3.22 es el comportamiento casi lineal del valor de la componente diamagnética en función del número atómico Z de los átomos, tanto a nivel relativista como NR, siendo en este último caso, aun más pronunciado. El valor de dicha componente puede escribirse aproximadamente como $\sigma^d = 109 Z - 800$ (ppm). Por otro lado, la componente paramagnética, y por lo tanto el valor total, no siguen esa tendencia. Sus variaciones son muy grandes a medida que aumenta el número atómico, tal como se mencionó anteriormente.

En la Fig. 3.23 se muestran los efectos relativistas sobre las componentes del tensor de apantallamiento magnético, tanto para el valor total como para cada una de las componentes. En ella se observa que dichos efectos son muy importantes cuando se trabaja con sistemas moleculares que contienen átomos pertenecientes a la sexta fila de la Tabla Periódica.

Figura 3.23: Efectos relativistas sobre el apantallamiento magnético nuclear (total y por componentes) en los sistemas $M(CH_3)_2$ ($M = Zn, Cd, Hg$).



En la Tabla 3.16 se presentan los valores obtenidos a partir de diferentes métodos y aproximaciones: 4c, HF y DFT; esta última con diferentes funcionales.

En el primer bloque se encuentran los valores del tensor de apantallamiento magnético nuclear para el átomo central correspondiente a los sistemas $M(CH_3)_2$; en el segundo bloque se encuentran los valores del apantallamiento magnético para los mismos núcleos pero en su estado iónico M^{+2} , y en el último bloque se presentan los valores del corrimiento químico de cada núcleo respecto de su estado iónico. El valor *full* relativista $\delta(M)$ se calcula tomando como referencia el valor 4c del ión correspondiente, mientras que el resto de los valores $\delta(M)$ se calcula respecto al valor HF que aparece en el segundo bloque.

Tabla 3.16: Apantallamiento magnético nuclear en los sistemas $M(CH_3)_2$ y M^{2+} ($M = Zn, Cd, Hg$) y corrimiento químico con respecto al ión M^{2+} . Los valores corresponden al método 4c y el método BPPT a nivel DFT (con diferentes funcionales) y HF.

átomo (M)	$M(CH_3)_2$				
	4c	BLYP	B3LYP	BHLYP	HF
Zn	1782.96	1442.48	1518.51	1620.37	1764.79
Cd	4114.63	3549.67	3624.16	3745.66	3952.79
Hg	12416.83	8942.37	9120.25	9401.36	9883.40
ión (M)					
Zn ²⁺	2689.68				2690.53
Cd ²⁺	5684.09				5570.78
Hg ²⁺	16073.55				13409.91
átomo (M)	$\delta(M)$ -4c ^a	$\delta(M)$ -BPPT ^b			
Zn	906.72	1248.05	1172.01	1070.15	925.74
Cd	1569.46	2021.11	1946.62	1825.12	1617.99
Hg	3656.72	4467.54	4289.66	4008.55	3526.50

^a Corrimiento químico calculado con respecto la valor M^{2+} relativista.

^b Corrimiento químico calculado con respecto la valor M^{2+} HF.

De esta Tabla se deduce que el valor HF es el que más se acerca al valor 4c en todos los casos, tanto para el núcleo atómico en los sistemas $M(CH_3)_2$ como para el caso de los iones M^{+2} , aunque, como se mencionó anteriormente, las diferencias se incrementan en mayor proporción a medida que se baja en la Tabla Periódica.

El corrimiento químico se muestra en el tercer bloque de la Tabla, y de allí se observa que HF proporciona valores para los apantallamientos próximos a sus valores 4c, aún para el caso del átomo de Hg en el cual la diferencia porcentual es de solamente 3.6%. Esto significa que el método LR-ESC/BPPT proporciona valores adecuados y confiables de los corrimientos químicos para átomos de hasta la sexta fila de la Tabla Periódica, al menos para estos sistemas.

3.13. Efectos relativistas y de correlación electrónica sobre el tensor de acoplamiento J

Presentamos aquí un estudio sobre el otro parámetro espectroscópico importante de la RMN, el acoplamiento indirecto entre espines nucleares J en los sistemas CH_3X ($X = F, Cl, Br, I$). Este estudio está orientado principalmente a entender el origen de los efectos relativistas y de correlación electrónica a nivel relativista y NR.

Tabla 3.17: Cálculos comparativos R y NR con el formalismo PPR de nJ ($n = 1, 2$) en las moléculas CH_3X ($X = F, Cl, Br, I$) a diferentes niveles de aproximación

Couplings	R-PZOA ^a	R-RPA ^b	lim NR-PZOA ^c	lim NR-RPA ^d	NR-RPA ^e	NR-SOPPA ^f
$C - F$	-56.27	-133.14	-55.70	-131.87	-131.33	-173.79
$C - H$	51.26	191.02	51.09	190.34	190.55	153.18
$H - F$	13.44	62.07	13.41	62.63	61.18	49.27
$H - H$	0.66	-22.95	0.64	-22.98	-23.06	-11.56
$C - Cl$	-4.06	-11.27	-3.97	-10.74	-10.45	-11.82
$C - H$	51.25	193.26	51.07	192.66	192.95	154.29
$H - Cl$	1.70	3.40	1.69	3.37	3.33	3.28
$H - H$	0.37	-25.42	0.35	-25.64	-25.90	-14.29
$C - Br$	-14.11	-62.42	-13.81	-48.17	-49.32	-36.97
$C - H$	52.24	196.96	51.98	195.96	196.34	156.28
$H - Br$	7.81	17.59	7.65	14.67	15.59	13.76
$H - H$	0.83	-24.10	0.77	-24.39	-24.50	-12.99
$C - I$	-12.15	-119.52	-11.28	-48.77	-51.20	-53.75
$C - H$	51.95	199.20	51.54	196.30	196.68	157.01
$H - I$	8.56	23.45	8.01	9.25	11.86	11.95
$H - H$	0.79	-24.60	0.67	-25.08	-25.35	-14.63

^a Cálculos relativistas de cuatro componentes a nivel PZOA usando el programa DIRAC.

^b Cálculos relativistas de cuatro componentes a nivel RPA usando el programa DIRAC.

^c Cálculos del límite NR ($c = 10$) a nivel PZOA usando el programa DIRAC.

^d Cálculos del límite NR ($c = 10$) a nivel RPA usando el programa DIRAC.

^e Cálculos NR a nivel RPA usando el programa DALTON [103].

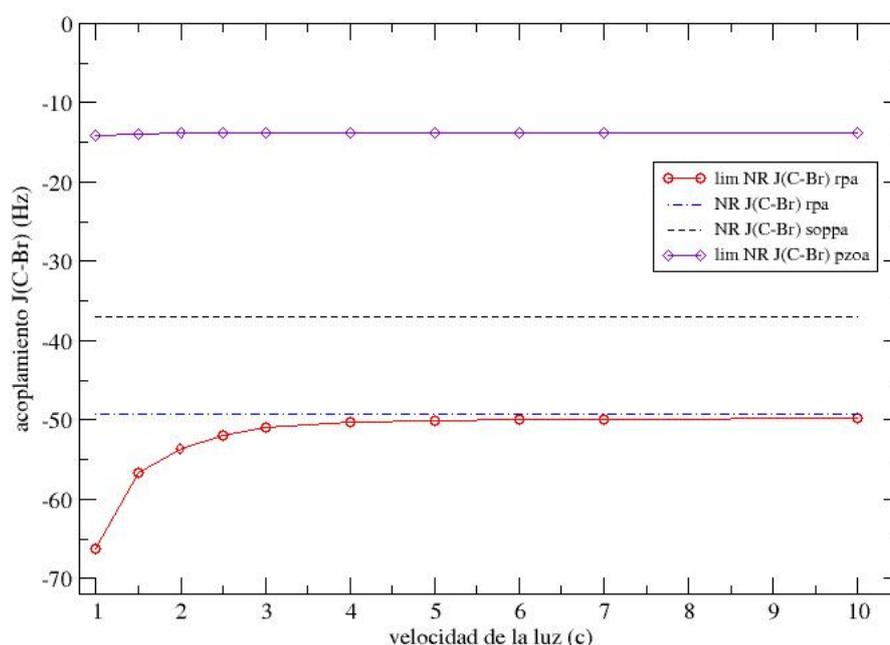
^f Cálculos NR a nivel SOPPA usando el programa DALTON.

Los efectos de la correlación electrónica son en general importantes para el acoplamiento J en moléculas no saturadas. La dependencia de ${}^1J(C - X)$ para $X = F$ con la correlación electrónica en moléculas de la forma CH_3X es bastante más pronunciada que

en los otros casos: $X = Cl$ y Br , como se observa en la Tabla 3.17.

Los resultados NR al nivel SOPPA son más negativos que los resultados NR al nivel RPA para $X = F$. Para $X = Cl$ son más próximos entre ellos y los efectos de correlación son positivos para $X = Br$. En este último caso, los efectos relativistas tiene signo opuesto.

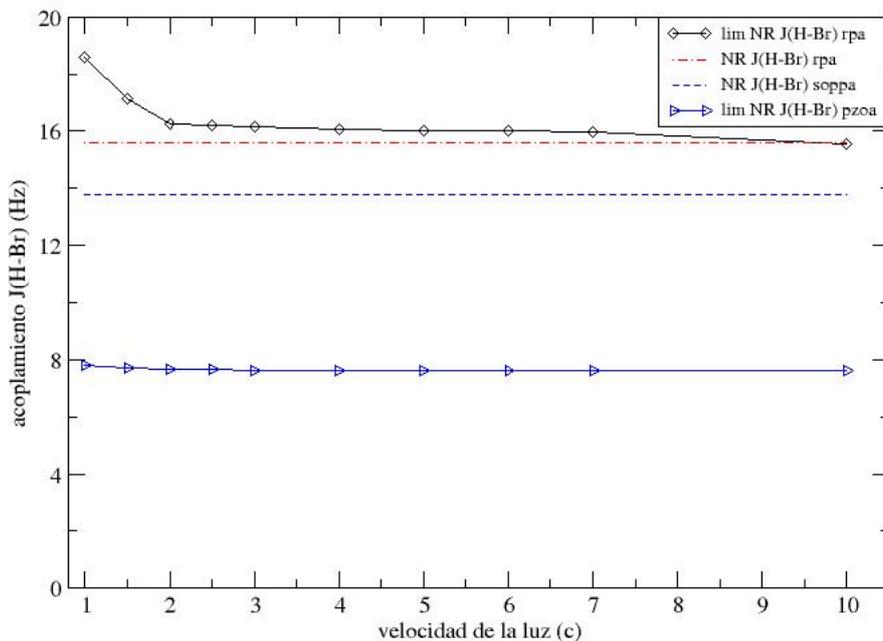
Figura 3.24: acoplamiento ${}^1J(C - Br; CBrH_3)$ relativista y NR.



Para la molécula CH_3Br los efectos relativistas y de correlación sobre ${}^1J(C - H)$ y ${}^2J(H - Br)$ también son opuestos, aunque también opuestos a lo observado en ${}^1J(C - Br)$ (Figs. 3.24 y 3.25). Los efectos relativistas sobre ${}^2J(H - Br)$ son positivos, aunque los efectos de correlación son negativos. Podemos predecir que ${}^2J(H - Br) \approx 15.50$ Hz.

Si $J^R(\text{SOPPA} - \text{RPA}) \cong J^{NR}(\text{SOPPA} - \text{RPA})$ obtendríamos ${}^1J^R(C - Br) \cong -50$ Hz. La correlación a primer orden (RPA), modifica el valor del acoplamiento J haciéndolo más negativo ($\cong 30\%$) para ${}^1J(C - Br)$ y más positivo ($\cong 20\%$) para ${}^2J(H - Br)$. Para

Figura 3.25: ${}^2J(H - Br; CBrH3)$ relativista y NR.



${}^1J(HI)$ en la molécula HI se observa que la correlación a primer orden modifica de gran manera el valor del acoplamiento ($\cong -300$ Hz) produciendo incluso un cambio de signo. La Fig. 3.26 muestra dicho comportamiento y la importancia de incluir los efectos de correlación.

A nivel RPA de aproximación los efectos relativistas refuerzan el acoplamiento ${}^1J(HI)$ en un orden de magnitud. Si la contribución porcentual de la correlación electrónica continúa siendo igual en ambos regímenes, relativista y no relativista, el valor SOPPA relativista del acoplamiento daría ${}^1J(HI) \simeq -150$ Hz. Se puede predecir que ${}^1J(HI) \ll 0$. Se puede comparar el comportamiento de estos acoplamientos con el correspondiente a ${}^1J(HBr)$. En este último caso, como se observa en la Fig. 3.27, cuando incluimos los efectos relativistas se tendría un valor teórico de acoplamiento próximo al valor experimental: 62 Hz [104].

Figura 3.26: Efectos de correlación sobre $J(H - I; HI)$

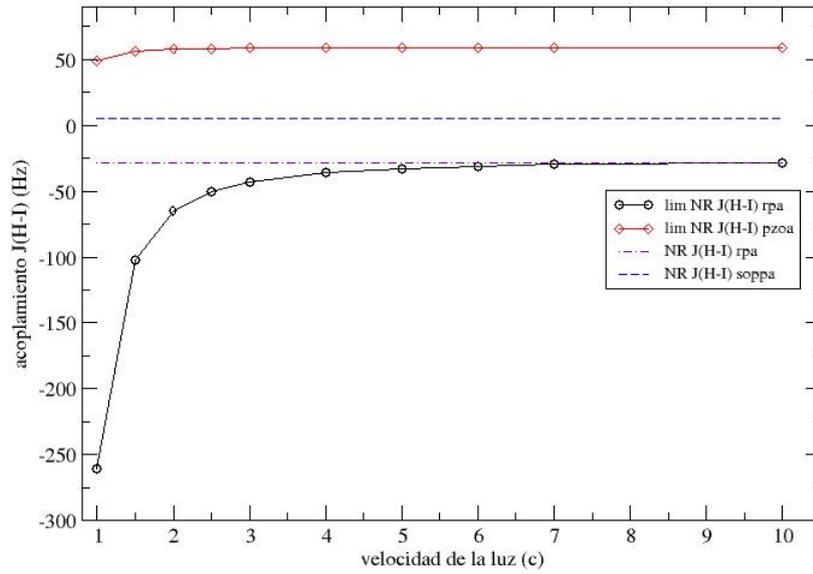
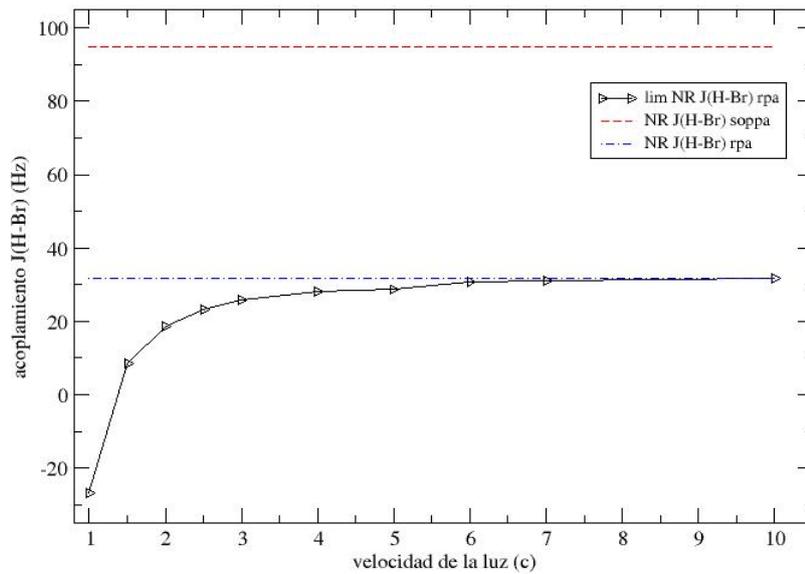


Figura 3.27: Efectos de correlación sobre $J(H - Br; HBr)$



Capítulo 4

Conclusiones

En esta tesis se estudiaron los efectos relativistas y de QED sobre los parámetros espectroscópicos de la RMN, con el objeto de entender con más detalle su origen electrónico y la importancia de los mismos. Se aplicó para ello la teoría relativista de propagadores de polarización a diferentes niveles de aproximación; como también los métodos LR-ESC y BPPT para el cálculo de las correcciones relativistas sobre dichos parámetros. El estudio con estos métodos permitió describir los mecanismos electrónicos responsables de nuevos efectos.

En concordancia con trabajos anteriores se encontró que para los cálculos *full* relativistas los efectos de correlación electrónica son muy pequeños sobre la componente diamagnética en todos los núcleos de los sistemas bajo estudio. Por otro lado, la componente paramagnética es muy dependiente de la correlación electrónica para todos los núcleos estudiados, salvo para el caso de los átomos de gases nobles, aunque para el caso del Rn se encuentran diferencias cercanas al 5%.

Para los sistemas moleculares donde la correlación electrónica es importante, se cumple que $\Delta\sigma^p = \sigma^{p,RPA}(X) - \sigma^{p,PZOA}(X)$ es una buena medida de la correlación tanto a nivel relativista como NR, ya que se cumple que a nivel RPA se incorpora gran parte de la correlación sobre el tensor de apantallamiento.

Además el parámetro $\delta\sigma^p = (\Delta\sigma^{p,R} - \Delta\sigma^{p,NR})/\Delta\sigma^{p,NR}$ es una medida de cuánto afecta la relatividad a la correlación electrónica. A partir del análisis de estos nuevos parámetros se encontró que la relatividad modifica la correlación electrónica en porcentajes menores al 7% para núcleos atómicos hasta la quinta fila de la Tabla Periódica. Este valor se incrementa hasta cuatro veces para átomo pertenecientes a la sexta fila.

Al analizar la componente paramagnética de núcleos atómicos en diferentes sistemas atómicos y moleculares encontramos que, el hecho de que dicha componente sea cero en el régimen NR para los átomos de gases nobles, forma parte de una regla más general. El patrón de dependencia de σ^p con la velocidad de la luz es el mismo para sistemas moleculares que contienen un único átomo pesado perteneciente a la misma fila de la Tabla Periódica.

El análisis de las contribuciones de los diferentes orbitales atómicos o moleculares a σ^d muestra que el orbital más interno, es decir, $1s_{1/2}$ es, por mucho, el que más contribuye. Su importancia crece a medida que aumenta el tamaño del núcleo atómico. Sin embargo, no contiene toda la contribución de la componente diamagnética.

Por otro lado, cuando se analiza σ^p a partir de las contribuciones de los orbitales tipo s se encuentra que el término MC posee un comportamiento un poco diferente a σ^p a nivel PZOA. Para el caso extremo del átomo de Rn la contribución del término MC es ~ 1300 ppm más pequeña que la suma de las contribuciones de todos los orbitales tipo s . Si se considera el valor total (incluyendo el resto de los orbitales atómicos) la diferencia se incrementa a ~ 2200 ppm ($\sim 20\%$).

Uno de los resultados más importantes obtenidos durante el desarrollo de la presente tesis tiene que ver con la comprobación de la existencia de un intervalo de energías de excitaciones perfectamente definido: $2mc^2 \leq \varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}} < 4mc^2$, que contribuye en un 100% a la componente diamagnética. Dicha banda de energías es independiente del sistema atómico o molecular considerado y del conjunto de base utilizado.

Cuando se analiza el patrón de contribuciones de dicha banda en función del número atómico se encuentra que, a medida que se baja en la Tabla Periódica, aparecen contribuciones cercanas al límite inferior de la misma que contribuyen significativamente. Esto último explica por qué el método LR-ESC tiene dificultades para reproducir adecuadamente el valor del apantallamiento de átomos perteneciente a la sexta fila de la Tabla Periódica. Para mejorar su rendimiento en cuanto a la precisión se deberían incluir más términos en el desarrollo en serie dado por dicho formalismo. Esto está relacionado con el hecho de que el propagador principal, \mathbf{P}^{-1} , puede desarrollarse en serie de potencias de la diferencia de energías $\varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{s}}$, del cual el formalismo LR-ESC solamente toma los dos primeros términos, siendo ésta la restricción más fuerte subyacente a dicho formalismo.

La prescripción RKB da la relación exacta entre las componentes grandes y pequeñas de la función de onda de Dirac solamente en el límite NR. Esta relación, aunque debe cumplirse estrictamente, no es suficiente al momento de realizar cálculos de apantallamientos a nivel relativista. Aplicando la prescripción UKB se obtienen conjuntos de funciones de base más flexibles, pero los cálculos son más costosos computacionalmente que los que aplican RKB. Sin embargo, hemos encontrado que se pueden obtener resultados convergidos y por lo tanto confiables, aplicando la prescripción UKB con un conjunto de base pequeño. Esto reduce significativamente el costo computacional y permite el estudio de modo *ab initio* de sistemas moleculares que contengan más de dos átomos pesados a nivel completamente relativista.

Cuando se trabaja con el formalismo PPR no existen requerimientos formales para la aplicación de la prescripción del balance magnético. Solamente se deben describir, de la manera más precisa posible, los estados virtuales de energías positiva y negativa para obtener resultados confiables de las componentes σ^d y σ^p .

La aplicación de la prescripción UKB junto al nivel PZOA de aproximación permite el cálculo de σ^d con gran exactitud y con un muy bajo costo computacional.

A partir del estudio de sistemas moleculares que contienen dos o más átomos pesados hemos encontrado un nuevo efecto electrónico que se manifiesta cuando están ligados dos átomos pesados dentro de una molécula; lo hemos denominado efecto HAVHA.

Se encontró que, cuando el átomo sustituyente es pesado, los efectos relativistas son importantes solamente cuando el átomo central es liviano. A medida que el átomo central se hace más pesado los efectos relativistas son menores, independientemente del átomo sustituyente.

Esto significa que el efecto HALA es mucho más importante que el efecto HAVHA, o que los efectos HAHA y HAVHA tienen signos opuestos sobre el átomo central. Este hecho, aplicado a los átomos sustituyentes, podría explicar por qué los efectos relativistas sobre ellos son más importantes cuando el átomo central es liviano.

Cuando estudiamos sistemas moleculares que contienen dos o más átomos pesados (SnI_2H_2 por ejemplo) encontramos que el efecto HAVHA alcanza su valor máximo para el átomo pesado central (16.4 %) en este tipo de sistemas moleculares, pero dicho efecto sobre el átomo sustituyente sigue siendo muy pequeño (1 %).

El efecto HAVHA se produce por la suma de varios mecanismos electrónicos, algunos de los cuales no forman parte de los previamente descritos como HALA y HAHA. También encontramos que el efecto HAVHA modifica ambas componentes del apantallamiento magnético del átomo central, pero solamente la componente paramagnética del átomo sustituyente.

Debido al excelente rendimiento del método LR-ESC (mejorado por el modelo GESC desarrollado recientemente) respecto de los valores *full* relativistas, pudimos determinar el origen electrónico responsable del efecto HAVHA. Esto lo hicimos a partir del análisis de las contribuciones de las diferentes correcciones relativistas que se derivan de dicho formalismo.

La mayoría de las correcciones relativistas no son sensibles al entorno químico, es

decir, toman los mismos valores en diferentes sistemas moleculares cuando se analiza el mismo núcleo atómico. Encontramos que solamente tres términos varían: SO-I(FC+SD), L-PSO-K y PSO-OZ. Este último término es siempre negativo y del mismo orden de magnitud que L-PSO-K; por lo tanto lo atenúa y da un efecto total poco importante. Cuando a dicho valor se le suma la contribución SO-I se logra una excelente reproducción de las correcciones relativistas, tanto del átomo central como del átomo sustituyente. A partir de esto hemos propuesto que el efecto HAVHA tiene su origen en correcciones del tipo espín-órbita potenciada por términos de energía cinética (p^2).

Hemos encontrado, además, que la corrección relativista más importante es la que proviene de la contribución FC/SZ-K al igual que en sistemas moleculares que contienen un único átomo pesado .

Siguiendo el análisis de la magnitud del efecto HAVHA, encontramos que los efectos relativistas sobre la variación relativa del apantallamiento ($\delta\sigma^{R-NR}$) sobre el átomo de estaño al pasar de SnH_4 a $SnIH_3$ son importantes (15%). Sin el efecto total ($\delta\sigma^R$) es pequeño (1.23%) esto implica que el corrimiento químico es también pequeño, aunque factible de ser medido (~ -50 ppm).

También se estudió, como parte de este trabajo de tesis, el apantallamiento magnético nuclear a partir del formalismo BPPT y se compararon sus resultados con los obtenidos con el formalismo PPR en los sistemas moleculares $M(CH_3)_2$ ($M = Zn, Cd, Hg$). Encontramos que dicho formalismo reproduce de buena manera los valores del tensor de apantallamiento para átomos hasta de la quinta fila de la Tabla Periodica, pero tiene dificultades al pasar a la sexta fila, donde los efectos relativistas son muy importantes.

Por otro lado, cuando analizamos los efectos relativistas sobre cada componente encontramos que éstos son muy pequeños sobre σ^d , aún cuando el átomo sea pesado. Sin embargo, σ^p es muy sensible a estos efectos, cambiando incluso su signo para átomos pesados. Entonces se puede afirmar que los efectos relativistas son importantes para el

valor total. También encontramos que σ^d posee un comportamiento casi lineal con el número atómico en los sistemas moleculares $M(CH_3)_2$ ($M = Zn, Cd, Hg$), tanto a nivel relativista como NR.

Por otro lado, cuando estudiamos el corrimiento químico de los átomos centrales en dichos sistemas moleculares, respecto del valor del apantallamiento del ión correspondiente, encontramos que el cálculo HF lo reproduce de una manera más adecuada en todos los casos, por sobre los cálculos con DFT. Pero algo mucho más importante es el hecho de que las diferencias respecto del corrimiento químico calculado con métodos de cuatro componentes son muy pequeñas, aún para átomos de la sexta fila de la Tabla Periódica. Esto realza mucho el rendimiento de BPPT como método de cálculo.

También estudiamos el acoplamiento indirecto entre espines nucleares con el formalismo PPR a nivel relativista y NR. A partir del análisis de los efectos relativistas y de correlación electrónica, hemos podido predecir algunos valores relativistas del acoplamiento J en ciertos sistemas moleculares que incluyen gran parte de la correlación electrónica (SOPPA). Estos valores predichos son muy próximos a los valores experimentales.

Por último, hemos estudiado las correcciones radiativas (efectos de autoenergía del electrón y de polarización de vacío) al apantallamiento magnético nuclear debido a correcciones radiativas a partir de la equivalencia entre los propagadores de polarización relativista y la teoría de QED. Encontramos expresiones formales de dichas correcciones a la componente diamagnética a nivel PZOA de aproximación, al menos para átomos pertenecientes hasta la tercer fila de la Tabla Periódica, con la posibilidad de extender el estudio a átomos más pesados. En esos casos dejan de ser válidas algunas de las aproximaciones utilizadas en el desarrollo del formalismo. Dichas correcciones son válidas, además, para las componentes para y diamagnética de los parámetros espectroscópicos de RMN de los átomos de gases nobles, debido a los resultados mencionados anteriormente.

Completar este formalismo de QED es uno de los temas más importantes que se presentan como perspectiva de trabajo inmediato a partir de esta tesis.

Capítulo 5

Publicaciones

Lista de artículos

1. *Relativistic effects on the nuclear magnetic shieldings of rare gas atoms and halogen in hydrogen halides within relativistic polarization propagator theory.* S. S. Gómez, A. F. Maldonado and G. A. Aucar. *J. Chem. Phys.* **123**, 214108 (2005).
2. *The appearance of an interval of energies that contain the whole diamagnetic contribution to NMR magnetic shieldings.* A. F. Maldonado and G. A. Aucar. *J. Chem. Phys.* **127**, 154115 (2007).
3. *The UKB prescription and the heavy atom effects on the nuclear magnetic shielding of vicinal heavy atoms.* A. F. Maldonado and G. A. Aucar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5615 (2009).
4. *Polarization propagators: A powerful theoretical tool for a deeper understanding of NMR spectroscopic parameters.* G. A. Aucar, R. H. Romero and A. F. Maldonado. *Int. Rev. in Phys. Chem.* **29**, 1 (2010).
5. *Relativistic effects on the shielding of SnH_2XY and PbH_2XY ($X, Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ and I) heavy-atom-containing molecules.* J. I. Melo, A. F. Maldonado and G. A. Aucar. *Theo. Chem. Acc.* **130** (2011).

6. *NMR spectroscopy parameters of HX , XY_4 ($X = Si, Sn$; $Y = H, F, Cl, Br, I$) and $SnBr_{4-n}I_n$ ($n = 1..,3$) model compounds.* A. F. Maldonado, C. Giménez and G. A. Aucar. Enviando *Chem. Phys.* (2011).
7. *Nuclear size effects on the NMR spectroscopy parameters.* A. F. Maldonado, C. Giménez and G. A. Aucar. *En preparación* (2011).
8. *Relativistic shielding of heavy metals: Breit-Pauli perturbation vs. relativistic four component theory.* J. Roukala, P. Lanto, A. F. Maldonado, J. Vaara and G. A. Aucar. *En preparación* (2011).

Bibliografía

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State*, 8^{va} edición. *John Wiley Sons, New York* (2004).
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloe, *Quantum Mechanics. John Wiley Sons, New York* (1977).
- [3] K. S. Kane, *Introductory Nuclear Physics. John Wiley Sons, New York* (1988).
- [4] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3^{ra} edición. Springer, Berlin (1990).
- [5] M. H. Levitt, *Spin Dynamics. John Wiley Sons, Chichester* (2001).
- [6] A. P. Guimaraes, *Magnetism and Magnetic Resonance. John Wiley Sons, New York* (1998).
- [7] M. Reiher y A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry. Wiley-VCH* (2009).
- [8] K. G. Dyall y K. Faegri Jr., *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry. Oxford Univ. Press* (2009).
- [9] M. Kaupp, *Relativistic effects on NMR chemical shifts*, Chap. 9, in *Relativistic electronic structure theory II: Applications. P. Schwerdtfeger, Elsevier, Amsterdam* (2004).
- [10] I. Grant y H. Quiney, *Adv. At Mol. Phys.* **23**, 37 (1988).

- [11] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988).
- [12] K. Dyall, K. Faegri Jr. y P. R. Taylor, *The effects of relativity in atoms, molecules and the solid state*, (eds. S. Wilson, I. P. Grant y B. L. Gyorffy), *Plenum Press, New York*. 167 (1991).
- [13] K. Dyall y K. Faegri Jr., *Theoret. Chem. Acta* **94**, 39 (1996).
- [14] J. Vaara, J. Jokisaari, R. E. Wasylishen y D. L. Bryce, *Prog. Nuclear Magn. Reson. Spectroscopy* **41**, 233 (2002).
- [15] M. Kaupp, O. L. Malkina y V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.* **265**, 55 (1997)
- [16] T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. Aa Jensen y J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **112**, 3493 (2000).
- [17] H. M. Quiney, H. Skaane y I. P. Grant, *Adv. in Quantum Chem.* **32**, 1 (1998).
- [18] P. Pyykkö , *Chem. Rev.* **22**, 289 (1977).
- [19] R. E. Stanton y S. Havriliak, *J. Chem. Phys.* **81**, 4 (1984).
- [20] M. H. Mittleman, *Phys. Rev. A*, **24**, 1167 (1981).
- [21] G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher y H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **110**, 6208 (1999).
- [22] W. Kutzelnigg, *Phys. Rev. A* **67**, 32109 (2003).
- [23] H. Fukui y T. Baba, *J. Chem. Phys.* **117**, 7836 (2002).
- [24] J. R. Yates, C. J. Pickard, M. C. Payne, y F. Mauri, *J. Chem. Phys.* **118**, 5746 (2003).
- [25] Y. Xiao, D. Peng y W. Liu, *J. Chem. Phys.* **126**, 81101 (2007).

- [26] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. H. Romero, *J. Chem. Phys.* **118**, 104 (2003).
- [27] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar y P. F. Provasi, *J. Chem. Phys.* **121**, 6798 (2004).
- [28] P. Manninen, P. Lantto, J. Vaara y K. Ruud, *J. Chem. Phys.* **119**, 2623 (2003).
- [29] P. Manninen, K. Ruud, P. Lantto y J. Vaara. *J. Chem. Phys.* **122**, 114107 (2005).
Erratum, *ibid*, **124**, 149901 (2006).
- [30] R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* **118**, 1015 (2003).
- [31] C. J. Jameson y A. C. de Dios, Capítulo 2 de *A Specialist Periodical Report NMR*, **34**, (2005) y referencias citadas en este artículo de review.
- [32] H. Fukui, T. Baba y H. Inomata, *J. Chem. Phys.* **105**, 3175 (1996); *J. Chem. Phys.* **106**, 2987 (1997).
- [33] G. A. Aucar y J. Oddershede, *Int. J. Quantum Chem.* **47**, 425 (1993).
- [34] T. Saue, V. Bakken, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. K. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen y L. Visscher, DIRAC is a *relativistic ab initio electronic structure program*, Release 4.0 (University of Southern Denmark, Odense, 2004), <http://dirac.chem.sdu.dk>.
- [35] L. Visscher, *Adv. Quantum Chem.* **48**, 369 2005.
- [36] G. A. Aucar, REHE Conference, Dusseldorf, Alemania. Abril de 2005.
- [37] R. H. Romero y G. A. Aucar, *Int. J. Molec. Sciences* **3**, 914 (2002).
- [38] R. H. Romero y G. A. Aucar, *Phys. Rev. A* **65**, 53411 (2002).
- [39] P. Pyykkö, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 214 (2000).

- [40] P. Pyykkö, A. Görling, y N. Rosch, *Mol. Phys.*, **61**, 195 (1987).
- [41] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin y P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.*, **4**, 128 (1998).
- [42] U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T. K. Venkatachalam, y E. Buncel, *Am. Chem. Soc.*, **109**, 5982 (1987).
- [43] P. Lantto, R. H. Romero, S. S. Gómez, G. A. Aucar y J. Vaara, *J. Chem. Phys.* **125**, 184113 (2006).
- [44] L. Visccher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. Aa. Jensen y J. Oddershede, *J. Comp. Chem.* **20**, 1262 (1999).
- [45] G. A. Aucar, R. H. Romero y A. F. Maldonado, *Int. Rev. in Phys. Chem.* **29**, 1 (2010).
- [46] W. Liu, *Mol. Phys.* **108**, 1679 (2010).
- [47] S. S. Gómez, R. H. Romero y G. A. Aucar, *J. Chem. Phys.* **117**, 7942 (2002).
- [48] C. A. Gomez, P. F. Provasi y G. A. Aucar, *J. MolEc. Struct.(Theochem)* **584**, 159 (2002).
- [49] J. Vaara y P. Pyykkö, *J. Chem. Phys.* **118**, 2973 (2003).
- [50] A. F. Maldonado, Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencia Exactas y Naturales, UNNE. (2005).
- [51] S. Komorovsky, M. Repisky, O. L. Malkina, V. G. Malkin, I. Malkin Ondik, y M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* **128**, 104101 (2008).
- [52] A. F. Maldonado y G. A. Aucar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5615 (2009).
- [53] A. Bagno, G. Casella y G. Saieli, *J. Chem. Th. Comp.*, **104**, 2139 (2005).

- [54] H. Kaneko, M. Hada, T. Nakajima y H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters* **261**, 1 (1996).
- [55] J. I. Melo, A. Maldonado y G. A. Aucar, *Theor. Chem. Acc.* **128** (2011).
- [56] S. S. Gómez, A. Maldonado y G. A. Aucar, *J. Chem. Phys.* **123**, 214108 (2005).
- [57] A. Maldonado y G. A. Aucar, *J. Chem. Phys.* **127**, 154115 (2007).
- [58] A. Einstein, *On the electrodynamics of moving bodies. Annalen der Physik*, **17** 891 (1905).
- [59] A. Einstein, *The Foundation of the General Theory of Relativity. Annalen der Physik* (1916).
- [60] M. Planck, *Entropy and Temperature of Radiant Heat. Annalen der Physik* **1**, 719 (1900).
- [61] M. Planck, *On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum. Annalen der Physik*, **4**, 553 (1901).
- [62] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 361, 489; **80**, 473; **81**, 109 (1926).
- [63] W. Pauli, *Z. f. Phys.* **37**, 263; **43**, 601 (1927).
- [64] O. Klein, *Z. f. Phys.* **37**, 895 (1926).
- [65] W. Gordon, *Z. f. Phys.* **40**, 117 (1926).
- [66] P. M. A. Dirac, *Proc. R. Soc. London A*, **118**, 610 (1928).
- [67] S. Weinberg, *The Quantum Theory of fields. Cambridge University Press* (1995).
- [68] H. A. Bethe y E. E. Salpeter, *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms. Plenum Publishing Corporation* (1977).

- [69] R. Huff, *Phys. Rev.* **186**, 1367 (1969)
- [70] P. Zeeman, *Phil. Mag.* **43**, 226 (1897).
- [71] J. Oddershede, *Methods in Computational Molecular Physics*. Eds. G. H. F. Diercksen y S. Wilson, *Reidel Publishing Company*. 249 (1983).
- [72] P. O. Löwdin, *Phys. Rev. A* **139**, 357 (1965).
- [73] G. A. Aucar, *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, **32A**, 88 (2008).
- [74] P. F. Provasi, C. A. Gómez y G. A. Aucar, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6231 (2004).
- [75] J. Geertsen y J. Oddershede, *Chem. Phys.* **90**, 301 (1984).
- [76] M. Gell-Man y F. Low, *Phys. Rev.* **84**, 350 (1951).
- [77] J. Sucher, *Phys. Rev.* **107**, 1448 (1957).
- [78] W. H. Furry, *Phys. Rev.* **51**, 125 (1937); *Phys. Rev.* **81**, 115 (1951).
- [79] C. G. Wick, *Phys. Rev* **80**, 268 (1950).
- [80] D. Zaccari, J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet, (2009) *J. Chem. Phys.* **130**, 084102 - 084111.
- [81] S. S. Gómez, J. I. Melo, R. H. Romero, G. A. Aucar y M. Ruiz de Azúa, *J. Chem. Phys.* **122**, 64103 (2005).
- [82] S. S. Gómez, R. H. Romero y G. A. Aucar, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 265 (2003).
- [83] J. Vaara, P. Manninen y P. Lantto, in *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, edited by M. Kaupp, M. Buhl, y V. G. Malkin Wiley - VCH, Weinheim. 209 (2004).
- [84] M. Born y R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Moleküle (On the Quantum Theory of Molecules)*. *Annalen der Physik*, **84** 457 (1927).

- [85] S. P. A. Sauer, I. Paidarova, y J. Oddershede, *Theoret. Chim. Acta* **88**, 351 (1994).
- [86] A. Antusek y M. Jaszunski, *Molec. Phys.* **104**, 1463 (2006).
- [87] A. J. Sadlej. *Theor. Chim. Acta* **79**, 123 (1991); **81**, 45 (1991); **81**, 339 (1992). V. Kellö y A. J. Sadlej. *ibid* **83**, 351 (1992).
- [88] S. P. A. Sauer, I. Paidarova y J. Oddershede, *Theoret. Chim. Acta* **88**, 351 (1994).
- [89] M. Jaszunski y K. Ruud, *Molec. Phys.* **104**, 2139 (2006).
- [90] D. K. Hindermann y C. D. Cornwell, *Chem. Phys.* **48**, 4148 (1968).
- [91] T. D. Gierke y W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7277 (1972).
- [92] M. Hada, R. Fukuda y H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 452 (2000).
- [93] R. E. Wasylshen, C. Connor y J. O. Friedrich, *Can. J. Chem.* **62**, 981 (1984).
- [94] K. Jackowski, M. Jaszunski, W. Makulski y J. Vaara, *J. Magn. Reson.* **135**, 444 (1998).
- [95] H. Duddeck, *Progr. NMR Spectrosc.* **27**, 1 (1995).
- [96] Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach y T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4121 (1997).
- [97] C. J. Jameson, A. de Dios y A. K. Jameson, *J. Chem. Phys.* **95**, 1069 (1991).
- [98] C. J. Jameson, A. de Dios y A. K. Jameson, *J. Chem. Phys.* **95**, 9042 (1991).
- [99] G. A. Aucar, REHE Conference, Beijing, China. Septiembre de 2010.
- [100] H. Nakatsuji, T. Ionue y T. Nakao. *J. Phys. Chem.* **96**, 7953 (1992).

- [101] J. Roukala, P. Lanto, A. F. Maldonado, J. Vaara y G. A. Aucar, *J. Chem. Phys.* En preparación (2011).
- [102] K. Faegri, Jr., (*private communication*);
see also <http://folk.uio.no/knutf/bases/one>.
- [103] DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see
<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>
- [104] C. J. Jameson in *Multinuclear NMR* J. Mason, *Plenum Press, New York* (1989).