



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES Y AGRIMENSURA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

EFECTOS DE ÁTOMOS PESADOS EN  
PARÁMETROS MAGNÉTICOS  
MOLECULARES

TESIS PRESENTADA POR IGNACIO AGUSTÍN AUCAR  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE EN FÍSICA

BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. MARTÍN C. RUIZ DE AZÚA  
(UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES)

Y LA CO-DIRECCIÓN DEL DR. SERGIO S. GÓMEZ  
(UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE)

CORRIENTES, ARGENTINA

2015

*A mis padres,  
y en memoria de Martín*



---

# Agradecimientos

Quiero dar inicio a esta Tesis manifestando mi profundo agradecimiento hacia quienes me acompañaron, sostuvieron y alentaron durante estos años.

En primer lugar agradezco a Martín, quien guió, alentó y apoyó el trabajo que demandó esta Tesis. Su dedicación, sin restricciones de tiempo y dándole alta prioridad, estimuló atrapantes discusiones, espacios de crítica y confianza que me permitieron zambullirme en la pasión por la física. Su calidez humana hizo de este doctorado un tiempo en el que pude gozar no sólo del privilegio de hacer ciencia en mis tierras, sino de hacerlo, aún a distancia, acompañado por alguien tan valioso y cercano.

Aunque siento mucho que hoy no pueda ver concluido el trabajo de esta Tesis, al que con verdadera pasión dedicó los últimos años de su vida, quiero recordar y reconocer con gran sentido de gratitud su empeño “honesto y de bajo perfil”. Y agradecer a Dios por estos años de doctorado que compartí con él.

Asimismo agradezco a Claudia, que acompañó el trabajo de estos años, por las cálidas acogidas en cada visita a la oficina en Buenos Aires, y por ocuparse de tantos “detalles” que hicieron posible el privilegio de vivir valiosas experiencias de trabajo con grupos e investigadores fuera del país.

A Sergio debo un agradecimiento especial. Gracias al trabajo intenso, a su confianza y a la inmensa cantidad de horas que dedicó a nuestras discusiones y confrontaciones, pude dar mis primeros pasos en un mundo por mí desconocido. Su avidez por dar respuestas a los interrogantes que se nos presentaron durante estos años estimularon largas discusiones que dieron lugar a muchos de los análisis que se presentan en esta Tesis.

Agradezco a quienes desde el Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT) ofrecieron las condiciones en las que pude trabajar con empeño y motivado a dar lo mejor. Especialmente quiero agradecer el clima de trabajo, abonado por

relaciones cálidas, comprometidas y alentadoras. A mi papá, director del Instituto, doy gracias por facilitar estas condiciones y garantizar el acceso a todos los recursos materiales necesarios para el trabajo de estos años: desde un escritorio hasta la disponibilidad del cluster que dio soporte a los resultados que presento en esta Tesis.

Quiero dejar expresado mi agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme brindado, mediante su sistema de becas, las condiciones para acceder a una formación doctoral. También por haber cubierto, a través de proyectos de investigación, parte de los gastos de participación en la ESQC 2013 en Italia y la REHE 2014 en Eslovaquia.

Agradezco en el mismo sentido a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por haber aportado parte de los fondos que me permitieron participar de la Conferencia REHE 2014, donde presentamos algunos avances de nuestra investigación a un importante grupo de expertos.

Nuevamente en el ámbito local, resalto mi agradecimiento a la Dra. Laura Leiva, quien conduce la Secretaría de Posgrado de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNNE; su empeño por dotar de calidad al servicio que presta a la Institución, junto a su honestidad, fueron de gran ayuda para sortear dificultades institucionales.

De manera muy especial agradezco al Dr. Trond Saue, de la Universidad Paul Sabatier, de Toulouse (Francia). Su invitación a trabajar en el código DIRAC en Toulouse, en colaboración con él, ocupándose en primera persona de buscar financiamiento, me permitió expandir horizontes y entrar en contacto directo con investigadores prestigiosos en el ámbito internacional. Agradezco también su invitación a participar y exponer el trabajo que se presenta en esta Tesis en el *meeting* de desarrolladores del código DIRAC en la ciudad de Odense (Dinamarca). Destaco sus gestos de cercanía, y la apertura de su familia.

En este punto agradezco también al programa francés NEXT, por la beca que permitió cubrir costos de pasajes y estadía en Toulouse. Merecen ser reconocidos la amabilidad y trabajo eficiente de quienes han tomado contacto conmigo para hacer las gestiones que fueron necesarias durante ese período.

A Avijit y Adel agradezco su disponibilidad durante mi estadía en Toulouse.

Valoro también el trabajo de las secretarías del Instituto IMIT, Eugenia, Mabel y Carolina, y de la Secretaría de Posgrado de la Facultad, Liz y Mareva, por haberse ocupado de resolver las situaciones administrativas que demandó este doctorado con tanta competencia y amabilidad. Quiero agradecer de modo particular a Euge, con

quien compartimos oficina durante los dos primeros años de mi doctorado, por el excelente clima de trabajo de ese tiempo. También por ocuparse con tanta calidez humana y profesional de los trámites, desde los sencillos a los más engorrosos, previos y posteriores a los viajes que tuve la dicha de hacer.

Agradezco al Prof. Vladimir Malkin, organizador de la REHE 2014, por la invitación a exponer los avances de nuestro trabajo en esa prestigiosa Conferencia, y por la cercanía manifestada en los días en que se llevó a cabo. Y especialmente a Martín, por haber confiado en que podría representar al grupo en tan importante evento, y haberme permitido vivir esa muy grata experiencia.

A los chicos de la oficina: Carlos, Ale, Marcos, Leo, Diego, Dani, Fer, Gaby, Tere y Tomás. Con ellos compartí muy buena parte de estos últimos cinco años. Les agradezco su permanente disponibilidad y el excelente clima en la oficina todos los días. Por haberme apoyado y alentado en cada evento importante de estos años, y por las cálidas bienvenidas en cada regreso. También a quienes más de una vez generosamente renunciaron a horas de cálculos en el cluster para que pudiera atender urgencias. A los que forman parte del grupo de atómica y molecular, por los debates, críticas y sugerencias a nuestro trabajo, así como por las ayudas para introducirme en los códigos computacionales, especialmente a Carlos y Ale. A Leo y Marcos, por el excelente tiempo compartido dando clases. A cada uno, mi sentida gratitud por estos años compartidos.

A Clau y Lu, por el grato tiempo que vivimos durante la licenciatura y por el aliento permanente, particularmente en los primeros años del doctorado.

A Juan Melo y Rodolfo, por la disponibilidad de tiempo para discusiones y para dar una mano cuando hizo falta. En particular a Rodolfo, por haber acompañado la primer parte de este doctorado.

A Daniel, Eduardo y Ricardo, a Franco, Belén, Bernard, Héctor, Nika y Peter, Kristian y Mary. Por haberme abierto las puertas de sus casas con tanta calidez; por los momentos especiales que compartimos con ellos en cada viaje, de los que estoy profundamente agradecido. En especial agradezco a Héctor, por su amistad y cercanía en este tiempo.

A Salus y Miguel, por haber acompañado mis decisiones en los inicios de este doctorado. A Gabriel, por su confianza y sabios consejos. A Chosqui y Antonio, por su cercanía, particularmente en estos últimos años.

A Juan Marcelo, de modo muy especial, por estar presente como un hermano en estos años, bancando y alentando siempre; por darme el lujo de gozar de este tiempo de doctorado en la mejor de las claves, la de la amistad.

Quiero concluir agradeciendo de manera especial a mis papás, con quienes voy a estar en deuda toda la vida. Agradezco tantos gestos silenciosos que en estos cinco años me permitieron dedicar el tiempo que llevó este trabajo, y su escucha siempre atenta y receptiva. Sin ellos, no hubiera podido terminar esta Tesis con la gratitud con que hoy lo hago.

En lo que respecta a la Tesis, no puedo dejar de agradecer tantas charlas (las hubieron más y menos encendidas), comentarios, ideas, sugerencias, discusiones acaloradas y estimulantes con mi papá; su apertura, consejos, silencios prudentes, y sobre todo su dedicación fueron centrales en estos años. Agradezco por haber hecho lo posible, junto a Martín y Sergio, para garantizar la mejor formación que estuviera a su alcance. Y sobre todo en la etapa final, por tantas horas de trabajo duro dedicadas a la lectura atenta de esta Tesis, por los muy valiosos comentarios y sugerencias.

Quiero expresar mi grandísima gratitud a cada uno de mis hermanos: Fran, Emi, Gaby, Cielo, Juan y Espe, por haberme acompañado (con 6 tonos y colores distintos) estando cerca y bancándome cuando más lo necesitaba.

Me resta agradecer a los abuelos, aunque los últimos se han ido en el último año, por el cariño que me dieron siempre, y por enseñarme su sabiduría.

Agradezco a Dios por el fascinante camino que me invitó a seguir en estos últimos años.

---

# Resumen

Durante las últimas décadas se consideró como válida la *relación de Flygare*, que vincula las expresiones teóricas de dos parámetros espectroscópicos moleculares, deducida mediante un formalismo no relativista. Uno de ellos proviene de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), el apantallamiento magnético nuclear, mientras el otro se obtiene mediante técnicas de espectroscopía rotacional, y es la llamada *constante de acoplamiento espín nuclear-rotación molecular*. En esta Tesis se presenta un estudio teórico de la relación entre las formulaciones relativistas de ambas propiedades moleculares.

Se propone una expresión teórica para el tensor de acoplamiento espín nuclear-rotación molecular (SR) en el que por primera vez se considera la dinámica electrónica dentro del marco relativista de Dirac; la dinámica nuclear, por su parte, se estudia según la formulación de Schrödinger. Para ello, se considera el Hamiltoniano molecular de un rotor rígido en el sistema de laboratorio, y los efectos de la rotación molecular se introducen a partir de los términos de la descomposición de Born-Oppenheimer que acoplan las dinámicas electrónica y nuclear. Se analizan los efectos relativistas de retardo en las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón, que dan origen a las contribuciones de Breit.

La diferencia entre las expresiones teóricas de ambos parámetros, deducidas en un marco relativista, constituye una primera demostración formal de que la *relación de Flygare* pierde vigencia en este contexto. Utilizando un modelo perturbativo que permite describir efectos relativistas, denominado *respuesta lineal mediante la eliminación de pequeñas componentes* (LRESC), se estudia en detalle la extensión de la validez de la relación no relativista.

El modelo LRESC permite distinguir los efectos relativistas comunes a ambas propiedades espectroscópicas de aquellos que describen exclusivamente al apantallamiento magnético. Se muestra explícitamente que el tensor SR es menos afectado por efectos relativistas que el tensor de apantallamiento magnético nuclear.

---

Aún cuando en un contexto relativista la relación de Flygare pierde validez general, el análisis de las contribuciones relativistas de ambas propiedades a partir del modelo LRESC permite distinguir los mecanismos electrónicos involucrados en cada parámetro y establecer la razón por la cual existen casos particulares en que la relación sigue siendo válida.

Se presentan los primeros resultados de cálculos numéricos de las constantes SR relativista, según la formulación de 4-componentes [J. Chem. Phys. 136, 204119 (2012)]. Se toman los haluros de hidrógeno, HX ( $X=H, F, Cl, Br, I$ ), como sistemas de estudio. Una comparación entre la *mejor estimación* de cálculo y resultados experimentales muestra diferencias menores al 5 % en todos los casos.

Los cálculos se llevaron a cabo implementando en el código DIRAC la formulación desarrollada. Se obtuvieron resultados siguiendo el formalismo de respuesta lineal relativista, al nivel RPA de aproximación. Para los halógenos, se muestra que los efectos de correlación en el régimen no relativista son de magnitud similar y signo contrario a los efectos relativistas. Para el hidrógeno, la aproximación de respuesta lineal mediante la eliminación de pequeñas componentes pone de manifiesto que el efecto relativista está completamente determinado por el operador espín-órbita combinado con el operador de contacto de Fermi.

Se analizó, formal y numéricamente, la contribución de los efectos de las interacciones de Breit electrón-núcleo, que acoplan las dinámicas electrónica y nuclear, al tensor SR. Dado que esta es netamente relativista, resulta necesario establecer su importancia relativa. La expansión perturbativa de esta contribución, en función de  $1/c$ , indica que el orden de su primer término no nulo y el de las correcciones relativistas más importantes al tensor SR son equivalentes.

Por completitud, se considera también el efecto de la interacción interelectrónica de Breit, mostrando que en todas las moléculas de la serie estudiada aporta correcciones muy pequeñas a las constantes SR de ambos núcleos, H y X. Los resultados de este estudio sugieren fuertemente que, considerando la precisión experimental en el estudio teórico del tensor SR, se pueden despreciar los efectos de Breit electrón-núcleo y electrón-electrón.

El formalismo teórico desarrollado permite también postular una expresión original del tensor rotacional molecular relativista, válida para compuestos que contienen átomos pesados. En esta formulación, se consideran aquellos términos relevantes del

Hamiltoniano molecular, lineales y bilineales en el momento angular de rotación nuclear y en un campo magnético externo uniforme, para analizarlos en el marco de teoría de perturbaciones relativista de primero y segundo orden.

Se analizaron los efectos relativistas utilizando el modelo de respuesta lineal mediante la eliminación de pequeñas componentes. Se obtuvieron resultados cuantitativos del factor  $g$  para los sistemas modelo  $HX$  ( $X=F, Cl, Br, I, At$ ),  $XF$  ( $X=Cl, Br, I$ ), y  $YH^+$  ( $Y=Ne, Ar, Kr, Xe, Rn$ ), según los niveles de aproximación RPA y DFT. Los efectos relativistas son pequeños para esta propiedad molecular.

La relación entre las expresiones teóricas de los tensores rotacional molecular y de susceptibilidad magnética, formulada en un contexto no relativista, pierde validez en un marco relativista. Sin embargo, la aplicación a sistemas que contienen elementos de la quinta fila de la tabla periódica, como  $HI, IF$ , y  $XeH^+$ , muestra que la relación no relativista mantiene vigencia, con un 2% de error. Sólo para sistemas que contienen elementos de la sexta fila, como el  $HAt$  y el  $RnH^+$ , se encuentra una desviación significativa, de entre 6 y 7%, de esta relación.



---

# Índice general

Agradecimientos	IV
Resumen	VIII
<b>I Introducción</b>	<b>XV</b>
Introducción	XVI
<b>II Fundamentos teóricos</b>	<b>24</b>
<b>1. Elementos de química cuántica relativista</b>	<b>25</b>
1.1. Teoría relativista del electrón . . . . .	26
1.1.1. Ecuación de Dirac . . . . .	26
1.1.2. Átomo de hidrógeno . . . . .	29
1.1.3. Ecuación de Pauli . . . . .	31
1.2. Sistemas de muchos cuerpos . . . . .	32
1.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	32
1.2.2. Teoría de campos medios multielectrónica . . . . .	33
1.2.3. Dirac-Hartree-Fock . . . . .	34
1.2.4. Energía de correlación . . . . .	35
1.2.5. Teoría de funcionales de la densidad . . . . .	35
1.3. Cálculo de propiedades moleculares . . . . .	36
1.3.1. Teoría de respuesta lineal y propagadores de polarización . . . . .	36
1.3.2. Aproximación de primer orden o de fase aleatoria (RPA) . . . . .	37
1.3.3. Aproximación de segundo orden (SOPPA/SOPPA-CCSD) . . . . .	38
<b>2. Propiedades magnéticas moleculares</b>	<b>39</b>
2.1. Resonancia magnética nuclear . . . . .	40

2.1.1.	Experimento de RMN . . . . .	40
2.1.2.	Condición de resonancia . . . . .	40
2.1.3.	Corrimiento químico . . . . .	43
2.2.	Apantallamiento magnético nuclear . . . . .	45
2.2.1.	Formalismo no relativista . . . . .	45
2.2.2.	Formalismo relativista . . . . .	48
2.3.	Espectroscopía rotacional . . . . .	50
2.4.	Acoplamiento espín-rotación. Expresión no relativista . . . . .	52
2.5.	Correcciones relativistas de propiedades moleculares: modelo LRESC . . . . .	54
2.5.1.	Expansión del término $E^{(e-e)}$ . . . . .	56
2.5.2.	Expansión del término $E^{(e-p)}$ . . . . .	59
2.5.3.	El apantallamiento magnético nuclear en el modelo LRESC . . . . .	60
<b>III Desarrollo</b>		<b>62</b>
<b>3. Hamiltoniano molecular</b>		<b>63</b>
3.1.	Acoplamiento de los estados electrónicos a la rotación molecular . . . . .	65
3.1.1.	Contribución de las interacciones de Breit . . . . .	68
3.2.	Interacciones electromagnéticas . . . . .	69
<b>4. Tensor de espín-rotación</b>		<b>75</b>
4.1.	Hamiltoniano de interacción espín-rotación . . . . .	76
4.2.	El acoplamiento espín-rotación en el modelo LRESC . . . . .	83
4.2.1.	Contribuciones a $M^{elec(e-e)}$ . . . . .	83
4.2.2.	Contribuciones a $M^{elec(e-p)}$ . . . . .	88
4.3.	Relación entre apantallamiento magnético nuclear y acoplamiento espín-rotación . . . . .	90
4.4.	Aplicaciones a moléculas simples . . . . .	95
4.4.1.	Detalles computacionales . . . . .	96
4.4.2.	Cálculos relativistas a nivel RPA . . . . .	97
4.4.3.	Contribuciones originadas en las interacciones de Breit . . . . .	100
4.4.4.	Correlación electrónica y efectos relativistas . . . . .	103
4.4.5.	Correcciones relativistas y validez de la relación de Flygare . . . . .	109
<b>5. Tensor rotacional molecular</b>		<b>112</b>
5.1.	Contribución del factor rotacional molecular al Hamiltoniano . . . . .	113
5.2.	Susceptibilidad magnética . . . . .	115

5.3. Tensor rotacional $g$ según el modelo LRESC . . . . .	116
5.3.1. Contribuciones a $g^{elec(e-e)}$ . . . . .	116
5.3.2. Contribuciones a $g^{elec(e-p)}$ . . . . .	119
5.4. La magnetizabilidad según el modelo LRESC . . . . .	120
5.5. Relación entre el factor rotacional y la susceptibilidad magnética . . .	122
5.6. Aplicaciones a moléculas simples . . . . .	123
5.6.1. Detalles computacionales . . . . .	123
5.6.2. Cálculos completamente relativistas . . . . .	125
5.6.3. Efectos relativistas dentro del modelo LRESC . . . . .	128
5.6.4. Efectos relativistas: potencias de $1/c^2$ . . . . .	129
5.6.5. Validez de la relación entre el factor $g$ y la susceptibilidad magnética en un contexto relativista . . . . .	133
<b>IV Conclusiones</b>	<b>138</b>
<b>6. Conclusiones finales y perspectivas</b>	<b>139</b>
<b>Referencias</b>	<b>143</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>156</b>
<b>A. Modelo LRESC aplicado a interacciones magnéticas</b>	<b>157</b>

PARTE I:

INTRODUCCIÓN

---

# Introducción

Una gran variedad de estudios realizados en las últimas décadas dejaron en evidencia la necesidad de incorporar efectos relativistas a la descripción de propiedades moleculares. Es ampliamente reconocido que en sistemas moleculares que contienen elementos de la cuarta fila de la tabla periódica estos efectos son ya relevantes.

Entre las propiedades más estudiadas se encuentra el apantallamiento magnético nuclear, un parámetro estrechamente vinculado al corrimiento químico que se mide utilizando técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

El apantallamiento magnético nuclear *absoluto* no se puede determinar experimentalmente. Para evaluar la validez de modelos teóricos que describen formalmente esta propiedad, en 1950 Ramsey postuló una interesante relación que lo vincula con una propiedad que sí se puede medir: la constante de acoplamiento espín nuclear-rotación molecular [1–4], que se obtiene a partir de espectros rotacionales de alta resolución.

Sin embargo, estudios recientes sugirieron que, en presencia de elementos pesados, la dinámica relativista aplicada al estudio de la distribución electrónica rompería la equivalencia no relativista entre el apantallamiento magnético nuclear y la constante de espín-rotación [5–7]. Desde entonces, resulta del máximo interés determinar si en este contexto es posible encontrar una nueva relación que las vincule. Para ello, se debería abordar un problema que hasta el comienzo de la investigación que dio origen a esta Tesis no había sido resuelto: la formulación relativista de la constante de acoplamiento espín-rotación.

El aporte más relevante de esta Tesis consiste precisamente en la propuesta de una expresión teórica del tensor de espín-rotación válida en un régimen relativista. A partir de este desarrollo, se pudo analizar la relación de este parámetro con el tensor de apantallamiento magnético nuclear, distinguiendo los mecanismos relativistas comunes a ambos parámetros de aquellos que los diferencian [8].

Resulta, pues, conveniente describir con mayor detalle el contexto en el cual se enmarcan los aportes de esta Tesis.

---

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta poderosa que se utiliza para determinar estructuras moleculares a partir del estudio de sus propiedades magnéticas. El apantallamiento magnético nuclear es una de las propiedades más importantes; como su nombre lo indica, describe el apantallamiento magnético, originado en corrientes electrónicas inducidas, a un momento magnético nuclear que interactúa con un campo magnético externo uniforme.

Desde un punto de vista teórico, el estudio de los parámetros espectrales de la RMN resulta de interés por su sensibilidad a efectos electrónicos como los de correlación y entorno químico. En efecto, el apantallamiento magnético nuclear es una propiedad muy sensible a las características de la distribución electrónica en los entornos nucleares. La obtención de resultados precisos requiere el uso de exigentes modelos y aproximaciones teóricas en el contexto de la química cuántica teórica [9].

En particular, es ampliamente reconocida la necesidad de incorporar efectos relativistas en la solución de problemas de estructura electrónica cuando se estudian sistemas moleculares que contienen elementos pesados. De hecho, estos efectos cobran especial relevancia cuando se pretende describir en forma teórica propiedades, como las de RMN, que involucran a los electrones internos de dichos átomos. En la última década se desarrollaron importantes herramientas de cálculo que permitieron analizar algunas de estas propiedades, como los tensores de apantallamiento magnético nuclear y acoplamiento espín-espín, en un contexto relativista [9–11].

En la espectroscopía de RMN, si bien el parámetro que se estudia en forma teórica es la constante de apantallamiento magnético nuclear absoluta, las mediciones experimentales determinan su diferencia con respecto al que posee el mismo núcleo en un compuesto de referencia; es decir, la constante relativa o corrimiento químico. El apantallamiento magnético nuclear absoluto no se puede obtener a partir de un espectro de RMN, debido a que la línea de resonancia observada corresponde a transiciones de estados de espín nuclear en el campo magnético efectivo producido por el espectrómetro y los electrones del entorno. Establecer una escala absoluta de apantallamiento magnético nuclear requeriría realizar el mismo experimento para núcleos sin electrones, lo que resulta imposible [12].

En los orígenes de la espectroscopía de RMN se propuso una escala absoluta para este parámetro. Se identificó que la componente paramagnética del tensor de apantallamiento magnético (cuando el origen de gauge se ubica en el centro de masa molecular) y la componente electrónica de la constante de acoplamiento espín nuclear-rotación molecular, que se obtiene en forma independiente a partir de espectros rotacionales, poseen la misma expresión teórica [1–4].

La constante de acoplamiento espín-rotación es un parámetro espectral de interés

para el análisis de estructuras moleculares; describe la interacción entre el momento magnético de un dado espín nuclear y el momento magnético asociado a la rotación de un sistema molecular [13]. Desde su formulación teórica original en 1954 [14] hasta la actualidad se observó un notable avance en la determinación de esta propiedad en el marco de la química cuántica no relativista [15–23].

Combinando el valor de la componente paramagnética del apantallamiento magnético, deducido de los espectros rotacionales de alta resolución obtenidos mediante experimentos de espectroscopía de microondas, con el valor teórico del término diamagnético (mucho más simple de calcular, y estable) en un sistema molecular de referencia, se puede establecer una escala absoluta para el apantallamiento magnético nuclear.

Una breve reseña histórica de los desarrollos de formalismos teóricos en el campo de la espectroscopía de RMN y rotacional permite dimensionar los aportes de este trabajo de investigación. Entre los antecedentes más lejanos en el tiempo que abordan la cuestión del efecto electrónico sobre el acoplamiento entre la rotación molecular y un dado espín nuclear, se puede mencionar el estudio planteado por Hebb en 1936, en el cual desarrolló expresiones que permiten describir el acoplamiento entre la rotación molecular y los espines electrónicos, además de la interacción entre el momento magnético debido a la rotación molecular y su espín [24].

Después de más de una década, en el año 1948, Wick propuso una expresión formal para describir el *campo magnético originado por la rotación molecular*. Sugirió que el mismo se puede acoplar a los momentos magnéticos de los espines nucleares [25]. Sólo dos años más tarde, Norman Ramsey logró plantear una expresión teórica para describir el apantallamiento magnético nuclear, haciendo una analogía entre la componente paramagnética de esta propiedad y las interacciones magnéticas entre espín nuclear y rotación molecular (sin plantear un Hamiltoniano efectivo que describa este acoplamiento), válido para moléculas lineales, y aplicando su estudio a la molécula de hidrógeno,  $H_2$  [1].

John H. Van Vleck, en 1951, desarrolló un Hamiltoniano efectivo para describir las interacciones magnéticas entre espines (electrónicos y nucleares) con momentos angulares orbitales de núcleos y electrones [26]<sup>1</sup>.

Tres años más tarde, Gunther-Mohr, Townes y Van Vleck desarrollaron explícitamente un Hamiltoniano que retiene los términos que afectan a los estados rotacionales de una molécula y encontraron el Hamiltoniano de acoplamiento entre un

---

<sup>1</sup>Un estudio profundo amerita tener presente la ec. (37) de su artículo, junto con pie de página 35, y con la aclaración de la Ref. [14].

---

espín nuclear y el momento magnético debido a la rotación molecular [14]. Propusieron la primera expresión formal del tensor de acoplamiento espín nuclear-rotación molecular.

Sólo diez años más tarde, en 1964, Willis H. Flygare extendió la relación entre el apantallamiento magnético nuclear y la constante de espín-rotación, propuesta originalmente por Ramsey, a cualquier tipo de molécula. A partir de sus investigaciones, postuló que la constante de acoplamiento espín-rotación consta de dos términos. El primero de ellos dependiente sólo de las posiciones nucleares (en sus propias palabras, *independent of the electronic wavefunction depending only on the nuclear positions*) y el segundo, de segundo orden en teoría de perturbaciones, dependiente de las funciones de onda electrónicas tanto del estado fundamental como de los estados excitados. Este segundo término está estrechamente vinculado con la contribución paramagnética al apantallamiento magnético de RMN [2].

Desde entonces y hasta la actualidad no se había logrado abordar exitosamente este tema desde una perspectiva teórica, con vistas a incluir efectos debidos a la relatividad. Algunos estudios sugirieron en el pasado que la “relación de Flygare” podría perder vigencia en un contexto relativista.

Visscher y colaboradores notaron que la relación no relativista que vincula el apantallamiento magnético con el acoplamiento espín-rotación no se puede utilizar para determinar la *anisotropía del tensor de apantallamiento magnético* en un contexto relativista, basando su argumento en que, en moléculas lineales, la componente paralela de dicho tensor (a diferencia de lo que ocurre en un marco no relativista) no es nula [5]. Unos años más tarde, Forgeron y colaboradores publicaron un estudio en el que analizaron los efectos relativistas en el apantallamiento magnético de los núcleos de Xe y F en difluoruro de xenon ( $\text{Xe}_2\text{F}$ ); compararon sus resultados con los obtenidos a partir de la relación no relativista de Flygare, que consideraron válida. Abrieron un cuestionamiento sobre si los efectos relativistas tienen relevancia tanto en la constante de espín-rotación como en la validez de la relación de Flygare [6]. Más recientemente, Gómez y colaboradores probaron que existe una importante diferencia, de alrededor de 35% para I en IF, entre el valor de apantallamiento magnético nuclear calculado siguiendo su expresión relativista con espinores de 4 componentes, y el que se obtiene a partir de la relación no relativista de Flygare [7]. Estos antecedentes indican la importancia de incluir efectos relativistas en la formulación teórica de la constante de espín-rotación.

La relación teórica que vincula el tensor de apantallamiento magnético nuclear con el de acoplamiento espín-rotación se basa en el teorema de Larmor que, en la

dinámica no relativista, demuestra la equivalencia formal entre el Hamiltoniano de una partícula en un campo magnético uniforme (hasta primer orden en la intensidad del campo) y el de una partícula en el entorno de un sistema rotando uniformemente [27].

Sin embargo, la dinámica relativista aplicada al estudio de la distribución electrónica rompe la equivalencia no relativista, como fue sugerido en algunos trabajos recientes [5–7]. Resulta, pues, del máximo interés determinar si en este contexto es posible encontrar una relación teórica que vincule ambas propiedades.

El resultado más relevante de esta Tesis consiste en la formulación de un modelo que permite obtener la expresión teórica del tensor de espín-rotación en un régimen relativista. Se analiza también su relación con el tensor de apantallamiento magnético nuclear. La teoría que se presenta en esta Tesis se basa en correcciones de primer orden a la aproximación de Born-Oppenheimer [8]. Se comparan los resultados con aproximaciones disponibles en la bibliografía [28, 29].

Otro resultado significativo es la expansión perturbativa de la expresión relativista de la constante de acoplamiento espín-rotación, utilizando el modelo de respuesta lineal con eliminación de pequeñas componentes (LRESC, por sus siglas en inglés) [30]. Esta permite realizar un análisis detallado de los mecanismos electrónicos involucrados en esta propiedad y su relación con el tensor de apantallamiento magnético nuclear.

Utilizando la expresión formal relativista del tensor de espín-rotación, se obtuvieron los primeros resultados de cálculos de 4 componentes, según la metodología de Dirac [31]. Se seleccionaron los haluros de hidrógeno HX (X=H, F, Cl, Br, I) para analizar los efectos relativistas a medida que el número atómico del halógeno se incrementa. Se implementaron las expresiones obtenidas en el código DIRAC [32], y se realizaron cálculos a nivel de aproximación de fase aleatoria (RPA) [5, 33]. Para evaluar la relevancia de los efectos relativistas se obtuvieron resultados no relativistas, utilizando el código DALTON [34, 35]. El análisis comparativo de resultados experimentales disponibles en la bibliografía [13, 36–40] requirió un estudio adicional de los efectos de correlación electrónica.

Mediante el uso del modelo LRESC se pudo determinar que las correcciones relativistas tipo espín-órbita (SO) son comunes a las constantes de espín-rotación y de apantallamiento magnético nuclear. Entre ellas, las que involucran al operador espín electrónico total en esta última propiedad duplican las contribuciones homónimas de la primera. Por otro lado, este modelo pone de manifiesto que existen operadores que describen sólo esta última propiedad y no aparecen en las expresiones de las

constantes de espín-rotación.

Entre los efectos relativistas que contribuyen a las constantes de espín-rotación y apantallamiento magnético de núcleos livianos cercanos a elementos pesados, los efectos SO son dominantes [8, 41–43]. Como son comunes a ambas propiedades, es esperable que las contribuciones relativistas sean equivalentes siempre que los efectos SO vinculados a los operadores de espín electrónico total sean despreciables. En estos casos, la relación no relativista mantiene su validez. Para los elementos pesados, los mecanismos relativistas que afectan al apantallamiento magnético son muy importantes respecto de los que contribuyen a la constante de espín-rotación.

La expresión relativista de la constante de espín-rotación propuesta en esta Tesis también fue implementada por otros grupos de investigación en sus propios códigos computacionales. E. Malkin, S. Komorovsky y otros miembros del grupo del Prof. K. Ruud, obtuvieron resultados de cálculos utilizando teoría de funcionales de densidad (DFT) [44, 45], según la implementación que desarrollaron en el código ReSpect [46]. En particular, estudiaron escalas del apantallamiento magnético absoluto de diferentes compuestos [47–53].

Xiao y colaboradores desarrollaron posteriormente un formalismo basado en el estudio de un Hamiltoniano molecular relativista fijo a la molécula [54–56]. Se confirmaron las expresiones obtenidas en esta Tesis. Las implementaciones de este formalismo en el código computacional BDF (Beijing density functional) [57, 58] dio lugar a cálculos utilizando aproximaciones de DFT [59], que coinciden con los primeros resultados relativistas de constantes de espín-rotación, publicados en la Ref. [31].

La consistencia del formalismo propuesto en esta Tesis exige considerar el efecto de las interacciones entre electrones y núcleos en movimiento relativo. Este da lugar a una contribución completamente relativista al tensor de acoplamiento espín-rotación. Tomando en cuenta que las velocidades nucleares son mucho menores que las electrónicas, este tipo de efectos no se consideraron en los primeros estudios relativistas de este parámetro [8, 31].

Conviene aquí hacer una breve mención de los primeros estudios de las interacciones de retardo en las interacciones entre electrones y núcleos, que datan de los años '40. En 1947, Breit y Meyerott, consideraron la interacción de un protón con un electrón, ambos en movimiento, utilizando el Hamiltoniano de Dirac. Propusieron incluir a la interacción de Breit los momentos magnéticos intrínsecos de las partículas<sup>2</sup>. Cinco años más tarde, en 1953, Chraplyvy analizó la expresión de

---

<sup>2</sup>Ver ec. (7.3) de la Ref. [60].

las interacciones de Breit y la comparó con la aproximación hecha por el mismo Breit. Obtuvo un Hamiltoniano de interacción con factores como  $\sigma_1 \cdot \left( \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}_2}{r^3} \right)$  [61]. En 1955 Barker expandió las correcciones al Hamiltoniano debidas a efectos de interacciones de Breit en función de la constante de estructura fina ( $\alpha$ ), incluyendo momentos magnéticos intrínsecos<sup>3</sup>. Este desarrollo permitió explicar el origen relativista de las interacciones magnéticas entre partículas cargadas y con espín no nulo, con movimiento relativo entre ellas [62].

Los efectos vinculados a la electrodinámica cuántica (QED), aplicados a propiedades magnéticas, han sido analizados en la literatura reciente [63], quedando en evidencia la importancia de incluirlos en una descripción teórica de alta precisión. Entre ellos, se pueden mencionar las interacciones interelectrónicas de Breit.

Las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón de Breit contribuyen al tensor de espín-rotación con correcciones de orden  $1/c^2$  en el desarrollo perturbativo de la propiedad. Las correcciones relativistas de la constante SR de menor orden, son también de orden  $1/c^2$ . Por lo tanto, es necesario ofrecer conclusiones definitivas sobre su importancia en el análisis de esta propiedad en el contexto del formalismo teórico desarrollado.

Se realizó un estudio de las contribuciones de Breit al tensor de acoplamiento espín-rotación sobre la serie de haluros de hidrógeno, HX, tanto para el núcleo liviano (H) como para el pesado (X). De este modo, se estableció claramente la importancia relativa de estos efectos [64].

Se sabe que la rotación de una molécula induce un momento magnético que, en presencia de un campo magnético externo, da origen al efecto Zeeman rotacional. Los desdoblamientos de los niveles de energía rotacional se pueden describir por medio del tensor rotacional  $g$  [15].

El formalismo desarrollado en esta Tesis permite acoplar correctamente las dinámicas electrónica (en un marco relativista) y nuclear. Esto posibilita la extensión del estudio del acoplamiento espín-rotación al análisis del tensor de rotación molecular  $g$ . Aún cuando existen expresiones formales de esta propiedad formuladas en el pasado [65], resulta interesante poner el asunto en discusión en el contexto de esta Tesis. Este análisis es otro de sus resultados más importantes [66].

Tal como existe una vinculación entre los formalismos no relativistas de los tensores de espín-rotación y apantallamiento magnético nuclear, el tensor  $g$  posee una expresión equivalente a la de la componente paramagnética de la susceptibilidad

<sup>3</sup>Para mayores detalles puede consultarse la ec. (16a) de la Ref. [62].

magnética molecular  $\chi$  [4]. Esta última propiedad fue extensamente analizada en el pasado en un contexto relativista [5, 65, 67]. En esta Tesis se presentan cálculos con funciones de onda de 4 componentes de este parámetro molecular y se los compara con los valores del tensor  $g$ .

A diferencia de lo que ocurre con la susceptibilidad magnética, el tensor  $g$  se puede determinar experimentalmente con un alto grado de precisión mediante técnicas de espectroscopía de microondas [4].

Para analizar en profundidad la relación entre ambas propiedades en un contexto relativista, se utiliza el modelo LRESC. Esto permite distinguir las contribuciones relativistas individuales de menor orden en cada una. Se encontraron importantes diferencias con respecto a los estudios de apantallamiento magnético y acoplamiento espín-rotación.

Mediante la implementación (en el código DIRAC) de las expresiones teóricas desarrolladas en esta Tesis, se obtuvieron resultados de cálculos para los sistemas HX ( $X = \text{H, F, Cl, Br, I, At}$ ), XF ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) y  $\text{YH}^+$  ( $Y = \text{Ne, Ar, Kr, Xe, Rn}$ ). Los cálculos de respuestas lineales se realizaron utilizando niveles de aproximación RPA y DFT, en particular con las funcionales LDA [68] y PBE0 [69], para estimar la importancia de los efectos de correlación, y compararlos con resultados experimentales disponibles en la bibliografía [36, 70–73].

Los efectos relativistas encontrados son de menor importancia que en los estudios de acoplamiento espín-rotación y apantallamiento magnético nuclear.

PARTE II:

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

# Capítulo 1

## Elementos de química cuántica relativista

Durante las últimas décadas del siglo XX y los primeros años del XXI, se ha demostrado que la descripción relativista de la dinámica electrónica es de fundamental importancia en el análisis de propiedades moleculares en sistemas que contienen elementos de la cuarta fila de la tabla periódica, en adelante. Siendo que en esta Tesis se abordan sistemas que se ajustan a esta descripción, se vuelve necesario introducir nociones de mecánica cuántica relativista.

En este Capítulo se deduce la ecuación de Dirac y se la aplica al estudio del átomo de hidrógeno. Posteriormente, se dedica una Sección a la demostración de la coincidencia del límite no relativista de la ecuación de Dirac con la ecuación de Pauli. Para concluir este estudio general, se presenta una introducción al análisis de sistemas multielectrónicos, mediante diferentes métodos (Dirac-Hartree-Fock y teoría de funcionales de densidad).

Estos elementos permitirán presentar, en capítulos posteriores, las conocidas expresiones relativistas de propiedades magnéticas moleculares, como el apantallamiento magnético nuclear de RMN y la susceptibilidad magnética, e introducir el formalismo teórico de dos propiedades rotacionales: la constante de acoplamiento espín nuclear-rotación molecular, y el factor rotacional molecular  $g$ .

Por último, dado que la aproximación de Born-Oppenheimer constituye el eje de esta Tesis, se aborda su desarrollo en términos generales. Profundizando en su desarrollo, se introducirá en el Capítulo 3 una propuesta para describir el acoplamiento entre estados electrónicos y la rotación de un sistema molecular.

## 1.1. Teoría relativista del electrón

### 1.1.1. Ecuación de Dirac

El estudio de sistemas moleculares que contienen átomos *pesados* debe abordarse necesariamente desde una perspectiva que describa el tratamiento de los electrones en un contexto relativista. Ello exige introducir brevemente elementos de mecánica cuántica relativista, que sientan las bases para tratar formalismos teóricos de propiedades moleculares.

La ecuación de Schrödinger que describe la dinámica electrónica en un campo central  $V(r)$ ,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right] \psi(\mathbf{x}, t), \quad (1.1)$$

corresponde a la relación de energía no relativista

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r), \quad (1.2)$$

donde  $E = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$  y  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  son los operadores de energía y momento lineal, respectivamente.

Para hallar una ecuación de onda covariante relativista de la forma de la ecuación de Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi, \quad (1.3)$$

es natural intentar construir un Hamiltoniano lineal en las derivadas espaciales, puesto que esta ecuación es lineal en la derivada temporal. Esta condición garantizaría la igualdad en el tratamiento de coordenadas espaciales y temporales, principio básico de la relatividad especial. Entonces, para una partícula libre, la ecuación propuesta por Dirac tiene la forma

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[ \frac{\hbar c}{i} \left( \alpha_1 \frac{\partial}{\partial x^1} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial x^2} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial x^3} \right) + \beta m_0 c^2 \right] \psi. \quad (1.4)$$

La solución de esta ecuación debe corresponder a una partícula con densidad de probabilidad definida positiva [74].

Los coeficientes  $\alpha_i$  no pueden ser simplemente números, ya que en dicho caso la ecuación precedente no sería invariante con respecto a rotaciones espaciales simples.

Esto implica que los coeficientes  $\alpha_i$  serán matrices, y  $\psi$ , el vector columna:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{x}, t) \\ \psi_2(\mathbf{x}, t) \\ \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix}, \quad (1.5)$$

a partir del cual se puede construir inmediatamente una densidad definida positiva, de la forma

$$\rho(x) = \psi^\dagger \psi = \begin{pmatrix} \psi_1^*(\mathbf{x}, t) & \psi_2^*(\mathbf{x}, t) & \dots & \psi_N^*(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{x}, t) \\ \psi_2(\mathbf{x}, t) \\ \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N \psi_i^* \psi_i. \quad (1.6)$$

Es claro que la función de onda  $\psi$  en la ec. (1.5) es un vector columna análogo a la función de onda de espín de la ecuación de Pauli. Por lo tanto, se la denomina espinor. Los coeficientes  $\alpha_i$  y  $\beta$  son matrices cuadradas de dimensión  $N \times N$ . De este modo, la ec. (1.4) representa un sistema de  $N$  ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas para las componentes del espinor  $\psi_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ . Esto se indica en la notación reescribiendo la ec. (1.4) en la forma

$$i\hbar \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial t} = \frac{\hbar c}{i} \sum_{\tau=1}^N \left( \alpha_1 \frac{\partial}{\partial x^1} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial x^2} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial x^3} \right)_{\sigma\tau} \psi_\tau + m_0 c^2 \sum_{\tau=1}^N \beta_{\sigma\tau} \psi_\tau. \quad (1.7)$$

Resta verificar que la relación relativista *energía-momento* para una partícula libre,

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4, \quad (1.8)$$

se satisface correctamente. Para ello, cada componente  $\psi_\sigma$  del espinor  $\psi$  debe ser solución de la ecuación de Klein-Gordon [75],

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi_\sigma}{\partial t^2} = (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4) \psi_\sigma. \quad (1.9)$$

Reemplazando la ec. (1.4), por su equivalente para operadores de orden 2, se tiene

que

$$\begin{aligned}
 -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} &= -\hbar^2 c^2 \sum_{i,j=1}^3 \frac{\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^i \partial x^j} \\
 &+ \frac{\hbar m c^3}{i} \sum_{i=1}^3 (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i) \frac{\partial \psi}{\partial x^i} + \beta^2 m^2 c^4 \psi.
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

La comparación entre las ecs. (1.9) y (1.10) demuestra que las matrices  $\alpha_i$  y  $\beta$  deben satisfacer las condiciones:

$$\begin{aligned}
 \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i &= 2\delta_{ij} I, \\
 \alpha_i \beta + \beta \alpha_i &= 0, \\
 \alpha_i^2 = \beta^2 &= I.
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

Estas relaciones de anticonmutación definen un álgebra para las matrices  $\alpha_i$  y  $\beta$ . Además se debe satisfacer la condición de hermiticidad del Hamiltoniano de la ec. (1.4); entonces,

$$\alpha_i^\dagger = \alpha_i \quad , \quad \beta^\dagger = \beta. \tag{1.12}$$

Esto implica que los autovalores de estas matrices son reales. Dado que, de acuerdo a la ec. (1.11),  $\alpha_i^2 = 1$  y  $\beta^2 = 1$ , los autovalores pueden asumir sólo los valores  $\pm 1$ .

A partir de las ecs. (1.11), y considerando las propiedades de la traza de un producto de matrices, se pueden deducir las relaciones

$$\alpha_i = -\beta \alpha_i \beta, \tag{1.13}$$

$$\text{Tr}(\alpha_i) = \text{Tr}(\beta^2 \alpha_i) = \text{Tr}(\beta \alpha_i \beta) = -\text{Tr}(\alpha_i) \quad \Rightarrow \quad \text{Tr}(\alpha_i) = 0. \tag{1.14}$$

Como los autovalores de  $\alpha_i$  y  $\beta$  son iguales a  $\pm 1$ , cada matriz  $\alpha_i$  y  $\beta$  debe tener tantos autovalores positivos como negativos, y por lo tanto, dimensión par. La menor dimensión par posible,  $N = 2$ , no puede ser la correcta, dado que existen sólo tres matrices que anticonmutan, las matrices de Pauli  $\sigma_i$ . Entonces, la menor dimensión para la cual los requerimientos de la ec. (1.11) se satisfacen es  $N = 4$ . Es posible representar las matrices de Dirac como

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_i \\ \sigma_i & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad , \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix}, \tag{1.15}$$

donde las matrices de Pauli,  $\sigma_i$ , y la matriz unidad,  $\mathbf{I}$ , son de dimensión  $2 \times 2$ .

Bajo estas condiciones, la ecuación de Dirac para una partícula en un campo definido por el potencial  $V$  puede expresarse como [76]

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m_0 c^2) \psi = (E - V)\psi. \quad (1.16)$$

### 1.1.2. Átomo de hidrógeno

El estudio de sistemas ligados resulta crucial para resolver problemas multi-electrónicos. El caso más simple es el del átomo de hidrógeno, que consiste en un único electrón en el campo de un núcleo. La solución de este problema permite abordar sistemas atómicos multielectrónicos y moleculares.

El formalismo desarrollado permite estudiar los estados estacionarios de un átomo hidrogenoide; sin embargo, es necesario realizar algunas aproximaciones. Se considerará un modelo de carga nuclear puntual (aún si en el desarrollo posterior de esta Tesis se tomará un modelo de distribución finita de carga nuclear). Los acoplamientos hiperfinos entre espines electrónicos y nucleares no se tendrán en cuenta, y se despreciarán efectos de movimiento nuclear. Se tomarán en cuenta sólo las interacciones electromagnéticas instantáneas entre electrones y núcleos, dejando de lado efectos de retardo, que serán incluidos en Capítulos posteriores.

En esta Sección se presentarán exclusivamente las soluciones del problema, dado el extenso tratamiento del tema en la literatura [75–78].

En forma matricial, la ecuación de Dirac de un electrón en un potencial central nuclear  $V(r) = Z/r$  tomará la forma

$$\begin{pmatrix} m_0 c^2 & 0 & c\sigma_z p_z & c\sigma_x p_x - i c\sigma_y p_y \\ 0 & m_0 c^2 & c\sigma_x p_x + i c\sigma_y p_y & -c\sigma_z p_z \\ c\sigma_z p_z & c\sigma_x p_x - i c\sigma_y p_y & -m_0 c^2 & 0 \\ c\sigma_x p_x + i c\sigma_y p_y & -c\sigma_z p_z & 0 & -m_0 c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^1(x) \\ \psi^2(x) \\ \psi^3(x) \\ \psi^4(x) \end{pmatrix} = \left( E - \frac{Z}{r} \right) \begin{pmatrix} \psi^1(x) \\ \psi^2(x) \\ \psi^3(x) \\ \psi^4(x) \end{pmatrix}. \quad (1.17)$$

Dado que este Hamiltoniano conmuta con el operador momento angular total

relativista (de dimensión  $4 \times 4$ )

$$\mathbf{J}_e = \mathbf{L}_e + \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\Sigma} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}_e^{(2)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{L}_e^{(2)} \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}, \quad (1.18)$$

los operadores  $H$ ,  $J^2$  y  $J_z$  poseen un conjunto de autoestados comunes. Es decir, sólo el momento angular total  $j$  es un *buen número cuántico* para la ecuación de Dirac.

Al resolver el sistema de ecuaciones acopladas, se obtienen los estados de energía de un átomo hidrogenoide en función de los números cuánticos  $n$  y  $j$  [76]:

$$E_{n,j} = m_0 c^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z\alpha}{n - (j + \frac{1}{2}) + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - (Z\alpha)^2}} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (1.19)$$

donde se introdujo la constante de estructura fina  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ .

Claramente, la solución del sistema de ecuaciones dará lugar a las expresiones analíticas de las funciones de onda, tanto del estado fundamental (pueden hallarse, por ejemplo, en la Ref. [78]) como de estados excitados.

Las energías de los estados electrónicos ligados del átomo de hidrógeno dependen del número cuántico  $j$ , y por lo tanto las interacciones tipo espín-órbita distinguen los estados con  $l > 0$  (estados  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$ , ...) en estados  $j+1/2$  y  $j-1/2$ , degenerados  $2j+1$  veces. En la descripción de Schrödinger existe una degeneración de  $n$  estados con igual número cuántico  $l$ , que se romperá al describir el sistema utilizando la ecuación de Dirac.

Un último aspecto central a resaltar tiene que ver con los signos de las energías que son soluciones de la ecuación de Dirac. Las soluciones de las ecs. (1.16) y (1.17) contienen dos espectros diferenciados de energías, uno positivo y el otro negativo. Cuando se consideran los primeros, las autofunciones correspondientes de la ecuación de Dirac son tales que  $\psi^1(x)$  y  $\psi^2(x)$  son mucho mayores que  $\psi^3(x)$  y  $\psi^4(x)$ . Esto implica que se pueden reescribir las funciones de onda como

$$\begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \\ \psi^3 \\ \psi^4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}, \quad (1.20)$$

donde  $\psi^L$  y  $\psi^S$  representan las componentes grande y pequeña ( $L$ , del inglés *large*,

y  $S$ , de *small*) de la función de onda electrónica, respectivamente.

En caso de considerar autoestados de energía negativa, la solución se invierte de tal modo que las componentes grandes serán las inferiores, y las pequeñas, las superiores.

### 1.1.3. Ecuación de Pauli

Expresando la ecuación de Dirac en términos de las componentes  $\psi^L$  y  $\psi^S$ , y desplazando arbitrariamente el nivel cero de energía, se obtiene la expresión

$$\begin{pmatrix} \mathbf{0} & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2m_0c^2\mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = (E - V) \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

El límite no relativista de la ecuación de Dirac se obtiene desarrollando la ec. (1.21) componente a componente. Se puede demostrar (ver, por ej., Ref. [75]) que la relación entre las componentes  $\psi^S$  y  $\psi^L$  de la función de onda satisface la expresión

$$c\psi^S = \frac{1}{\left(1 - \frac{V-E}{2m_0c^2}\right)} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2m_0} \psi^L. \quad (1.22)$$

Si el cociente  $\frac{V-E}{2m_0c^2}$  es mucho menor que la unidad, la expresión anterior se puede expandir en serie como

$$c\psi^S \cong \frac{1}{2m_0} \left[1 + \frac{V-E}{2m_0c^2}\right] \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \psi^L, \quad (1.23)$$

y, a orden cero, se obtendría la relación

$$c\psi^S = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2m_0} \psi^L. \quad (1.24)$$

A partir de esta ecuación se puede concluir que, en el límite no relativista,  $\psi^S$  es de orden  $\frac{v}{c}$  menor que  $\psi^L$ . Por esta razón se denomina *componente grande* a  $\psi^L$ , mientras que  $\psi^S$  es la *componente pequeña* del espinor. En el límite no relativista se obtiene la ecuación de Pauli, tal como se deriva de la mecánica cuántica no relativista.

De la ec. (1.21) surge que  $c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \psi^S = (E - V) \psi^L$ . Utilizando la relación entre componentes grandes y pequeñas de la ec. (1.24), se recupera una ecuación escrita

sólo con la componente grande,

$$\begin{aligned} c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2m_0 c} \right) \psi^L &= (E - V) \psi^L \\ \left( \frac{p^2}{2m_0} + V \right) \psi^L &= E \psi^L, \end{aligned} \quad (1.25)$$

que no es más que la ecuación de Pauli.

## 1.2. Sistemas de muchos cuerpos

### 1.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer propone una solución de un sistema molecular, tomando como fundamento que la masa electrónica es mucho menor que la nuclear. El trabajo consiste en separar la energía cinética nuclear y la energía potencial debida a la interacción entre núcleos, de los términos electrónicos en el Hamiltoniano molecular

$$(T_N + T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}) \Psi(x, X) = E \Psi(x, X), \quad (1.26)$$

donde  $\Psi(x, X)$  representa la función de onda molecular, indicando  $x$  las variables electrónicas (coordenadas espaciales y estados de espín), y  $X$  las nucleares. Los primeros dos términos de la ec. (1.26) representan la energía cinética de núcleos y electrones, mientras que los tres siguientes refieren a las interacciones de los electrones entre sí, entre núcleos y electrones, y entre distintos núcleos, respectivamente.

Para la función de onda molecular se propone, como ansatz, que sea separable como producto de una parte electrónica (para núcleos fijos) y otra nuclear:

$$\Psi(x, X) = \psi(x|X)\Phi(X), \quad (1.27)$$

donde  $\psi(x|X)$  y  $\Phi(X)$  son las funciones de onda electrónica y nuclear, respectivamente.

Se propone ignorar completamente el movimiento nuclear, dado que la velocidad de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos. La función de onda electrónica para posiciones nucleares fijas se determina resolviendo la ecuación

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN}) \psi(x|X) = \epsilon(X) \psi(x|X). \quad (1.28)$$

En la función de onda electrónica,  $\psi(x|X)$ , y en su correspondiente energía,  $\epsilon(X)$ , las posiciones nucleares son consideradas como parámetros.

Sabiendo que  $H\Psi = E\Psi$ , los estados y energías moleculares se obtendrán resolviendo la ecuación

$$\psi(x|X) (\epsilon(X) + V_{NN}) \Phi(X) + T_N \psi(x|X) \Phi(X) = \psi(x|X) E \Phi(X). \quad (1.29)$$

Se debe resaltar que el operador energía cinética nuclear,  $T_N$ , actúa tanto sobre la función de onda nuclear como sobre la electrónica, ya que esta última depende de las coordenadas de los núcleos. Al pre-multiplicar la ec. (1.29) por la función de onda electrónica conjugada  $\psi^*(x|X)$ , e integrar sobre las variables electrónicas  $x$ , tras despreñar los términos que resultan de la aplicación de  $T_N$  sobre  $\psi(x|X)$  y del producto escalar de los gradientes nucleares de las funciones de onda nuclear y electrónica, se obtiene la *ecuación de Born-Oppenheimer* [79],

$$[T_N + \epsilon(X) + V_{NN}] \Phi(X) = E \Phi(X). \quad (1.30)$$

La ec. de Born-Oppenheimer contiene -además de la repulsión coulombiana entre núcleos- la energía electrónica, que depende de las posiciones nucleares. Las coordenadas de equilibrio de los núcleos se obtienen minimizando  $\epsilon(X) + V_{NN}$ ; es decir, los núcleos se acomodan de manera tal que la suma de su repulsión coulombiana y la energía electrónica alcanzan un mínimo.

En general, las propiedades electrónicas se obtienen considerando configuraciones moleculares de equilibrio. Eventualmente, se promedian para el estado rotovibracional fundamental de los núcleos.

### 1.2.2. Teoría de campos medios multielectrónica

El proceso de derivar un conjunto de funciones de onda relativistas (espinores) para una partícula a partir de una aproximación de campo medio, típicamente se inicia con simples propuestas para estas funciones, que luego son mejoradas iterativamente. Este refinamiento de las funciones de onda se puede realizar mediante la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano (o de Fock) adecuada, lo que define una rotación de espinores en el espacio de funciones disponibles. Normalmente este proceso iterativo llega a una etapa en la cual sucesivas iteraciones no modifican los espinores, es decir, estos terminan siendo *autoconsistentes*. Siempre y cuando se haya elegido cuidadosamente una secuencia de rotaciones, ésta corresponderá a un conjunto óptimo de espinores a partir del campo medio.

### 1.2.3. Dirac-Hartree-Fock

El método de Dirac-Hartree-Fock (DHF) se basa en un modelo de partícula independiente, en el cual se consideran las interacciones de Coulomb entre electrones mediante un término efectivo monoeléctrico, en el que cada electrón experimenta un potencial de campo medio que es originado por los demás núcleos y electrones.

Este modelo describe la energía del estado fundamental del sistema mediante una función de onda monodeterminantal. En el primer paso de la aproximación, los únicos estados ocupados son aquellos que poseen energía positiva, en el espectro de soluciones de la ecuación de Dirac. Se considera a los estados electrónicos de energía negativa como el complemento ortogonal, pero desocupados.

El principio variacional se aplica en dos sentidos: se minimiza la energía con respecto a las transformaciones espinoriales entre espinores de energía positiva, y se la maximiza con respecto a transformaciones que involucran espinores de energía positiva y negativa. Este es el procedimiento conocido como *minimax* [80]. La así llamada aproximación *no-pair* consiste en la eliminación, luego de seguidos estos pasos, de los estados de energía negativa [81].

El procedimiento seguido para hallar la energía del estado fundamental de un sistema mediante el método de DHF consiste en proponer un conjunto de espinores monoeléctricos que se mejora iterativamente. En cada iteración se resuelven las ecuaciones de Roothaan relativistas [78],

$$\mathbf{FC} = \epsilon\mathbf{SC} \quad \text{con} \quad \mathbf{F} = \mathbf{h}^D + \mathbf{J} - \mathbf{K}, \quad (1.31)$$

donde  $\mathbf{C}$  representa la matriz de los coeficientes de Dirac-Fock,  $\mathbf{S}$  la matriz de solapamiento y  $\epsilon$ , el vector de energía de los espinores moleculares. La matriz de Fock  $\mathbf{F}$ , por su lado, contiene contribuciones monoeléctricas,  $\mathbf{h}^D$ , y bielectrónicas; entre las últimas se distinguen las matrices coulombiana,  $\mathbf{J}$ , y de intercambio,  $\mathbf{K}$ .

Mediante la diagonalización de la matriz de Dirac-Fock se mejora el conjunto de funciones de onda iniciales; esto corresponde a una rotación de los espinores. Cuando los espinores permanecen prácticamente inalterados ante sucesivas rotaciones, donde cada una de ellas corresponde a una iteración, se los considera como *autoconsistentes* [75, 78].

La energía de DHF del estado fundamental estará dada por

$$E^{DHF} = \langle \Psi^{DHF} | \mathbf{F} | \Psi^{DHF} \rangle, \quad (1.32)$$

donde el estado fundamental molecular  $\Psi^{DHF}$  contiene los espinores monoeléctri-

cos moleculares optimizados, asociados a las energías individuales que se obtienen como solución de las ecuaciones de Roothaan,  $\epsilon_i$ .

#### 1.2.4. Energía de correlación

La función de onda monodeterminantal de DHF es una aproximación al autoestado exacto del Hamiltoniano del sistema en su estado fundamental, y como tal, contiene una parte significativa de la descripción física del sistema multielectrónico. Sin embargo, según el principio variacional, la energía del estado fundamental que se obtiene mediante el método de DHF es mayor que la exacta (siguiendo la aproximación de Born-Oppenheimer). Se define a la energía de correlación como la diferencia entre estos dos valores,

$$E^{corr} = E - E^{DHF}. \quad (1.33)$$

Existe un gran número de métodos que tratan el problema de la inclusión de efectos de correlación; describir cada uno de ellos está fuera de los objetivos de esta Tesis. Sin embargo, se pueden mencionar algunos de ellos. La correlación electrónica se puede calcular mediante la inclusión de potenciales de fluctuación como una perturbación a la función de onda de Hartree-Fock, dando origen a la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT, del inglés *many body perturbation theory*). Otro modo de tratar estos efectos, mediante una función de onda de un único determinante, es a partir de teorías como la de interacción de configuraciones (CI, por las siglas inglesas de *Configuration Interaction*) y el método de *Coupled Cluster* (CC). Por último, se pueden considerar los efectos de correlación utilizando otro método monodeterminantal basado en las densidades electrónicas, en vez de en funciones de onda, basado en teoría de funcionales de densidad (DFT, del inglés *density functional theory*).

#### 1.2.5. Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de densidad (DFT) consiste en proponer la solución del estado fundamental de un sistema molecular considerando a la densidad de carga electrónica como magnitud física de relevancia. En la actualidad se utiliza mucho para describir propiedades estructurales y electrónicas de átomos y moléculas. La ventaja del método radica en su economía de cálculo, respecto de otros que también incluyen efectos de correlación electrónica. Es por esto que esta teoría se ha vuelto una herramienta importante en el cálculo de propiedades moleculares, tanto a nivel

no relativista, como cuando se incluyen efectos debidos a la relatividad [44, 45].

El principal problema de este método consiste en que si bien parte de una teoría exacta, sólo se lo puede aplicar de forma aproximada. Por otro lado, diferentes aproximaciones a las energías de intercambio y correlación (distintas *funcionales*) conducen a resultados diferentes.

## 1.3. Cálculo de propiedades moleculares

### 1.3.1. Teoría de respuesta lineal y propagadores de polarización

En el contexto de teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT, del inglés *Rayleigh-Schrödinger perturbation theory*), las correcciones de segundo orden a la energía de un sistema que involucra dos operadores perturbativos  $V$  y  $W$  están dadas por

$$E^{(2)}(V, W) = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|W|0\rangle}{E_0 - E_n} + c.c., \quad (1.34)$$

donde *c.c.* indica conjugación compleja del término anterior. El mismo resultado puede obtenerse considerando un estado molecular perturbado a primer orden, mediante una perturbación  $V$ , y el correspondiente cambio del valor esperado del operador  $W$  debido a la perturbación, es decir

$$E^{(2)}(V, W) = \delta\langle V \rangle^W = \langle 0|V|0^{(1)}(W)\rangle + c.c., \quad (1.35)$$

donde

$$|0^{(1)}(W)\rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{|n\rangle\langle n|W|0\rangle}{E_0 - E_n}. \quad (1.36)$$

La ecuación (1.35) tiene la forma explícita de una función de respuesta: el sistema es perturbado por  $W$ , con lo que se obtiene la corrección de primer orden al estado del sistema. Luego se evalúa el efecto de la respuesta del sistema a la perturbación  $W$  sobre el valor esperado de  $V$ . Para perturbaciones independientes del tiempo, los operadores  $V$  y  $W$  son permutables.

Dentro del formalismo de propagadores de polarización, el propagador principal, que es una función de Green de dos tiempos que ocupa un lugar semejante a las funciones de onda en la mecánica cuántica tradicional, recupera esta información de manera compacta. Este contiene información sobre la amplitud de probabilidad de que un estado polarizado, resultado de una perturbación  $W(t')$  actuando a un dado

tiempo  $t'$  sobre un estado no perturbado  $|0\rangle$  se transforme en otro estado polarizado  $V(t)|0\rangle$  en un tiempo  $t$  diferente.

Para el tratamiento de perturbaciones independientes del tiempo, en la representación de frecuencias (o energías), en función de autoestados  $|n\rangle$  del Hamiltoniano no perturbado, se tiene [82]:

$$\langle\langle V; W \rangle\rangle_\omega = \sum_n \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|W|0\rangle}{E_0 - E_n + \hbar\omega + i\eta} + c.c.. \quad (1.37)$$

El factor de convergencia  $\eta$  aparece debido al comportamiento singular alrededor de  $\omega = 0$ . Para  $\omega \rightarrow 0$ ,

$$Re(\langle\langle V; W \rangle\rangle_0) = E^{(2)}(V, W). \quad (1.38)$$

La ec. (1.38) indica que, en su forma exacta, los propagadores de polarización y RSPT a segundo orden son equivalentes.

Los estudios teóricos en el campo de la química cuántica demostraron que, aún si se pueden describir perturbaciones externas (como son las magnéticas) mediante teoría de perturbaciones de primero y segundo orden, las interacciones entre partículas (en un Hamiltoniano multielectrónico en presencia de la perturbación) se deben corregir a órdenes superiores al primero para obtener resultados seguros. El tratamiento de órdenes superiores de interacciones electrónicas internas es mejor descrito en el formalismo de propagadores de polarización.

Es importante tener presente que en un contexto relativista la expresión RSPT de segundo orden debe considerar tanto las excitaciones electrónicas como las contribuciones de estados “positrónicos”.

### 1.3.2. Aproximación de primer orden o de fase aleatoria (RPA)

En la práctica, no se pueden obtener los propagadores de una manera exacta. Oddershede y colaboradores propusieron un desarrollo perturbativo para los mismos [83].

La llamada aproximación de fase aleatoria (RPA, del inglés *random phase approximation*) consiste en la respuesta a potenciales perturbativos en el contexto de Hartree-Fock. Este método toma como punto de partida el estado fundamental monodeterminantal N-electrónico del sistema molecular.

Cada electrón del sistema ocupa inicialmente uno de los estados de energía más bajos. Los métodos de HF y DHF permiten encontrar estados monoelectrónicos virtuales (no ocupados), que pueden ocupar los electrones cuando se somete al sistema a la acción de una perturbación externa [82].

En el contexto de teoría de perturbaciones independientes del tiempo, la acción un operador monoelectrónico sobre el estado molecular dará lugar a amplitudes de probabilidad dadas por el propagador principal, que pueden ser determinados a partir del nuevo estado del sistema en presencia de la perturbación externa. La matriz del propagador principal se puede obtener resolviendo el problema de manera consistente con las aproximaciones de Hartree-Fock y Dirac-Hartree-Fock. Sólo será necesario obtener correcciones de primer orden a la función de onda molecular, para hallar la respuesta lineal del sistema a la perturbación.

### 1.3.3. Aproximación de segundo orden (SOPPA/SOPPA-CCSD)

Se puede evaluar la respuesta lineal de la ec. (1.37) considerando las repulsiones electrónicas a distintos órdenes. A primer orden se obtiene la aproximación RPA descrita en la Sección 1.3.2. El estudio del propagador, consistente a segundo orden en las repulsiones electrónicas da origen a la aproximación SOPPA (*second order polarization propagator approach*) [84].

La aproximación SOPPA es una generalización de la función de respuesta lineal de campo medio (SCF), donde la función de onda SCF del propagador de polarización (o de la respuesta lineal) se reemplaza por una función de onda de Møller-Plesset y todos los elementos de matriz de la función de respuesta se evalúan a segundo orden en el potencial. Esto implica que las energías de excitación electrónica y amplitudes de oscilación, así como las funciones de respuesta lineal, son correctas a segundo orden. Aún si es un método de segundo orden como MP2, las ecuaciones de SOPPA difieren de las expresiones de derivadas de orden 2 de energía MP2.

Por otro lado, en la aproximación de propagador de polarización a segundo orden con amplitudes de primer orden del método *Coupled Cluster* (SOPPA-CCSD, *second order polarization propagator approach-coupled cluster with singles and doubles excitations*), los coeficientes de correlación de Møller-Plesset son reemplazados por las correspondientes amplitudes de CCSD. Fuera de este reemplazo, las ecuaciones utilizadas son esencialmente las mismas que en SOPPA<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Tomado del Manual del código Dalton, disponible en <http://www.daltonprogram.org/>

---

## Capítulo 2

# Propiedades magnéticas moleculares

En este Capítulo se introducen, en primer lugar, nociones de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) orientadas a describir parámetros de importancia en la determinación de estructuras moleculares, como ser el apantallamiento magnético nuclear y la constante de acoplamiento espín nuclear-rotación molecular. Una vez definido el origen de estos parámetros, se los describe teóricamente en un contexto no relativista recurriendo a los desarrollos inicialmente presentados por Ramsey [1] y luego profundizados por Flygare [2–4]. Posteriormente se introduce el estudio de propiedades magnéticas según el formalismo relativista de respuesta lineal, y se deduce la expresión relativista del tensor de apantallamiento magnético nuclear.

Los mecanismos relativistas que intervienen en propiedades moleculares se pueden estudiar utilizando como herramienta de análisis el modelo de *respuesta lineal con la eliminación de pequeñas componentes* (LRESC, por sus siglas en inglés) [30], que permite identificar las principales contribuciones relativistas a cada propiedad, así como la relación entre los parámetros magnéticos (apantallamiento magnético y magnetizabilidad) y los rotacionales. Al final del Capítulo se presenta un breve resumen de esta teoría.

## 2.1. Resonancia magnética nuclear

### 2.1.1. Experimento de RMN

Al igual que otras formas de espectroscopía molecular, la RMN permite explotar las propiedades magnéticas de los núcleos para obtener espectros que poseen un número de líneas y bandas, cuyas frecuencias, intensidad relativa y forma se analizan para obtener información acerca de la estructura molecular.

El experimento de RMN depende de contar con un núcleo que posea momento magnético de espín. El espín del núcleo  $k$  se describe mediante el número cuántico  $I_k$ , que es positivo y puede ser entero, semi-entero, o cero.

Cada núcleo  $k$  posee un momento magnético asociado,  $\boldsymbol{\mu}_k$ , que es colineal con el vector que describe el momento angular de espín total correspondiente a dicho núcleo. El valor que asume  $\mu_k$  está dado por

$$\mu_k = \gamma_k \hbar [I_k(I_k + 1)]^{1/2}, \quad (2.1)$$

donde  $\gamma_k$  es la razón giromagnética, que es una constante característica del núcleo en estudio, y  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , la constante de Planck reducida.

### 2.1.2. Condición de resonancia

Para estudiar propiedades magnéticas nucleares, se somete a los núcleos a un campo magnético uniforme de magnitud  $B_0$ . En ausencia de éste, todos los dipolos magnéticos nucleares del mismo isótopo poseen igual energía. Cuando se enciende el campo  $B_0$  en una dirección, las energías se ven afectadas pudiendo asumir alguno de los  $2I_k + 1$  niveles cuyas energías relativas a aquella en ausencia de campo, son

$$E = -\gamma_k \hbar B_0 m_I, \quad (2.2)$$

donde  $m_I$  es el número cuántico magnético, que puede asumir los valores  $I_k, I_k - 1, I_k - 2, \dots, -I_k + 2, -I_k + 1, -I_k$ .

Existe una tendencia de los dipolos magnéticos a alinearse en la dirección del campo aplicado. Los núcleos con espín  $\frac{1}{2}$  pueden asumir únicamente dos orientaciones

La diferencia entre niveles de energía adyacentes tiene un valor constante. La regla de selección que gobierna las transiciones de los dipolos magnéticos es  $\Delta m_I = \pm 1$  [85]. Entonces la RMN ocurre cuando se aplica un segundo campo magnético

externo oscilante, con la polarización correcta, cuya frecuencia satisface la condición

$$\hbar\omega_0 = \Delta E = \gamma_k \hbar B_0. \quad (2.3)$$

La ec. (2.3) indica la condición de resonancia, donde  $\omega_0$  es la frecuencia angular de radiación del campo oscilante, absorbida por los núcleos resonantes. La frecuencia a la cual un núcleo  $k$  resuena bajo la acción de un campo constante es proporcional a su razón giromagnética,  $\gamma_k$ , y a la magnitud del campo,  $B_0$ .

En los núcleos atómicos, las propiedades de espín de protones y neutrones se combinan para definir el espín total de los mismos. Cuando los números atómico másico son pares, el espín neto del núcleo es nulo, y por tanto también su momento magnético. Entre los núcleos que tienen esta característica se pueden citar al carbono-12 ( $^{12}\text{C}$ ) y al oxígeno-16 ( $^{16}\text{O}$ ), que son por lo tanto invisibles para el experimento de RMN. Cuando los números atómico o másico son impares, el núcleo tiene propiedades magnéticas. Entre los isótopos de los núcleos que poseen espín  $\frac{1}{2}$  se encuentran  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , y  $^{31}\text{P}$  [86].

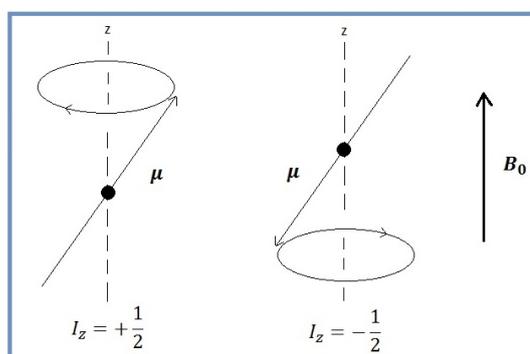


Figura 2.1: Representación esquemática de la interacción de un espín nuclear con un campo magnético externo.

La interacción entre un momento magnético  $\mu$  y un campo externo  $B_0$  se ilustra en la figura 2.1. A la izquierda se observa un momento magnético con componente  $+z$ , y a la derecha, uno con componente  $-z$ . Los dipolos magnéticos nucleares no se alinean en la dirección  $+z$  o  $-z$ . Sin embargo, el campo  $B_0$  induce en el momento magnético un movimiento de *precesión* alrededor del eje  $+z$  en el primer caso y alrededor de  $-z$  en el segundo.

Debido a que para un núcleo de espín  $\frac{1}{2}$  existen sólo dos direcciones de precesión, se generan dos grupos o estados de espín, designados como  $I_z = +\frac{1}{2}$  para precesiones con el campo ( $+z$ ), y  $-\frac{1}{2}$  para precesiones en contra del campo ( $-z$ ). El estado con  $I_z = +\frac{1}{2}$  posee una energía ligeramente menor. En ausencia de campos, no existen movimientos de precesión y todos los núcleos poseen la misma energía.

El movimiento de precesión de los momentos magnéticos alrededor de  $B_0$  tiene

frecuencia angular  $\omega_0$ , denominada *frecuencia de Larmor*. A medida que  $B_0$  aumenta, ocurre lo mismo con la frecuencia angular, es decir,  $\omega_0 \propto B_0$ . La constante de proporcionalidad entre  $\omega_0$  y  $B_0$  es la razón giromagnética de la partícula en estudio, de manera que  $\omega_0 = \gamma B_0$ . La frecuencia natural de precesión puede expresarse como una frecuencia lineal mediante la relación de Planck  $\Delta E = h\nu_0$  o la relación de Planck para la frecuencia angular  $\Delta E = \hbar\omega_0$  ( $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ). En este sentido, la diferencia de energía entre estados de espín se relaciona con la frecuencia de Larmor mediante la expresión

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = h\nu_0 = \gamma\hbar B_0. \quad (2.4)$$

Las ecuaciones anteriores indican que la frecuencia natural de precesión de un núcleo  $k$  ( $\omega_0 = \gamma_k B_0$ ) depende exclusivamente de las propiedades nucleares contenidas en la razón giromagnética,  $\gamma_k$ , y del valor del campo magnético,  $B_0$ , determinado en el laboratorio. Para un protón en un campo magnético  $B_0$  de 7.05 T, la frecuencia de precesión es de 300 MHz, y la diferencia de energía entre los estados de espín es sólo 0.120 J mol<sup>-1</sup>. Este valor es extremadamente pequeño comparado con las diferencias energéticas entre estados vibracionales o electrónicos. Bajo la influencia de un campo mayor, como uno de 14.1 T, la frecuencia aumenta proporcionalmente; en este caso, hasta 600 MHz.

En el experimento de RMN se producen transiciones entre estados mediante la aplicación de un segundo campo magnético rotante, con frecuencias de rotación en el rango de las radio-frecuencias. Cuando ésta iguala a la frecuencia de Larmor de los núcleos, se puede producir absorción o emisión de energía por parte de los núcleos. La absorción se da cuando los núcleos pasan de tener proyección de espín  $\frac{1}{2}$  a  $-\frac{1}{2}$ , y la emisión ocurre en el caso contrario. Dado que la experiencia comienza con un exceso de núcleos con proyección de espín  $\frac{1}{2}$ , existe una absorción neta de energía. El proceso se denomina *resonancia*, y la absorción se detecta por medios electrónicos y se visualiza en un gráfico frecuencia vs cantidad de energía absorbida.

Dado que las razones giromagnéticas cambian de un elemento a otro, e inclusive de un isótopo a otro del mismo elemento, las frecuencias de resonancia también varían. Esencialmente no existe solapamiento entre las frecuencias de resonancia de diferentes isótopos. Por ejemplo, bajo la intensidad del campo (7.05 T) a la cual los protones resuenan a 300 MHz, los núcleos de <sup>13</sup>C resuenan a 75.45 MHz y los de <sup>15</sup>N a 30.42 MHz.

La magnitud de la razón giromagnética también tiene una importante influencia sobre la intensidad de la resonancia.

El protón posee una de las razones giromagnéticas más grandes, lo que indica que

el apartamiento entre las energías de sus estados de espín es relativamente grande, y el valor de  $\Delta E$  es especialmente grande. La señal del protón, por consecuencia, es muy fuerte. Otros núcleos importantes, como el  $^{13}\text{C}$  y el  $^{15}\text{N}$ , poseen razones giromagnéticas mucho menores y, por lo tanto, diferencias más pequeñas entre las energías de los dos estados de espín. Entonces, sus señales son mucho menos intensas.

Cuando el espín asume valores mayores a  $\frac{1}{2}$ , existen más de dos estados de espín disponibles. Para el caso de núcleos como el  $^2\text{H}$  y el  $^{14}\text{N}$ , cuyo espín asume el valor  $I = 1$ , los momentos magnéticos pueden precesar alrededor de tres direcciones relativas a  $B_0$ : paralela ( $I_z = +1$ ), perpendicular ( $I_z = 0$ ), y antiparalela ( $I_z = -1$ ). En general existen  $(2I + 1)$  estados de espín accesibles. Los valores que puede asumir  $I_z$  van desde  $+I$  hasta  $-I$ , en incrementos de una unidad.

En resumen, el experimento de RMN consiste en someter núcleos magnéticos al efecto de un campo magnético intenso  $B_0$  para distinguir los niveles energéticos que le corresponden de acuerdo a sus valores de  $I_z$  ( $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$  en el caso de núcleos con espín  $\frac{1}{2}$ ), seguido de la aplicación de un nuevo campo magnético rotante cuya frecuencia corresponde a la frecuencia de Larmor ( $\omega_0 = \gamma_k B_0$ ). Esta aplicación de energía resulta en una absorción neta, en la medida que el exceso de núcleos de espín  $+\frac{1}{2}$  se convierte en núcleos de espín  $-\frac{1}{2}$ . La frecuencia de resonancia varía de un isótopo nuclear a otro de acuerdo con el valor de  $\gamma_k$ . La diferencia de energía entre estados de espín  $I_z$ ,  $\Delta E = h\nu$ , que determina la intensidad de la absorción, depende de los valores de  $B_0$  y de la razón giromagnética de los núcleos ( $\Delta E = \gamma_k \hbar B_0$ ).

### 2.1.3. Corrimiento químico

La RMN es una herramienta estructural valiosa, dado que la frecuencia de resonancia observada  $\nu_0$  depende tanto del entorno molecular como de  $\gamma_k$  y de  $B_0$ . La nube electrónica que rodea al núcleo posee carga, movimiento y por lo tanto, momento magnético, de manera que el campo magnético generado por los electrones modifica el campo  $B_0$  en el microentorno del núcleo, y así también la frecuencia de resonancia observada,  $\nu_0$ .

La modificación del campo  $B_0$  debida a los electrones se denomina *apantallamiento magnético nuclear*, y se denota con la letra griega  $\sigma$ . El campo real en el núcleo resulta ser  $B_{local}$  y se puede expresar como  $B_0(1 - \sigma)$ . El cambio en la frecuencia de resonancia con apantallamiento se denomina *corrimiento químico*. Si bien, en principio, el apantallamiento está descrito por un tensor de segundo rango, en fase isotrópica sólo se obtiene información relativa a la parte isotrópica del mismo, denominada constante de apantallamiento,  $\sigma$ .

Sustituyendo  $B_0$  por  $B_{local}$  en la ecuación (2.3), la expresión para la frecuencia de resonancia en término del apantallamiento resulta ser

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0(1 - \sigma)}{2\pi}. \quad (2.5)$$

Una disminución en el apantallamiento implica entonces una mayor frecuencia de resonancia  $\nu_0$  bajo un campo constante  $B_0$ , dado que  $\sigma$  se encuentra en la ecuación precedido por un signo negativo.

Bajo la acción del campo usual de 7.05 T, por ejemplo, los protones resuenan en la proximidad de los 300 MHz. Una escala que contenga valores como 300,000764 MHz, sin embargo, resulta engorrosa. Más aún, las frecuencias podrían variar de un campo  $B_0$  a otro (ec. (2.5)). Entonces, para cada elemento o isótopo, se elige un material de referencia y se le asigna una frecuencia relativa de valor cero. Tanto para protones como para núcleos de carbono, la sustancia es el tetrametilsilano [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si, denominado usualmente TMS].

El corrimiento químico se puede expresar como la distancia desde el apantallamiento de una referencia química estándar, haciendo uso de la ecuación (2.5) para un núcleo arbitrario  $i$  y para la referencia (es decir, TMS). La diferencia entre las frecuencias de resonancia está dada por

$$\Delta\nu = \nu_i - \nu_r = \frac{\gamma B_0(\sigma_r - \sigma_i)}{2\pi} = \frac{\gamma B_0 \Delta\sigma}{2\pi}. \quad (2.6)$$

Esta expresión depende aún del valor del campo magnético  $B_0$ . Para obtener una unidad común para todos los campos  $B_0$ , el corrimiento químico del núcleo  $i$  se define como

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_r} = \frac{\sigma_r - \sigma_i}{1 - \sigma_r} \sim \sigma_r - \sigma_i, \quad (2.7)$$

donde la diferencia de frecuencia en Hz se divide por la frecuencia de referencia en MHz. La escala de  $\delta$  queda expresada entonces en unidades de Hz/MHz, o en partes por millón (ppm). Dado que el apantallamiento de referencia se elige mucho menor que uno [(1 -  $\sigma_r$ )  $\sim$  1], se puede expresar a  $\delta$  como la diferencia en apantallamientos de la referencia y el isótopo de interés.

Para distinguir el apantallamiento magnético nuclear  $\sigma_i$ , que no puede determinarse experimentalmente, del corrimiento químico  $\delta$ , obtenido experimentalmente, se denomina al primero **apantallamiento magnético nuclear absoluto**. Para determinarlo, se recurre a la estrecha vinculación entre las expresiones teóricas de la componente paramagnética de esta propiedad y el acoplamiento espín-rotación,

inicialmente introducida en un marco no relativista por Ramsey [1], y conocida con frecuencia como *relación de Flygare* [4], debido a la generalización propuesta unos años más tarde por este investigador. Esta segunda propiedad se puede determinar empíricamente utilizando técnicas de espectroscopía rotacional.

Mediante la medición de la constante de espín-rotación, por lo tanto, se puede determinar (siguiendo las expresiones formales no relativistas de ambas propiedades) la componente paramagnética del apantallamiento magnético. La contribución restante, la componente diamagnética, se obtiene mediante cálculos; cabe resaltar que esta última corresponde a un valor medio, y en consecuencia los errores introducidos en el cálculo son menores cuanto mayor sea la precisión de la descripción del estado fundamental molecular.

## 2.2. Apantallamiento magnético nuclear

Las propiedades moleculares de segundo orden, como el apantallamiento magnético nuclear, dependen de la distorsión que sufre la nube electrónica debido a fuentes de perturbaciones externas. Las teorías de dichas propiedades de segundo orden se apoyan en el estudio de la variación en las autofunciones moleculares, que se puede realizar utilizando teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, o teoría de respuesta lineal.

En la presente Sección, y en lo que sigue de esta Tesis, se utiliza el sistema de unidades cgs gaussiano.

### 2.2.1. Formalismo no relativista

En presencia de un campo magnético externo uniforme  $\mathbf{B}_0$ , la dinámica electrónica se puede describir mediante la ecuación de Schrödinger, reemplazando el operador momento lineal electrónico  $\mathbf{p}$  ( $-i\hbar\nabla$ ) por  $\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}_B$ , donde  $\mathbf{A}_B$  es el potencial vector vinculado al campo magnético aplicado.

Si se asume que los electrones en movimiento interactúan con los dipolos magnéticos nucleares, y se considera al origen de coordenadas en el centro de masa (CM) del sistema, el campo magnético experimentado por el  $j$ -ésimo electrón se podrá deducir del potencial vector:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{2}\mathbf{B}_0 \times (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_G) + \sum_k \frac{\boldsymbol{\mu}_k \times (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|^3}, \quad (2.8)$$

donde  $\boldsymbol{\mu}_k$  es el momento magnético del núcleo  $k$ , y los vectores  $\mathbf{r}_j$  y  $\mathbf{r}_k$  tienen su

origen en el CM, y van hasta la posición del  $j$ -ésimo electrón y el  $k$ -ésimo núcleo, respectivamente. El vector  $\mathbf{r}_G$  indica la posición del origen de gauge respecto del origen de coordenadas.

Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, el Hamiltoniano que describe el sistema electrónico de cualquier molécula en presencia de un campo magnético está dado por

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \sum_j \left( \mathbf{p}_j + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 - \sum_j \boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_j) + V \\ &= \frac{1}{2m} \sum_j \left( \mathbf{p}_j + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 - \sum_j \boldsymbol{\mu}_j \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) + V, \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde  $V$  es la energía potencial de interacción electrostática interelectrónica y entre electrones y núcleos. Los términos  $\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_j)$  describen la interacción de los espines electrónicos con el campo externo y con el campo producido por los espines nucleares. Si se desprecian los términos de interacciones hiperfinas entre espines nucleares y electrónicos, el campo experimentado por los electrones sería idénticamente  $\mathbf{B}_0$ . En ese caso, el segundo término de la ec. (2.9) sería proporcional a  $\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S}$ , donde  $\mathbf{S}$  es el espín total del sistema electrónico. Dado que este estudio se aplica a moléculas de capa cerrada, ese término no contribuye al tensor de apantallamiento magnético.

El primer término de la ec. (2.9) se puede escribir

$$\left( \mathbf{p}_j + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 = -\hbar^2 \nabla_j^2 - 2i\hbar \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \nabla_j + \frac{e^2}{c^2} A_j^2. \quad (2.10)$$

La expresión extendida del Hamiltoniano de la ec. (2.9) resulta entonces:

$$\begin{aligned} H &= \left[ \frac{1}{2m} \sum_j (-\hbar^2 \nabla_j^2) + V \right] \\ &\quad - \frac{i\hbar e}{mc} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \nabla_j + \sum_j \frac{e^2}{2mc^2} A_j^2 - \sum_j \boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$= H_0 + H_1 + H_2 + H^{extra}, \quad (2.12)$$

donde  $H_0$  corresponde al primer término en la ec. (2.11). Se toma  $H_1$  como la suma de los términos lineales en  $\boldsymbol{\mu}_k$  ó en  $\mathbf{B}_0$ , y  $H_2$ , la de aquellos términos lineales en  $\boldsymbol{\mu}_k$  y en  $\mathbf{B}_0$ . Se considera la suma  $H_1 + H_2$  como una perturbación en los autoestados y autofunciones de  $H_0$ , de modo que se obtienen las correcciones a la energía utilizando

RSPT de primero y segundo orden:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H_2 | \psi_0^{(0)} \rangle \quad (2.13)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (2.14)$$

Se puede calcular la energía electrónica del estado fundamental molecular,  $E_0$ , en presencia de las perturbaciones debidas a  $\boldsymbol{\mu}_k$  y  $\mathbf{B}_0$ , reuniendo todos los términos bilineales en estas magnitudes. El tensor de apantallamiento magnético del núcleo  $k$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_k$ , por lo tanto, posee componentes que se obtienen de la relación con la energía

$$E_0 = \boldsymbol{\mu}_k \cdot \boldsymbol{\sigma}_k \cdot \mathbf{B}_0. \quad (2.15)$$

De acuerdo con la ec. (2.14), los términos lineales en  $\boldsymbol{\mu}_k$  y  $\mathbf{B}_0$  son [85],

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \frac{e^2}{2mc^2} \boldsymbol{\mu}_k \cdot \left[ \sum_j \langle \psi_0^{(0)} | \left( \frac{\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{jk} - \mathbf{r}_j \mathbf{r}_{jk}}{|\mathbf{r}_{jk}|^3} \right) | \psi_0^{(0)} \rangle \right] \cdot \mathbf{B}_0 \\ E_0^{(2)} &= \frac{e^2}{2m^2c^2} \boldsymbol{\mu}_k \cdot \left[ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | \sum_j \frac{\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{p}_j}{|\mathbf{r}_{jk}|^3} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \sum_j (\mathbf{r}_{jG} \times \mathbf{p}_j) | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} + c.c. \right] \cdot \mathbf{B}_0, \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde los vectores  $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$  y  $\mathbf{r}_{jG} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_G$  indican las posiciones del electrón  $j$  respecto del  $k$ -ésimo núcleo y del origen de gauge, respectivamente.

Por lo tanto, la componente  $\eta\nu$  del tensor apantallamiento  $\boldsymbol{\sigma}_k$  del núcleo  $k$  será

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}_k)_{\eta\nu} &= \frac{\partial^2}{\partial(\boldsymbol{\mu}_k)_\eta \partial(\mathbf{B}_0)_\nu} (E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) \\ &= \frac{e^2}{2m^2c^2} \left[ m \sum_j \langle 0 | \frac{(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{jk}) - (\mathbf{r}_j)_\eta (\mathbf{r}_{jk})_\nu}{|\mathbf{r}_{jk}|^3} | 0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \left( \sum_j \frac{\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{p}_j}{|\mathbf{r}_{jk}|^3} \right)_\eta | n \rangle \langle n | \left( \sum_j \mathbf{r}_{jG} \times \mathbf{p}_j \right)_\nu | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} + c.c. \right], \end{aligned} \quad (2.17)$$

o, escribiendo la corrección de segundo orden del tensor  $\boldsymbol{\sigma}_k$  en términos de una

respuesta lineal,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_k = & \frac{e^2}{2m^2c^2} \left[ m \sum_j \langle 0 | \frac{(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{jk}) \mathbf{1} - \mathbf{r}_j \mathbf{r}_{jk}}{|\mathbf{r}_{jk}|^3} | 0 \rangle \right. \\ & \left. + \left\langle \left\langle \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \times \mathbf{p}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|^3} ; (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \mathbf{p} \right\rangle \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

El primer término corresponde a la componente diamagnética del tensor de apantallamiento,

$$\boldsymbol{\sigma}_k^{dia} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \langle 0 | \frac{(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{jk}) \mathbf{1} - \mathbf{r}_j \mathbf{r}_{jk}}{|\mathbf{r}_{jk}|^3} | 0 \rangle, \quad (2.19)$$

mientras el segundo corresponde a su contribución paramagnética,

$$\boldsymbol{\sigma}_k^{para} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \left\langle \left\langle \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \times \mathbf{p}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|^3} ; (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \mathbf{p} \right\rangle \right\rangle. \quad (2.20)$$

### 2.2.2. Formalismo relativista

El Hamiltoniano de Dirac, que describe el sistema electrónico según la dinámica relativista, se expresa en el sistema de coordenadas del CM como:

$$H_0 = \sum_i (c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta mc^2) - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{r_{ki}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.21)$$

donde  $i$  y  $j$  refieren al  $i$ -ésimo y  $j$ -ésimo electrón, respectivamente, mientras que  $k$  indica el núcleo  $k$  de la molécula.

Si se aplica un campo magnético uniforme  $\mathbf{B}_0$  al sistema, será necesario modificar el Hamiltoniano corrigiendo el momento cinético, de modo que tras aplicar el reemplazo  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}$ , se obtiene el acoplamiento minimal

$$H = \sum_i \left[ c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \left( \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right) + \beta mc^2 \right] - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{r_{ki}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.22)$$

que puede reescribirse,

$$H = H_0 + H_1 \quad ; \quad H_1 = \sum_i e\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i). \quad (2.23)$$

El potencial vector que describe la interacción de los electrones del sistema con el campo externo,  $\mathbf{A}_B$ , y el generado por los espines nucleares,  $\mathbf{A}_k$ , es el mismo que en el caso no relativista, expresado en la ec. (2.8).

Siguiendo este razonamiento, se puede reescribir el Hamiltoniano del sistema explicitando los términos perturbativos que lo componen,

$$H = H_0 + \sum_i e \left[ \mathbf{B}_0 \cdot \frac{\mathbf{r}_{iG} \times \boldsymbol{\alpha}_i}{2} + \sum_k \boldsymbol{\mu}_k \cdot \frac{(\mathbf{r}_{ik} \times \boldsymbol{\alpha}_i)}{r_{ik}^3} \right]. \quad (2.24)$$

Si se considera que el Hamiltoniano perturbativo  $H_1$  es mucho menor que  $H_0$ , se puede aplicar teoría de perturbaciones de Rayleigh Schrödinger. La corrección de primer orden contendrá sólo términos lineales en el campo magnético externo y el momento magnético de espín nuclear. La corrección de segundo orden a la energía, por otro lado, se calcula como

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | H_1 | n \rangle \langle n | H_1 | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (2.25)$$

donde  $|0\rangle$  representa el estado fundamental del sistema, que es solución de la ecuación electrónica

$$H_0 |0\rangle = E_0^{(0)} |0\rangle. \quad (2.26)$$

Reteniendo los términos bilineales en  $\boldsymbol{\mu}$  y  $\mathbf{B}_0$  se obtiene:

$$E_0^{(2)} = \sum_k \left[ \boldsymbol{\mu}_k \cdot \left( \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \frac{\mathbf{r}_{ik} \times \boldsymbol{\alpha}_i}{r_{ik}^3} | n \rangle \langle n | \mathbf{r}_{iG} \times \boldsymbol{\alpha}_i | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \right) \cdot \mathbf{B}_0 \right] + c.c., \quad (2.27)$$

de manera que la expresión del elemento  $\eta\nu$  del tensor (de segundo orden) de apantallamiento magnético del núcleo  $k$  en un contexto relativista será:

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}_k)_{\eta\nu} &= \frac{\partial^2}{\partial(\boldsymbol{\mu}_k)_\eta \partial(\mathbf{B}_0)_\nu} E_0^{(2)} \\ &= \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \left( \frac{\mathbf{r}_{ik} \times \boldsymbol{\alpha}_i}{r_{ik}^3} \right)_\eta | n \rangle \langle n | (\mathbf{r}_{iG} \times \boldsymbol{\alpha}_i)_\nu | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} + c.c.. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Una manera correcta de realizar el cálculo es mediante el método de funciones de respuesta lineal,

$$\boldsymbol{\sigma}_k = \frac{e^2}{2} \langle\langle \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \times \boldsymbol{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|^3}; (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha} \rangle\rangle, \quad (2.29)$$

de manera coherente con la aproximación de Dirac-Hartree-Fock [75].

## 2.3. Espectroscopía rotacional

La espectroscopía rotacional, o de microondas, estudia la absorción y emisión de radiación electromagnética (típicamente en la región de microondas del espectro electromagnético) por parte de moléculas, y está asociada con un cambio en su número cuántico rotacional. El espectro rotacional (a primer orden) requiere que la molécula posea momento dipolar y que sus centros de carga y de masa sean diferentes. Es este momento dipolar el que permite que el campo eléctrico de la luz (microondas) produzca un torque sobre la molécula, provocando que rote más rápidamente (en excitación) o más lentamente (en desexcitación).

Existen diferentes efectos que son responsables de una estructura hiperfina (en el rango de los kHz) en estos espectros, cuyo estudio provee importante información sobre la estructura molecular. En general, esos efectos se deben a interacciones magnéticas asociadas a la rotación molecular. Entre ellas, en este trabajo se pone énfasis en la interacción magnética entre los núcleos magnéticos de la molécula y el campo magnético asociado con la rotación molecular (tanto electrónica como de los restantes núcleos en rotación). Esto se describe experimentalmente mediante el *tensor espín nuclear-rotación molecular*  $\mathbf{M}_k$ , que acopla el espín nuclear del núcleo  $k$ ,  $\mathbf{I}_k$ , con el momento angular de rotación molecular en un Hamiltoniano de la forma:

$$H^{SR} = -\frac{1}{\hbar^2} \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{M}_k \cdot \mathbf{L}, \quad (2.30)$$

donde  $\mathbf{L}$  es el operador momento angular rotacional asociado al estado rotacional molecular.

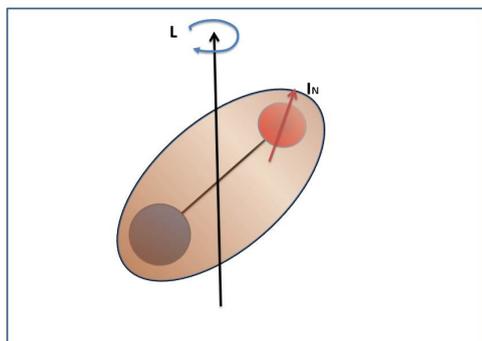


Figura 2.2: Representación esquemática del acoplamiento espín nuclear-rotación molecular.

La constante de espín-rotación (SR) se puede determinar analizando los niveles de energía en espectros rotacionales. Para moléculas lineales, ubicadas arbitrariamente

en la dirección  $z$ , el tensor  $\mathbf{M}$  está dado por

$$M_{(lineal)} = \begin{pmatrix} M_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & M_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

El Hamiltoniano efectivo que describe la interacción entre la rotación molecular y el espín de un núcleo  $k$  será:

$$H^{SR} = \left( -\frac{M_{\perp}}{\hbar^2} \right) \mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_k. \quad (2.32)$$

Tomando como momento angular total a  $\mathbf{F} = \mathbf{L} + \mathbf{I}_k$ , el operador  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_k$  podrá expresarse como  $\frac{1}{2}(F^2 - I_k^2 - L^2)$ , de modo que si se escoge una base acoplada, que sea simultáneamente autoestado de  $L^2$ ,  $I_k^2$ ,  $F^2$  y  $F_z$ , el corrimiento en la energía debido a la perturbación será:

$$\langle L, I_k, F, m_F | H^{SR} | L, I_k, F, m_F \rangle = \left( -\frac{M_{\perp}}{\hbar^2} \right) \langle L, I_k, F, m_F | \mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_k | L, I_k, F, m_F \rangle, \quad (2.33)$$

donde

$$\langle L, I_k, F, m_F | \mathbf{L} \cdot \mathbf{I}_k | L, I_k, F, m_F \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [F(F+1) - I_k(I_k+1) - L(L+1)]. \quad (2.34)$$

La energía total del sistema, incluyendo la de rotación rígida de la molécula, vendrá entonces dada por:

$$E = BL(L+1) - \frac{M_{\perp}}{2} [F(F+1) - I_k(I_k+1) - L(L+1)], \quad (2.35)$$

siendo  $B$  la constante rotacional, que en unidades de frecuencia (Hz) se expresa como  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ , donde  $I$  es el momento de inercia molecular [13].

Se puede medir la constante de espín-rotación del núcleo  $k$  a partir del desdoblamiento energético producido en una transición de estado rotacional. Por ejemplo, para un núcleo de espín  $I_k = \frac{1}{2}$ ,  $F$  podrá asumir los valores  $\frac{1}{2}$  (para  $L = 0$ ),  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{3}{2}$  (para  $L = 1$ ),  $\frac{3}{2}$  y  $\frac{5}{2}$  (para  $L = 2$ ), etc. Esto implica que las energías de los estados rotacionales  $L$  se desdoblarán por la interacción espín nuclear-rotación molecular. Las diferencias energéticas entre dichos estados permiten determinar el valor de  $M_{\perp}$ .

De modo análogo, se puede entender el desdoblamiento energético que posibilita

mediciones experimentales de otro parámetro espectral que se estudia en esta Tesis, el factor rotacional  $g$  [4], vinculado al *tensor*  $\mathbf{g}$ . Este parámetro describe el momento magnético inducido por la rotación molecular en presencia de un campo magnético externo.

En este caso, el Hamiltoniano que describe el acoplamiento será:

$$H^g = -\frac{\mu_N}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}, \quad (2.36)$$

donde  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$  es el magnetón nuclear (siendo  $m_p$  la masa de un protón),  $\mathbf{L}$ , el momento angular de rotación molecular y  $\mathbf{B}$ , el campo magnético externo.

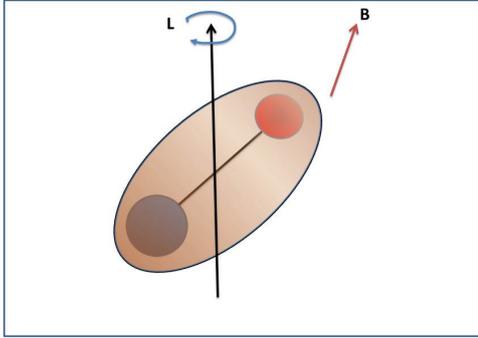


Figura 2.3: Representación esquemática del acoplamiento campo magnético externo-rotación molecular, que da origen al factor  $g$  molecular.

## 2.4. Acoplamiento espín-rotación. Expresión no relativista

La interacción de espín-rotación se genera, en ausencia de campo externo, a partir de la acción sobre un momento magnético nuclear del campo magnético intramolecular generado por el movimiento electrónico intrínseco y la rotación de la molécula [4].

De manera análoga al tratamiento dado al Hamiltoniano de apantallamiento magnético, para hallar su expresión formal en un contexto no relativista, se consideran los términos del Hamiltoniano que incluyen efectos de los campos producidos por los movimientos rotacional y electrónico intrínseco.

Los términos perturbativos que son de interés para determinar la constante de espín-rotación son aquellos que incluyen (lineal o bilinealmente) a los operadores velocidad angular molecular,  $\boldsymbol{\omega}$ , o momento de espín nuclear,  $\mathbf{I}_k$ . Los términos lineales

en  $\mathbf{I}_k$  han sido objeto de estudio en el pasado [2, 4, 14], y son:

$$\begin{aligned}
 H_p = & \frac{e\mu_N}{c} \sum_k \sum_i \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|^3} \times \left[ \mathbf{v}_i - \left(1 - \frac{Z_k m_p}{g_k M_k}\right) \mathbf{v}_k \right] \cdot g_k \mathbf{I}_k \\
 & - \frac{e\mu_N}{c} \sum_k \sum_{l \neq k} Z_l \frac{\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|^3} \times \left[ \left(1 - \frac{Z_k m_p}{g_k M_k}\right) \mathbf{v}_k - \mathbf{v}_l \right] \cdot g_k \mathbf{I}_k \quad (2.37)
 \end{aligned}$$

donde  $Z_l$  indica la carga del  $l$ -ésimo núcleo;  $e$ ,  $\mu_N$ , y  $c$  son la carga electrónica, el magnetón nuclear ( $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$ ) y la velocidad de la luz en el vacío, respectivamente. Los vectores radiales y de velocidad están referidos al sistema del centro de masa.

El segundo término del primer renglón de la ec. (2.37) tiene su origen en el movimiento de los espines nucleares; dado que el sistema rota, esta expresión tiene en cuenta la corrección de los campos, de acuerdo a la transformación de Lorentz. Además, el tercer término (proporcional a  $\frac{Z_k m_p}{g_k M_k}$ ) se origina en un efecto similar a la precesión electrónica de Thomas.

Por otro lado, la perturbación incluye también un término que da cuenta del acoplamiento de la nube electrónica al sistema rotante,  $-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e$  [4], donde  $\mathbf{J}_e = \mathbf{L}_e + \mathbf{S}_e$  es el momento angular total del sistema electrónico.

De la corrección a segundo orden a la energía, se obtiene por tanto la expresión

$$E^{(2)} = -\frac{1}{\hbar^2} \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{M}_k \cdot \mathbf{L}, \quad (2.38)$$

siendo  $\mathbf{I}_k$  el espín del núcleo  $k$ ,  $\mathbf{L}$ , el momento angular de rotación molecular, y  $\mathbf{M}_k$ , la denominada *constante de espín-rotación* del núcleo  $k$ . A partir de estas relaciones, se puede hallar la expresión de  $\mathbf{M}_k$ , tal como fue planteada originalmente en distintos trabajos realizados por Ramsey, Van Vleck y Flygare [1–4, 14]:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M}_k = & \mathbf{M}_k^{nuclear} + \frac{e}{c} \gamma_k \hbar^2 \left(1 - \frac{Z_k m_p}{g_k M_k}\right) \left[ \langle 0 | \sum_i \frac{\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_{ik} - \mathbf{r}_k \mathbf{r}_{ik}}{|\mathbf{r}_{ik}|^3} | 0 \rangle \right] \cdot \mathbf{I}^{-1} \\
 & + \frac{e}{m c} \gamma_k \hbar^2 \left[ \sum_{n>0} \frac{\langle 0 | \sum_j \frac{\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{p}_j}{|\mathbf{r}_{jk}|^3} | n \rangle \langle n | \sum_j \mathbf{r}_{j,CM} \times \mathbf{p}_j | 0 \rangle}{E_0 - E_n} + c.c. \right] \cdot \mathbf{I}^{-1}, \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

donde  $\mathbf{I}^{-1}$  es la inversa del tensor de inercia, y la razón giromagnética del núcleo  $k$  se expresa como  $\gamma_k = \frac{e}{2m_p c} g_k$ .

En la ec. (2.39) se retuvo solamente el momento angular orbital electrónico (respecto del CM),  $\mathbf{L}_e = \sum_j \mathbf{r}_{j,CM} \times \mathbf{p}_j$ , teniendo en cuenta que la expresión de  $\mathbf{M}_k$

corresponde a sistemas de capa cerrada, donde el espín electrónico total es nulo.

Al considerar moléculas en geometrías de equilibrio, los dos primeros términos de la ec. (2.39) corresponderán a una contribución que depende exclusivamente de las coordenadas nucleares, que se denotará  $\mathbf{M}_k^{nuc}$ . Aplicando teoría de respuesta lineal, la expresión final de la constante de espín-rotación podrá escribirse

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_k &= \mathbf{M}_k^{nuc} + \mathbf{M}_k^{elec} \\ &= \mathbf{M}_k^{nuc} + \frac{e^2 \hbar^2}{2 m m_p c^2} g_k \langle\langle \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \times \mathbf{p}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|^3}; (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{CM}) \times \mathbf{p} \rangle\rangle \cdot \mathbf{I}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

El primer término de la ec. (2.40) agrupa todos los términos de la constante de espín-rotación que involucran sólo operadores nucleares. Dada la estrecha relación que existe entre el segundo término de la constante de espín-rotación y la componente paramagnética del apantallamiento magnético nuclear, cuando el origen de gauge coincide con el CM molecular (ver ec. (2.18)), es posible utilizar dicha semejanza para calcular la constante de apantallamiento absoluta, como ha sido propuesto en el pasado [1, 4].

Esta semejanza da lugar a la llamada *relación de Flygare*, siempre que el origen de gauge coincida con el CM del sistema ( $\mathbf{r}_G = \mathbf{r}_{CM}$ ). Tras comparar las ecs. (2.18) y (2.40) se obtiene la relación:

$$\boldsymbol{\sigma}_k^{para} = \frac{m_p}{m \hbar^2 g_k} \mathbf{M}_k^{elec} \cdot \mathbf{I}. \quad (2.41)$$

En unidades atómicas, la relación de Flygare toma la forma

$$\boldsymbol{\sigma}_k^{para} = \frac{m_p}{g_k} \mathbf{M}_k^{elec} \cdot \mathbf{I}. \quad (2.42)$$

## 2.5. Correcciones relativistas de propiedades moleculares: modelo LRESC

El modelo LRESC consiste en un formalismo que permite expandir propiedades relativistas de segundo orden en términos de la constante de estructura fina,  $\alpha$  [30]. En esta Sección se utilizarán unidades atómicas, sistema en el cual  $\alpha = \frac{1}{c}$ . El término de orden cero da lugar a la expresión no relativista de la propiedad, mientras que las correcciones relativistas de orden más bajo se obtienen mediante el método de eliminación de pequeñas componentes [87]. El análisis de propiedades mediante este método permite reconocer mecanismos electrónicos involucrados que originan los

efectos relativistas, así como establecer relaciones entre propiedades rotacionales y magnéticas.

Los detalles de la deducción del método se encuentran exhaustivamente desarrollados en las referencias [30, 88, 89], por lo que en la presente Sección sólo se abordará un análisis de los aspectos fundamentales necesarios para la obtención de las correcciones relativistas de orden más bajo a la energía, a fin de aplicar el modelo LRESC a las propiedades rotacionales desarrolladas en esta Tesis y comparar sus expresiones con las de propiedades magnéticas.

En teoría de perturbaciones de segundo orden, la energía relativista  $E(V, W)$  para operadores  $V$  y  $W$  de 4 componentes se puede expresar como la suma de dos términos,  $E^{(e-e)}$  y  $E^{(e-p)}$ , que provienen respectivamente de considerar excitaciones que involucran los espectros de estados electrónicos de energía positiva (excitaciones e-e) y negativa, es decir creación y aniquilación de pares virtuales (electrón-positrón) en la representación de QED (excitaciones e-p),

$$E^{(e-e)}(V, W) = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0^{(4)} | V | n^{(4)}(N) \rangle \langle n^{(4)}(N) | W | 0^{(4)} \rangle}{E_0 - E_n} + c.c., \quad (2.43)$$

$$E^{(e-p)}(V, W) = \sum_n \frac{\langle 0^{(4)} | V | n^{(4)}(N+2) \rangle \langle n^{(4)}(N+2) | W | 0^{(4)} \rangle}{E_0 - E_n} - \sum_n \frac{\langle vac^{(4)} | V | n^{(4)}(2) \rangle \langle n^{(4)}(2) | W | vac^{(4)} \rangle}{E_{vac} - E_n} + c.c., \quad (2.44)$$

siendo  $|0^{(4)}\rangle$  el estado fundamental molecular, y  $|n^{(4)}(N)\rangle$  el  $n$ -ésimo estado molecular excitado, para  $N$  partículas ( $N+2$  indica la presencia de un par electrón-positrón extra); en este caso, *c.c.* indica el complejo conjugado de las expresiones precedentes.

Para desarrollar las expresiones de  $E^{(e-e)}$  y  $E^{(e-p)}$  de manera que el orden cero corresponda al límite no relativista y se retengan sólo las correcciones relativistas de orden más bajo, se toma la aproximación del Hamiltoniano de Breit-Pauli como punto de partida. De este modo se pueden expandir los elementos de matriz de los operadores de 4-componentes  $V$  y  $W$  en términos de la constante de estructura fina.

La primer fuente de efectos relativistas proviene del Hamiltoniano no perturbado de Dirac. Un espinor relativista  $|\phi_i^{(4)}\rangle$  de energía positiva

$$|\phi_i^{(4)}\rangle = \begin{pmatrix} |\phi_i^L\rangle \\ |\phi_i^S\rangle \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

vincula los espinores de Pauli por medio de las relaciones obtenidas mediante elimi-

nación de pequeñas componentes, ecs. (1.22) a (1.24), de acuerdo con la correspondiente ecuación de Dirac.

La función de onda normalizada estará dada por la expresión

$$|\phi_i^L\rangle = N|\tilde{\phi}_i\rangle = \left(1 - \frac{p^2}{8c^2}\right)|\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.46)$$

en cuya base se expanden los espinores de dos componentes que son solución del Hamiltoniano de Breit-Pauli

$$H^{BP} = H^S + D, \quad (2.47)$$

donde  $H^S$  representa el Hamiltoniano molecular de Schrödinger, y  $D$ , la suma de los efectos relativistas de menor orden, tanto monoeléctricos (*mass-velocity* ( $Mv$ ), *Darwin* ( $Dw$ ) y *spin-orbit* ( $SO$ )), como bielectrónicos [87]. En esta Tesis se consideran sólo los primeros, es decir,

$$H^{Mv} = -\frac{p^4}{8c^2} \quad (2.48)$$

$$H^{Dw} = \frac{1}{8c^2}\nabla^2 V_C \quad (2.49)$$

$$H^{SO} = \frac{1}{2c^2}\mathbf{S} \cdot (\nabla V_C \times \mathbf{p}), \quad (2.50)$$

donde  $V_C$  corresponde al potencial de Coulomb de atracción electrón-núcleo.

### 2.5.1. Expansión del término $E^{(e-e)}$

Para obtener las contribuciones que provienen de considerar el espectro electrónico de energía positiva en el desarrollo de teoría de perturbaciones relativista de segundo orden, se aplica en primer lugar la aproximación de eliminación de pequeñas componentes a los operadores  $V$  y  $W$  involucrados en el Hamiltoniano perturbativo, de modo que los elementos matriciales relativistas se expresen en término de nuevos operadores en el espacio de los espinores de Pauli  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ , es decir,

$$\langle\phi_i^{(4)}|V|\phi_j^{(4)}\rangle \cong \langle\tilde{\phi}_i|O(V)|\tilde{\phi}_j\rangle. \quad (2.51)$$

Considerar los efectos relativistas al orden más bajo, implica retener sólo los términos hasta orden  $c^{-2}$ , por lo cual el operador  $O(V)$  se puede escribir como

$$O(V) = O^{nr}(V) + O^{(2)}(V), \quad (2.52)$$

donde  $O^{nr}(V)$  es la expresión no relativista del operador y  $O^{(2)}(V)$ , la corrección relativista de menor orden.

Teniendo en cuenta este desarrollo, además de los términos que provienen del Hamiltoniano de Pauli, en la ec. (2.47), la contribución a la energía proveniente de excitaciones (e-e) está dada por

$$E^{(e-e)}(V, W) = E^{(2)}(O^{nr}(V), O^{nr}(W)) + E^{(2)}(O^{nr}(V), O^{(2)}(W)) + E^{(2)}(O^{(2)}(V), O^{nr}(W)) + E^{(3)}(O^{nr}(V), O^{nr}(W), D), \quad (2.53)$$

donde  $E^{(2)}$  y  $E^{(3)}$  son las correcciones a la energía que se obtienen mediante teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (no relativista) de segundo y tercer orden:

$$E^{(2)}(A, B) = \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0|A|n\rangle \langle n|B|0\rangle}{E_0 - E_n} + \frac{\langle 0|B|n\rangle \langle n|A|0\rangle}{E_0 - E_n} \right\}, \quad (2.54)$$

y

$$E^{(3)}(A, B, C) = \sum_{n, m \neq 0} \frac{\langle 0|A|n\rangle \langle n|B - \langle B \rangle |m\rangle \langle m|C|0\rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} + \frac{\langle 0|B|n\rangle \langle n|C - \langle C \rangle |m\rangle \langle m|A|0\rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} + \frac{\langle 0|C|n\rangle \langle n|A - \langle A \rangle |m\rangle \langle m|B|0\rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} + c.c., \quad (2.55)$$

siendo  $A$ ,  $B$  y  $C$  operadores en el espacio de  $N$ -partículas,  $|0\rangle$  el estado fundamental, autoestado del Hamiltoniano molecular de Schrödinger,  $c.c.$  el complejo conjugado de los términos precedentes y  $\langle A \rangle$  el valor medio del operador  $A$  en el estado fundamental.

Al retener en  $E^{(e-e)}$  los términos de orden  $c^0$  y  $c^{-2}$ , las expresiones de la energía en términos de los espinores de Pauli darán lugar a la suma de la contribución no relativista y las correcciones relativistas de orden más bajo.

La aplicación de este estudio a propiedades moleculares lleva a la consideración de los potenciales que dan cuenta de las interacciones magnéticas

$$V_N = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, \quad (2.56)$$

$$V_B = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B. \quad (2.57)$$

Haciendo uso de las ecs. (2.45) a (2.46), y siguiendo los pasos algebraicos (ver Apéndice A) desarrollados y discutidos en profundidad por Melo et. al. en la Ref. [30],

así como por otros en las refs. [90, 91], la ecuación (2.51) aplicada a los operadores magnéticos  $V_N$  y  $V_B$  asume las siguientes expresiones,

$$O(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N) = H^{PSO} + H^{FC/SD} + H^{PSO-K} + H^{FC/SD-K}, \quad (2.58)$$

$$O(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) = H^{OZ} + H^{SZ} + H^{OZ-K} + H^{SZ-K} + H^{B-SO}, \quad (2.59)$$

siendo  $H^{PSO}$  (*paramagnetic spin orbit*),  $H^{FC/SD}$  (*Fermi contact / spin dipolar*),  $H^{OZ}$  (*orbital Zeeman*) y  $H^{SZ}$  (*spin Zeeman*),

$$H^{PSO} = \frac{1}{c} \boldsymbol{\mu}_N \cdot \frac{\mathbf{L}_N}{r_N^3}, \quad (2.60)$$

$$H^{FC/SD} = \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}_N, \quad (2.61)$$

$$H^{OZ} = \frac{1}{2c} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}, \quad (2.62)$$

$$H^{SZ} = \frac{1}{c} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad (2.63)$$

los potenciales perturbativos no relativistas originados en la interacción electrónica con los campos magnéticos generados por los momentos dipolares magnéticos de los núcleos ( $\boldsymbol{\mu}_N$ ) y con un campo magnético externo  $\mathbf{B}$ . Los operadores  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{L}_N$  representan el momento angular orbital electrónico no relativista con respecto al centro de masa y al núcleo  $N$ , respectivamente;  $\mathbf{S}$  es el momento angular de espín electrónico no relativista.

Las correcciones relativistas de menor orden son  $H^{PSO-K}$  (*Kinetic-paramagnetic spin orbit*),  $H^{FC/SD-K}$  (*Kinetic-Fermi contact / spin dipolar*),  $H^{OZ-K}$  (*Kinetic-orbital Zeeman*),  $H^{SZ-K}$  (*Kinetic-spin Zeeman*) y  $H^{B-SO}$  (llamado *espín-órbita inducido por campo magnético*), siendo sus expresiones

$$H^{PSO-K} = -\frac{1}{4c^2} \{p^2, H^{PSO}\}, \quad (2.64)$$

$$H^{FC/SD-K} = -\frac{1}{8c^2} \{p^2, H^{FC/SD}\} + \frac{1}{2c^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nabla} V \times \mathbf{A}_N - \frac{1}{8c^3} [p^2, i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{A}_N], \quad (2.65)$$

$$H^{OZ-K} = -\frac{1}{4c^2} \{p^2, H^{OZ}\}, \quad (2.66)$$

$$H^{SZ-K} = -\frac{1}{4c^3} [3\mathbf{S}p^2 - (\mathbf{S} \cdot \mathbf{p})\mathbf{p}] \cdot \mathbf{B}, \quad (2.67)$$

$$H^{B-SO} = \frac{1}{2c^3} [(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\nabla}) V_C \mathbf{S} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) \boldsymbol{\nabla} V_C] \cdot \mathbf{B}, \quad (2.68)$$

donde  $[, ]$  y  $\{, \}$  representan, respectivamente, el conmutador y el anticonmutador de dos operadores.

### 2.5.2. Expansión del término $E^{(e-p)}$

Para considerar las contribuciones a la energía que provienen de los términos que involucran excitaciones a estados electrónicos de energía negativa, se toma en cuenta que, en la representación de QED, las soluciones negativas de la ecuación de Dirac pueden interpretarse como energías positivas correspondientes a estados positrónicos [75]. Las contribuciones no relativistas y los efectos relativistas de menor orden de  $E^{(e-p)}(V, W)$  pueden obtenerse desarrollando la diferencia de energías moleculares correspondientes al estado fundamental relativista y un estado que contiene un par electrón-positrón:

$$E_n - E_0 = 2c^2 + \Delta_{n,0} = 2c^2 \left( 1 + \frac{\Delta_{n,0}}{2c^2} \right), \quad (2.69)$$

donde  $\Delta_{n,0} = E_n - E_0 - 2c^2$  es de orden  $c^0$  o inferior, razón por la cual puede desarrollarse  $(E_n - E_0)^{-1}$  utilizando  $\frac{\Delta_{n,0}}{2c^2}$  como parámetro de expansión. De este desarrollo se obtendrá que

$$(E_0 - E_n)^{-1} \cong -\frac{1}{2c^2} \left( 2 + \frac{E_0 - E_n}{2c^2} \right). \quad (2.70)$$

De acuerdo con los resultados analizados en la Ref. [30], la contribución (e-p) a la energía asume la expresión

$$E^{(e-p)}(V, W) = \frac{1}{2c^2} [\langle \psi_0 | V P_p X(W) | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | W P_p X(V) | \psi_0 \rangle], \quad (2.71)$$

donde  $|\psi_0\rangle$  es el estado fundamental relativista en la aproximación de DHF y

$$X(V) = 2V + \frac{1}{2c^2} [H, V], \quad (2.72)$$

siendo  $H$  el Hamiltoniano relativista no perturbado, y  $P_p$  el operador de proyección sobre los estados “positrónicos”.

La ec. (2.72) puede expresarse como la suma de dos términos: el primero de ellos contiene términos de un cuerpo, mientras que el segundo considera las interacciones

bielectrónicas del Hamiltoniano. Despreciando este último, se obtiene que

$$X(V) \cong 2V + \frac{1}{2c^2} [c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta c^2, V], \quad (2.73)$$

donde  $\boldsymbol{\alpha}$  y  $\beta$  son las matrices de Dirac de dimensión  $4 \times 4$ .

Considerando que  $P_p$  es el complemento del operador de proyección sobre el subespacio de estados de energía positiva ( $P_p = 1 - P_e = 1 - \sum_e |\psi_e\rangle\langle\psi_e|$ ), la energía  $E^{(e-p)}$  puede desarrollarse en términos de la aproximación de la eliminación de pequeñas componentes. De este modo, se obtienen las contribuciones no relativista y correcciones relativistas de orden más bajo, originadas en los términos relativistas que contienen excitaciones (e-p) [30].

### 2.5.3. El apantallamiento magnético nuclear en el modelo LRESC

En la presente Sección se desarrollan exclusivamente los términos del apantallamiento magnético nuclear que provienen de excitaciones (e-e), según el modelo LRESC. Sólo éstos interesan a los efectos de alcanzar los objetivos propuestos en esta Tesis.

Los desarrollos de la Sección 2.5.1 permiten escribir la energía de apantallamiento como (ver Apéndice A)

$$\begin{aligned} E^{\sigma(e-e)}(V_N, V_B) = & E^{(2)}(H^{PSO}, H^{OZ}) + E^{(2)}(H^{PSO-K}, H^{OZ}) \\ & + E^{(2)}(H^{PSO}, H^{OZ-K}) + E^{(2)}(H^{FC/SD}, H^{SZ-K} + H^{B-SO}) \\ & + E^{(3)}(H^{PSO}, H^{Mv/Dw}, H^{OZ}) \\ & + E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, H^{OZ}) + E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, H^{SZ}). \end{aligned} \quad (2.74)$$

Se retienen sólo los términos monoeléctricos *Mass-velocity* ( $H^{Mv}$ ), *Darwin* ( $H^{Dw}$ ), y *Spin-orbit* ( $H^{SO}$ ), ecs. (2.48), (2.49) y (2.50), respectivamente.

En el primer término de la ec. (2.74) se recupera la expresión no relativista de la contribución paramagnética de la energía de apantallamiento nuclear, mientras que los términos restantes corresponden a efectos relativistas.

Los términos de la contribución (e-e) del apantallamiento magnético nuclear del núcleo  $N$ , según el modelo LRESC y siguiendo la nomenclatura utilizada en la

literatura, serán [30, 88]:

$$\begin{aligned}
 \sigma_N^{(e-e)} &= \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} E^{\sigma(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) \\
 &= \sigma_N^{para-NR} \\
 &\quad + \sigma_N^{PSO-K} + \sigma_N^{OZ-K} + \sigma_N^{SZ-K} + \sigma_N^{B-SO} \\
 &\quad + \sigma_N^{para-Mv/Dw} + \sigma_N^{SO-L} + \sigma_N^{SO-S}, \tag{2.75}
 \end{aligned}$$

donde

$$\sigma_N^{para-NR} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ} \rangle\rangle \tag{2.76}$$

$$\sigma_N^{PSO-K} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{PSO-K}; H^{OZ} \rangle\rangle \tag{2.77}$$

$$\sigma_N^{OZ-K} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ-K} \rangle\rangle \tag{2.78}$$

$$\sigma_N^{SZ-K} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{FC/SD}; H^{SZ-K} \rangle\rangle \tag{2.79}$$

$$\sigma_N^{B-SO} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{FC/SD}; H^{B-SO} \rangle\rangle \tag{2.80}$$

$$\sigma_N^{para-Mv/Dw} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{PSO}; H^{Mv/Dw}; H^{OZ} \rangle\rangle \tag{2.81}$$

$$\sigma_N^{SO-L} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{FC/SD}; H^{SO}; H^{OZ} \rangle\rangle \tag{2.82}$$

$$\sigma_N^{SO-S} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_N \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{FC/SD}; H^{SO}; H^{SZ} \rangle\rangle. \tag{2.83}$$

El primer término de este desarrollo,  $\sigma_N^{para-NR}$ , representa la contribución paramagnética del tensor no relativista de apantallamiento magnético (segundo término de la ec. (2.18)). Los términos subsecuentes corresponden a contribuciones relativistas al orden más bajo en la expansión en función de  $1/c$ .

PARTE III:

DESARROLLO

---

## Capítulo 3

# Hamiltoniano molecular

En este Capítulo se plantea un Hamiltoniano molecular que contiene los términos de interés para deducir las expresiones teóricas de los tensores de espín-rotación y rotacional  $g$ , en el que los electrones son estudiados dentro del marco relativista de Dirac y los núcleos, según la formulación de Schrödinger e incluyendo efectos relativistas de manera perturbativa.

En química cuántica relativista, el Hamiltoniano electrónico para núcleos fijos es un Hamiltoniano efectivo de Dirac que incluye el potencial nuclear de Coulomb y el operador que describe la interacción interelectrónica de Coulomb-Breit. Este último operador, por medio de la aproximación semi-relativista de menor orden, da origen al potencial de Coulomb y términos que pueden interpretarse como interacciones magnéticas que involucran a los momentos magnéticos orbital y de espín de los electrones [92].

Una original formulación teórica basada en este Hamiltoniano electrónico de Dirac dio origen a la primera expresión del tensor de espín-rotación relativista, elaborada en el contexto de la investigación que dio origen a esta Tesis, y se encuentra publicada en la Ref. [8]. Posteriormente, mediante un desarrollo similar, se propuso una formulación teórica del tensor rotacional  $g$  molecular [66].

Partiendo de un Hamiltoniano electrónico relativista (según la formulación de Dirac) y considerando la dinámica nuclear en un contexto no relativista (por medio del Hamiltoniano de Schrödinger), se utilizó teoría de perturbaciones para tratar como potenciales perturbativos a las interacciones magnéticas que incluyen a los núcleos; se consideraron los campos magnéticos que éstos generan y su interacción con los operadores electrónicos relativistas y con los demás núcleos, cuyos operadores son descriptos de manera no relativista.

El efecto de los campos generados por la rotación de los espines nucleares se

introduce de manera perturbativa; por ello, en la Ref. [8] se recurre a la transformación de Lorentz, al orden más bajo, de los campos electromagnéticos por ellos generados. Esta aproximación es justificada por considerar núcleos en un contexto no relativista. Como se verá en Secciones posteriores, esta formulación da origen a una descripción adecuada del tensor de espín-rotación.

De modo alternativo, podría plantearse el problema partiendo de un Hamiltoniano molecular que considere tanto electrones como núcleos de espín 1/2 (puntuales y despreciando la anisotropía de espín) según el formalismo de Dirac:

$$H = \sum_i (c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta_i m_i c^2) + \sum_{i < j} q_i q_j \left\{ \frac{1}{r_{ij}} - \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \left[ \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left( 1 - \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \right] \cdot \boldsymbol{\alpha}_j \right\}, \quad (3.1)$$

donde los subíndices  $i$  y  $j$  hacen referencia tanto a electrones como núcleos ( $q_i$  y  $q_j$  representan sus cargas eléctricas). Esta expresión toma en cuenta tanto las energías cinéticas de núcleos y electrones, como las interacciones electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo, de tipo de Coulomb ( $\frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ ), magnéticas y de retardo, obtenidas en el contexto de QED.

Este complejo tratamiento del problema puede abordarse a partir de trabajos realizados en la primera mitad del siglo XX, en los cuales se estudiaron de manera exhaustiva las interacciones interelectrónicas [92, 93], y entre un electrón y un núcleo [60], incluyendo efectos de interacciones magnéticas y de retardo. Utilizando transformaciones de Foldy-Wouthuysen, se obtuvieron expresiones de 4 componentes de Pauli [61, 62, 94] que naturalmente dan origen a las interacciones entre momentos magnéticos en movimiento. Más cerca en el tiempo se han realizado aplicaciones al estudio de la dinámica relativista de partículas de espín 1/2 en campos magnéticos homogéneos [95], así como de un sistema atómico en movimiento, con núcleo de espín 1/2 [96], y espín 0 [97].

Debe recordarse, sin embargo, que las interacciones de Breit, tal como se plantean en la ec. (3.1) se apoyan en aproximaciones descritas en [77]. El segundo término es sólo una aproximación a la interacción relativista entre partículas, derivada en el contexto de QED. Un tratamiento correcto debería incluir procesos en los que ocurren creaciones de pares (partícula-antipartícula), que no son tratados de manera exacta en la expresión propuesta.

Se plantea en esta Tesis el formalismo desarrollado en la Ref. [8].

### 3.1. Acoplamiento de los estados electrónicos a la rotación molecular

A partir de esta Sección se hace uso de unidades atómicas gaussianas, dado que éstas posibilitan una mejor comprensión del orden relativo a  $1/c$  de los factores relativistas que aparecen en los análisis.

El efecto de la rotación molecular sobre los estados electrónicos puede describirse en el Hamiltoniano de un sistema molecular mediante correcciones de primer orden a la aproximación de Born-Oppenheimer.

Como se indicó en la Sección 1.2.1, la función de onda molecular, al orden más bajo, es separable como producto de la solución del Hamiltoniano electrónico para núcleos en posiciones fijas  $\psi(x|X)$ , y la función de onda nuclear  $\Phi(X)$ , que es solución de un Hamiltoniano efectivo en el cual las interacciones electrón-núcleo son reemplazadas por el correspondiente valor medio sobre la función de onda electrónica para cada configuración nuclear.

Al orden cero de la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda electrónica  $\psi(x|X)$  es solución del Hamiltoniano relativista de Dirac, para cada configuración nuclear fija  $X$ ,

$$H_{el}(X) \psi(x|X) = (H_1^D + V^{CB} + V_{eN}(X)) \psi(x|X) = \epsilon(X) \psi(x|X), \quad (3.2)$$

donde  $H_1^D$ ,  $V^{CB}$  y  $V_{eN}(X)$  representan el Hamiltoniano monoeléctrico de Dirac, el potencial electrónico de Coulomb-Breit y las interacciones electrón-núcleo de Coulomb, respectivamente.

Al introducir la ec. (3.2) en el Hamiltoniano molecular, se pueden desacoplar los estados electrónico y nuclear, tal como plantea la aproximación de Born-Oppenheimer, partiendo del problema del sistema molecular:

$$\psi(x|X) [\epsilon(X) + V_N] \Phi(X) + T_N \psi(x|X) \Phi(X) = \psi(x|X) E \Phi(X). \quad (3.3)$$

Para ello es preciso analizar el efecto de la aplicación del operador energía cinética nuclear  $T_N$  sobre el estado molecular  $\Psi(x, X) = \psi(x|X) \Phi(X)$ , que puede entenderse como la suma de dos términos:

$$T_N \psi(x|X) \Phi(X) = \psi(x|X) T_N \Phi(X) + T_N^{(1)} \psi(x|X) \Phi(X). \quad (3.4)$$

Debe resaltarse que el operador  $T_N$  actúa tanto sobre la función de onda nuclear

como sobre la electrónica, ya que esta última depende de las coordenadas de los núcleos; es por esta razón que  $T_N^{(1)} \psi(x|X) \Phi(X)$  recoge aquellos términos en los cuales el operador momento nuclear actúa al menos una vez sobre las coordenadas nucleares de la función de onda electrónica.

Despreciando los términos que resultan de la aplicación de  $T_N$  sobre la función de onda electrónica es posible resolver los problemas electrónico y nuclear de manera desacoplada, tal como se realiza bajo la aproximación de Born-Oppenheimer. Los términos despreciados acoplan las dinámicas nuclear y electrónica y pueden ser estudiados utilizando teoría de perturbaciones.

Si se considera que las distancias internucleares permanecen invariables, el Hamiltoniano nuclear corresponderá al de un rotor rígido. En tal caso su energía cinética estará dada por [27]:

$$T_N = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_N = \frac{1}{2} \mathbf{L}_N \cdot \mathbf{I}_N^{-1} \cdot \mathbf{L}_N, \quad (3.5)$$

donde  $\boldsymbol{\omega}$  es la velocidad angular de los núcleos,  $\mathbf{I}_N$  el tensor de inercia nuclear, y  $\mathbf{L}_N$  el momento angular orbital para las coordenadas nucleares con respecto a su centro de masa.

Al aplicar este Hamiltoniano a la función de onda molecular se obtiene la expresión

$$\begin{aligned} T_N \psi(x|X) \Phi(X) &= \psi(x|X) \frac{1}{2} \mathbf{L}_N \cdot \mathbf{I}_N^{-1} \cdot \mathbf{L}_N \Phi(X) + \\ &\quad \mathbf{L}_N \psi(x|X) \cdot \boldsymbol{\omega} \Phi(X) + \\ &\quad \Phi(X) \frac{1}{2} \mathbf{L}_N \cdot \mathbf{I}_N^{-1} \cdot \mathbf{L}_N \psi(x|X), \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde es posible identificar en el primer término la rotación pura de los núcleos, es decir  $\psi(x|X) \frac{\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_N}{2} \Phi(X)$ ; el segundo y tercer término de la ec. (3.6) provienen de la aplicación del operador de energía cinética a la parte electrónica de la función de onda molecular; estos describen los efectos de la rotación nuclear en el sistema electrónico y son despreciados en la aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero.

Dado que la función de onda electrónica se describe en un sistema de referencia fijo a la molécula, y teniendo presente que  $\mathbf{L}_N$  es el generador de rotaciones de las coordenadas nucleares, la aplicación de este operador sobre las variables nucleares de la función de onda electrónica produce una rotación pasiva del sistema de referencia al cual están referidos los electrones (posiciones nucleares fijas); esto es equivalente a considerar la rotación rígida del sistema electrónico *en sentido opuesto*, el cual

es descrito por el operador momento angular electrónico total  $\mathbf{J}_e$ , en un contexto relativista de 4 componentes, y que comprende los momentos orbital y de espín, tomado con respecto al CM del sistema, es decir,

$$\mathbf{L}_N \psi(x|X) = -\mathbf{J}_e \psi(x|X) = -\left(\mathbf{L}_e + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma}\right) \psi(x|X), \quad (3.7)$$

donde el operador de espín relativista  $\mathbf{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma}$  se define a partir de las matrices de Pauli  $\boldsymbol{\sigma}$  teniendo en cuenta que

$$\boldsymbol{\Sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

De la aplicación del operador  $T_N^{(1)}$  sobre la función de onda molecular se obtienen dos términos, uno cuadrático en  $\mathbf{J}_e$ , que puede interpretarse como el potencial centrífugo en el estado electrónico debido a la rotación molecular, mientras el restante acopla el momento angular total del sistema electrónico,  $\mathbf{J}_e$ , con el momento  $\mathbf{L}_N$ , que describe la rotación nuclear. Sólo este último merece ser considerado para llevar a cabo el análisis del tensor de espín-rotación, así como del tensor rotacional  $g$ . Por lo tanto, el término del Hamiltoniano perturbativo que proviene del acoplamiento de Born-Oppenheimer toma la forma

$$H_{BO}^{(1)} = -\mathbf{L}_N \cdot \mathbf{I}_N^{-1} \cdot \mathbf{J}_e = -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e. \quad (3.9)$$

Es necesario recordar que el operador  $\mathbf{L}_N$ , de acuerdo con la ec. (3.6), debe aplicarse exclusivamente a la función de onda nuclear.

El razonamiento planteado hasta el momento sigue los pasos del desarrollo de Flygare para la deducción de un Hamiltoniano de espín-rotación no relativista [2, 3]. Cabe remarcar que también en ese régimen el operador que acopla la rotación molecular al estado electrónico es el momento angular electrónico total, con la particularidad de que, al postular una teoría para sistemas de capa cerrada, la contribución de espín es idénticamente nula; esta es la razón por la que la expresión no relativista (ver ec. (2.40)) contiene sólo el operador momento angular orbital. En la contraparte relativista, dado que el operador de espín no conmuta con el Hamiltoniano de Dirac, tanto la contribución de momento angular orbital como la de espín son no nulas, y será el operador  $\mathbf{J}_e$  de dimensión  $4 \times 4$  el que contribuirá al Hamiltoniano de espín-rotación y del factor rotacional  $g$ .

### 3.1.1. Contribución de las interacciones de Breit

En línea con el desarrollo previamente presentado, resulta necesario definir un segundo efecto producido por la rotación molecular sobre el sistema electrónico. Mientras que en el análisis precedente las interacciones electrostáticas entre núcleos rotantes y electrones dan origen al Hamiltoniano de interacción  $H_{BO}^{(1)}$ , es posible definir otro término de acoplamiento basado en los efectos magnéticos y de retardo producidos por cada carga nuclear en movimiento.

Para describir apropiadamente un Hamiltoniano que tome en cuenta estos efectos, se recurre a desarrollos en el marco de la QED. Los términos magnéticos y de retardo originados en el movimiento de una carga nuclear poseen una dependencia lineal con su velocidad (y por lo tanto con  $\boldsymbol{\omega}$  en el caso de núcleos rotantes), razón por la cual son de interés en esta Tesis.

En el marco de la QED, estos efectos han sido descritos y publicados (como se mencionó al inicio de este Capítulo) para el caso de interacciones electrón-núcleo, para núcleos de espín 1/2 [96] y espín 0 [97]. En ambos casos el resultado obtenido es similar al de la interacción de Breit electrón-electrón [98–100], reemplazando uno de los operadores velocidad electrónica por su equivalente nuclear. El Hamiltoniano de Breit electrón-núcleo toma la forma

$$H_B^{(1)} = c \sum_{iN} \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{D}_N \cdot \boldsymbol{\beta}_N, \quad (3.10)$$

con

$$\mathbf{D}_N = \frac{Z_N}{c} \left[ \frac{1}{r_{iN}} - \frac{1}{2r_{iN}} \left( \frac{\mathbf{I}r_{iN}^2 - \mathbf{r}_{iN}\mathbf{r}_{iN}}{r_{iN}^2} \right) \right], \quad (3.11)$$

donde  $\boldsymbol{\alpha}$  son las matrices de Dirac electrónicas,  $\boldsymbol{\beta}_N$  representa la velocidad nuclear relativa a  $c$ , y  $\mathbf{r}_{iN}$  es el vector que indica la posición del electrón  $i$  con respecto al núcleo  $N$ .

La aplicación del Hamiltoniano de la ec. (3.10) sobre la función de onda molecular da lugar a términos que son lineales en la velocidad angular molecular  $\boldsymbol{\omega}$ , y surgen de aplicar el operador  $\boldsymbol{\beta}_N$  a las variables nucleares de la función de onda nuclear.

Dado que la contribución de este operador es de orden  $1/c^2$ , al igual que las correcciones de menor orden del Hamiltoniano perturbativo obtenido en la Sección 3.1, es necesario incluir este efecto para alcanzar una aproximación relativista consistente.

### 3.2. Interacciones electromagnéticas

Los campos electromagnéticos generados por un núcleo  $N$  en movimiento pueden ser estudiados desde el sistema de laboratorio por medio de transformaciones de Lorentz. Teniendo en cuenta que se estudia su dinámica en un contexto no relativista, se considera suficiente aplicar una transformación de los campos al orden más bajo. Bajo estas consideraciones, los campos electromagnéticos generados por el núcleo  $N$ , de carga  $Z_N$  y momento magnético de espín  $\boldsymbol{\mu}_N$ , serán:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{Z_N}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|} + \frac{\mathbf{p}_N}{m_N c} \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}), \quad (3.12)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) + \frac{Z_N \mathbf{p}_N}{m_N c |\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|}, \quad (3.13)$$

donde el potencial vector  $\mathbf{A}_N(\mathbf{r})$  está asociado al campo magnético generado por los momentos magnéticos de espín nucleares:

$$\mathbf{A}_N(\mathbf{r}) = \frac{\boldsymbol{\mu}_N \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3}. \quad (3.14)$$

En las expresiones anteriores,  $\mathbf{r}_N$ ,  $\mathbf{p}_N$  y  $m_N$  son, respectivamente, la posición, momento lineal y masa del núcleo  $N$ .

Es de central importancia mencionar que la ambigüedad que se presenta en el segundo término de la ec. (3.13), donde los operadores  $\mathbf{r}_N$  y  $\mathbf{p}_N$  (que no conmutan) aparecen sin un orden determinado, se resuelve según el tratamiento detallado que se presentó en la Sección 3.1.1; se mostró que los efectos de interacción magnética entre núcleo y electrón, ambos en movimiento respecto del sistema de laboratorio, tienen su origen en las interacciones de Breit entre las partículas.

Considerando que la interacción de Coulomb forma parte del Hamiltoniano no perturbado del sistema, las ecs. (3.12) y (3.13) indican las interacciones electromagnéticas que afectan a los electrones relativistas, y serán incluidas en un Hamiltoniano perturbativo de la forma [87]:

$$\begin{aligned} h_{eN}^{(1)} &= -\boldsymbol{\beta}_N \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) + \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}_N Z_N}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|} \\ &= (\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{\beta}_N) \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) + \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}_N Z_N}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

donde  $\boldsymbol{\beta}_N = \frac{\mathbf{p}_N}{m_N c}$  representa la velocidad de los núcleos relativa a la velocidad de la

luz en el vacío,  $c$ .

La transformación del campo (o, equivalentemente, el potencial) eléctrico, que llevó a incluir el potencial magnético originado en el espín nuclear, permite escribir la interacción entre el momento magnético de espín del núcleo  $N$  y los electrones en término de  $c(\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{\beta}_N)$ , es decir su velocidad respecto del núcleo  $N$ .

Siguiendo los razonamientos planteados por Van Vleck<sup>1</sup> para estudiar las interacciones magnéticas entre espines electrónicos y cargas nucleares y electrónicas en movimiento (extendida luego por el mismo autor y colaboradores al análisis del mismo fenómeno considerando espines nucleares en lugar de electrónicos [14]), se encuentra un nuevo término de acoplamiento espín-órbita en el Hamiltoniano perturbativo, equivalente al de la precesión de Thomas para el caso electrónico [101], aplicado en este caso al núcleo  $N$ , respecto de las posiciones electrónicas y de los núcleos  $M$  ( $M \neq N$ ).

La consideración de este efecto, introducido originalmente por Van Vleck [14] y retomado luego en el trabajo de Flygare [2], se pone de manifiesto en sus formulaciones del Hamiltoniano de espín-rotación no relativista, y toma la expresión:

$$h^{SO} = \frac{1}{2m_N^2 c^2} \mathbf{I}_N \cdot (-\mathbf{E}(\mathbf{r}_N) \times \mathbf{p}_N), \quad (3.16)$$

donde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_N)$  es el operador de campo eléctrico total en la posición del núcleo  $N$ , producido tanto por los electrones como por los demás núcleos del sistema. Este operador puede separarse en contribuciones electrón-núcleo y núcleo-núcleo:

$$\begin{aligned} h_{eN}^{SO} &= \frac{Z_N}{2m_N^2 c^2} \mathbf{I}_N \cdot \left( \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} \times \mathbf{p}_N \right) \\ &= \frac{Z_N}{2m_N c} \boldsymbol{\beta}_N \cdot \left( \mathbf{I}_N \times \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} \right), \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} h_{MN}^{SO} &= -\frac{Z_M Z_N}{2m_N^2 c^2} \mathbf{I}_N \cdot \left( \frac{(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \times \mathbf{p}_N \right) \\ &= -\frac{Z_M Z_N}{2m_N c} \boldsymbol{\beta}_N \cdot \left( \mathbf{I}_N \times \frac{(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Este último término constituye una de las interacciones internucleares a tener en cuenta en el Hamiltoniano de interés, precisamente porque depende del momento de

<sup>1</sup>Puede verse la ec. (37) de la Ref. [26].

espín nuclear,  $\mathbf{I}_N$ , y del momento angular de rotación de los núcleos, a través del operador  $\beta_N$ .

Los demás términos de esta naturaleza se obtienen considerando que el núcleo  $M$ , de carga  $Z_M$  y momento magnético de espín  $\boldsymbol{\mu}_M$ , está en movimiento con respecto al sistema de laboratorio, y por lo tanto posee un momento dipolar eléctrico asociado,  $\mathbf{d}_M = \beta_M \times \boldsymbol{\mu}_M$  [101]. Las interacciones electromagnéticas de este núcleo con los campos generados por el núcleo  $N$ , expresados en las ecs. (3.12) y (3.13), se obtienen a partir del Hamiltoniano no-relativista del núcleo  $M$  en presencia de campos externos, es decir:

$$h_M = \frac{1}{2m_M} \left( \mathbf{p}_M - \frac{Z_M}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_M) \right)^2 + Z_M \phi(\mathbf{r}_M) - \mathbf{d}_M \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_M) - \boldsymbol{\mu}_M \cdot \nabla_M \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_M). \quad (3.19)$$

El tercer término de esta expresión representa la interacción del momento dipolar eléctrico del núcleo  $M$ , asociado a su momento de espín, con el campo eléctrico. Esta expresión incluye correctamente la interacción electrostática de una partícula de carga  $Z_M$  y momento dipolar  $\mathbf{d}_M$ .

Partiendo de esta expresión, y considerando los campos eléctrico y magnético generados por el núcleo  $N$ , se puede escribir el Hamiltoniano de interacción internuclear como:

$$h_{NM}^{(1)} = -\frac{1}{2} \{Z_M \beta_M, \mathbf{A}(\mathbf{r}_M)\} + \frac{Z_M^2}{2m_M c^2} A^2(\mathbf{r}_M) + Z_M \phi(\mathbf{r}_M) - \mathbf{d}_M \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_M) - \boldsymbol{\mu}_M \cdot \nabla_M \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_M). \quad (3.20)$$

Teniendo en cuenta que el campo eléctrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_M)$  es el opuesto del gradiente del potencial de la ec. (3.12) en la posición del núcleo  $M$ , y dejando de lado los términos bilineales en el momento magnético ( $A^2(\mathbf{r}_M)$ ), así como los bilineales en las velocidades nucleares (originados en el término  $-\mathbf{d}_M \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_M)$ ), se obtienen los potenciales de interacción

$$h_{NM}^{(1)} = -Z_M (\beta_M - \beta_N) \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_M) + (\boldsymbol{\mu}_M \times \beta_M) \cdot \left( Z_N \frac{(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \right) - \boldsymbol{\mu}_M \cdot \nabla_M \times \left[ \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_M) + \frac{Z_N \beta_N \times (\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \right]. \quad (3.21)$$

En esta expresión se dejó de lado la interacción de Coulomb internuclear, dado que ésta forma parte del Hamiltoniano no perturbativo.

El primer término de la ec. (3.21) expresa las interacciones del movimiento orbital del núcleo  $M$  con el momento magnético del núcleo  $N$ , y la de la carga del núcleo  $M$  con el potencial escalar del núcleo  $N$ . El segundo, describe la interacción electrostática del dipolo eléctrico (asociado al dipolo magnético del núcleo  $M$  en movimiento) con el campo de Coulomb del núcleo  $N$  (reteniendo sólo el término de menor orden). El último da cuenta de la interacción magnética de los momentos magnéticos de ambos núcleos, y la del momento magnético del núcleo  $M$  con el movimiento orbital del núcleo  $N$ .

La ec. (3.21) puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
 h_{NM}^{(1)} = & -Z_M(\boldsymbol{\beta}_M - \boldsymbol{\beta}_N) \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_M) - Z_N(\boldsymbol{\beta}_N - \boldsymbol{\beta}_M) \cdot \mathbf{A}_M(\mathbf{r}_N) \\
 & - \boldsymbol{\mu}_M \cdot \nabla_M \times \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_M).
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Considerando que el último término es la interacción dipolo-dipolo, el operador  $h_{NM}$  es hermítico y simétrico en  $N$  y  $M$ . Cada dipolo magnético interactúa con los demás núcleos en movimiento relativo a él; esto se aprecia teniendo en cuenta la presencia de las velocidades relativas en los dos primeros términos. El último término indica la mutua interacción directa entre los dipolos magnéticos.

Si se incluyen los efectos tipo espín-órbita análogos a los de precesión de Thomas electrónica,  $h_{eN}^{SO}$  y  $h_{NM}^{SO}$ , en los Hamiltonianos de interacción electrón-núcleo  $h_{eN}$  (ec. (3.15)) y núcleo-núcleo  $h_{NM}$  (ec. (3.21)), se tendrá:

$$\begin{aligned}
 h_{eN} &= (\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{\beta}_N) \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) + \frac{Z_N}{2m_N c} \boldsymbol{\beta}_N \cdot \left( \mathbf{I}_N \times \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} \right) + Z_N \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}_N}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|} \\
 &= \frac{g_N}{2m_p c} \left[ \boldsymbol{\alpha} - \left( 1 - \frac{Z_N m_p}{m_N g_N} \right) \boldsymbol{\beta}_N \right] \cdot \left( \mathbf{I}_N \times \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} \right) + Z_N \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}_N}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|},
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

y

$$\begin{aligned}
 h_{NM} &= -Z_M(\boldsymbol{\beta}_M - \boldsymbol{\beta}_N) \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_M) - \frac{Z_M Z_N}{2m_N c} \boldsymbol{\beta}_N \cdot \left( \mathbf{I}_N \times \frac{(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \right) \\
 &= -\frac{Z_M g_N}{2m_p c} \left[ \boldsymbol{\beta}_M - \left( 1 - \frac{Z_N m_p}{m_N g_N} \right) \boldsymbol{\beta}_N \right] \cdot \left( \mathbf{I}_N \times \frac{(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \right),
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

donde en  $h_{NM}$  se han retenido sólo los términos bilineales en la velocidad y el espín

nuclear, que son los que contribuyen al Hamiltoniano de espín-rotación.

Estas expresiones (salvo el término  $Z_N \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}_N}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|}$ ) son completamente equivalentes a las ecs. (1.1) y (1.3) del desarrollo no relativista presentado por Gunther-Mohr y colaboradores en la Ref. [14]<sup>2</sup>.

Concluida esta discusión, se cuenta con un Hamiltoniano que considera las interacciones entre electrones (considerados en un contexto relativista) y núcleos (descritos según el formalismo no relativista de Schrödinger) en ausencia de campos magnéticos externos, e incluyendo los efectos de transformaciones de campos electromagnéticos debidos a los movimientos nucleares. El análisis de este Hamiltoniano se hace entonces en término de operadores definidos en el sistema inercial de laboratorio, evitando consideraciones sobre sistemas rotantes. El acoplamiento entre la rotación molecular y la dinámica de la distribución electrónica tiene su origen en un efecto “inercial”, que se obtiene como corrección a la aproximación de orden cero de Born-Oppenheimer, como fue sugerido en los trabajos de Van Vleck [14] y Flygare [4] para obtener el tensor de espín-rotación no relativista.

El Hamiltoniano molecular definido a partir del producto tensorial de los espacios de Dirac-Fock para los electrones y de Schrödinger para los núcleos podrá escribirse como

$$H_{mol} = H_1^D + V^{CB} + V_{eNuc} + T_{Nuc} + V_{Nuc} + H_{eNuc} + H_{Nuc}, \quad (3.25)$$

donde

$$H_1^D = \sum_i (c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta c^2), \quad (3.26)$$

$$V^{CB} = \sum_{i < j} \left\{ \frac{1}{r_{ij}} - \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \left[ \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left( \frac{\mathbf{I}r_{ij}^2 - \mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \right] \cdot \boldsymbol{\alpha}_j \right\}, \quad (3.27)$$

$$V_{eNuc} = - \sum_{i,N} \frac{Z_N}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N|}, \quad (3.28)$$

$$T_{Nuc} = \sum_N \frac{p_N^2}{2m_N}, \quad (3.29)$$

$$V_{Nuc} = \sum_{N < M} \frac{Z_N Z_M}{|\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_M|}, \quad (3.30)$$

<sup>2</sup>La velocidad electrónica no relativista  $\mathbf{v}_i$ , del trabajo de Gunther-Mohr *et.al.*, se reemplaza en esta Tesis por el operador relativista  $c\boldsymbol{\alpha}_i$ .

$$H_{eNuc} = \sum_N \left( h_{eN}^{(1)} + h_{eN}^{SO} \right) = \sum_N h_{eN}, \quad (3.31)$$

$$H_{Nuc} = \sum_{N < M} \left( h_{NM}^{(1)} + h_{NM}^{SO} \right) = \sum_{N < M} h_{NM}, \quad (3.32)$$

siendo  $\beta$  y  $\alpha$  las matrices de Dirac, y todos los operadores electrónicos deben entenderse definidos en el espacio de Dirac-Fock.  $V^{CB}$  representa la interacción de Coulomb-Breit electrónica, también definida en el espacio de Dirac-Fock.

En el caso particular en que el sistema molecular se encuentra en una región de campo magnético externo uniforme  $\mathbf{B}_0$ , las interacciones del mismo con electrones y núcleos serán consideradas en un Hamiltoniano perturbativo. Para el sistema electrónico, las interacciones relativistas se obtendrán haciendo uso del acoplamiento minimal. En particular, para el electrón  $i$  esto da lugar al término

$$h_{eB} = \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{A}_B(\mathbf{r}_{iG}) = \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G), \quad (3.33)$$

donde  $\mathbf{r}_G$  es la posición del origen de gauge (arbitrario) del potencial magnético. Del mismo modo, partiendo del Hamiltoniano de Schrödinger del núcleo  $N$ , se obtendrá la expresión que da cuenta de su interacción con en el campo magnético:

$$h_{NB} = -Z_N \boldsymbol{\beta}_N \cdot \mathbf{A}_B(\mathbf{r}_{NG}) = -Z_N \boldsymbol{\beta}_N \cdot \frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \times (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_G). \quad (3.34)$$

Dada la arbitrariedad en la elección del origen de gauge, en lo que sigue de esta Tesis se considerará al mismo en la posición del CM de la molécula.

Al Hamiltoniano molecular,  $H_{mol}$ , simplemente se adicionarán los términos

$$H_{eB} = \sum_i h_{eB}, \quad (3.35)$$

$$H_{NB} = \sum_N h_{NB}. \quad (3.36)$$

---

## Capítulo 4

# Tensor de espín-rotación

El Hamiltoniano de espín-rotación describe el acoplamiento entre el momento de espín de un núcleo  $N$ ,  $\mathbf{I}_N$ , y el momento angular de rotación nuclear,  $\mathbf{L}$ , por medio del tensor de espín-rotación  $\mathbf{M}_N$  [2, 14, 26],

$$H^{SR} = -\frac{1}{\hbar^2} \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{M}_N \cdot \mathbf{L}. \quad (4.1)$$

Sus autoestados pertenecen al subespacio de estados rotacionales moleculares, dando lugar a desdoblamientos de sus niveles energéticos.

Para obtener una expresión teórica del tensor  $\mathbf{M}_N$  es necesario identificar los términos del Hamiltoniano molecular que involucran operadores de espín nuclear y de efectos de rotación molecular. Esto implica que deben retenerse aquellos términos de interacción internuclear y núcleo-electrón de los núcleos en movimiento, en el sistema de laboratorio [2–4]. Dado que los momentos lineales de los núcleos están vinculados a  $\mathbf{L}$  mediante la relación

$$\mathbf{L} = \sum_N \mathbf{r}_N \times \mathbf{p}_N, \quad (4.2)$$

se deben retener sólo los términos del Hamiltoniano que sean lineales en  $\mathbf{p}_N$ . En este Capítulo se presenta una extensión de trabajos previos [4, 14] que considera la dinámica electrónica en un contexto relativista, mientras que los núcleos se estudian en un marco no relativista. Esta última consideración se apoya en el hecho de que la energía cinética molecular en un estado rotacional es mucho menor que su energía de reposo, es decir, la velocidad nuclear cumple la relación  $\frac{v}{c} \ll 1$ . Al igual que en trabajos previos, las consideraciones del presente desarrollo se apoyan en el modelo

de rotor rígido para la dinámica nuclear, de donde se tiene que

$$\mathbf{p}_N = m_N \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{N,CM}, \quad (4.3)$$

donde  $\mathbf{r}_{N,CM}$  es la posición del núcleo  $N$  con respecto al CM molecular,  $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L}$  es la velocidad angular del sistema, y el tensor de inercia con respecto al CM para la geometría de equilibrio está dado por  $\mathbf{I}$ .

## 4.1. Hamiltoniano de interacción espín-rotación

La teoría de perturbaciones permite analizar el Hamiltoniano molecular que da origen a la expresión del tensor de espín-rotación. Se buscan primero todos aquellos términos que involucran operadores de espín nuclear y de efectos de rotación molecular. Dado que existen términos lineales y bilineales en los dos operadores mencionados, se los considerará en el marco de la teoría de perturbaciones de primero y segundo orden. En esta Tesis se aplica la metodología seguida en la Ref. [30], siendo elementos centrales de esta teoría los siguientes aspectos:

- En primer lugar, se considera un estado relativista en la aproximación *no-pair* (sin creación de pares) como estado no perturbado de referencia. Este estado está bien definido en el subespacio  $N$ -electrónico de Dirac-Fock expandido por determinantes de Slater. Estos se construyen con funciones de onda del espectro de soluciones de energía positiva del Hamiltoniano monoeléctrico de Dirac [102], es decir de un electrón en el campo coulombiano de los núcleos atómicos. No se consideran los efectos de términos electrón-positrón.
- La siguiente consideración se enmarca en el ámbito de la representación de los estados electrónicos de energía negativa según la electrodinámica cuántica (QED). Se relacionan estas soluciones del Hamiltoniano de Dirac monoeléctrico con estados de energía positiva para positrones. Una perturbación monoeléctrica  $V$  actuando sobre el estado molecular de referencia (no perturbado) da lugar a elementos matriciales no nulos entre estos estados resultantes y los del espectro completo de estados excitados dentro del mismo sistema de  $N$  partículas, y con todos los estados de  $N + 2$  partículas que contienen un par electrón-positrón adicional.
- El tercer y último aspecto a considerar se refiere a la restricción de la aplicación de teoría de perturbaciones a los sistemas de  $N$  y  $N + 2$  partículas. Se desprecian los efectos de creación de pares de la interacción Coulomb-Breit. Dado que

en la interpretación basada en la QED la energía está referida al estado vacío, el efecto de la perturbación en el estado vacío también se debe considerar. Formalmente, esto se puede expresar como una teoría de perturbaciones en el espacio de  $N = 2$  partículas (haciendo referencia al par electrón-positrón).

Según este análisis,

$$|\psi^{(1)}\rangle = |\psi^{(1)}(N)\rangle + |\psi^{(1)}(N+2)\rangle, \quad (4.4)$$

donde

$$\begin{aligned} |\psi^{(1)}(N)\rangle &= \sum_{n \neq 0} |\psi_n(N)\rangle \frac{\langle \psi_n(N) | V | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n}, \\ |\psi^{(1)}(N+2)\rangle &= \sum_n |\psi_n(N+2)\rangle \frac{\langle \psi_n(N+2) | V | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

y las correcciones de Rayleigh-Schrödinger a la energía serán

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle, \quad (4.6)$$

$$E^{(2)} = \langle \psi_0 | V | \psi^{(1)} \rangle - \langle vac | V | vac^{(1)} \rangle + c.c., \quad (4.7)$$

siendo *c.c.* el complejo conjugado de los términos precedentes, y  $|vac\rangle$  el estado que representa el *vacío*.

La expresión de la corrección de segundo orden a la energía se puede expresar como la suma de dos términos: uno que contiene exclusivamente excitaciones a estados de  $N$  partículas, y otro que toma en cuenta los efectos de considerar pares electrón-positrón. Estos son:

$$E^{(e-e)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | V | \psi_n(N) \rangle \langle \psi_n(N) | V | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n}, \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} E^{(e-p)} &= \sum_n \frac{\langle \psi_0 | V | \psi_n(N+2) \rangle \langle \psi_n(N+2) | V | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &\quad - \sum_n \frac{\langle vac | V | \psi_n(2) \rangle \langle \psi_n(2) | V | vac \rangle}{E_{vac} - E_n}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Sólo la suma total en  $E^{(e-p)}$  está bien definida, siendo que cada término individualmente es divergente.

Para obtener una expresión teórica del tensor de espín-rotación, los potenciales perturbativos que se consideran son los lineales respecto al momento angular de rota-

ción nuclear o al momento de espín nuclear; o bilineales respecto a ambos operadores. En el primer caso, darán lugar a una contribución a la energía de espín-rotación aplicando teoría de perturbaciones a segundo orden, mientras que en el segundo caso se obtendrá una contribución a la energía de interacción espín-rotación como corrección de primer orden.

Para las contribuciones provenientes de teoría de perturbaciones de primer orden, se consideran valores medios del Hamiltoniano perturbativo en el estado fundamental molecular. En este caso, se deben tomar en cuenta los términos bilineales en los momentos angulares  $\mathbf{I}_N$  y  $\mathbf{L}$ . Los términos que involucran al operador velocidad relativa del núcleo  $N$  en las ecs. (3.23) y (3.24),

$$-\frac{g_N}{2m_p c} \left(1 - \frac{Z_N m_p}{m_N g_N}\right) \boldsymbol{\beta}_N \cdot \left(\mathbf{I}_N \times \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3}\right), \quad (4.10)$$

y

$$\frac{Z_M g_N}{2m_p c} \left(1 - \frac{Z_N m_p}{m_N g_N}\right) \boldsymbol{\beta}_N \cdot \left(\mathbf{I}_N \times \frac{(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3}\right), \quad (4.11)$$

no son más que contribuciones electrónicas y nucleares al campo eléctrico total en la posición del núcleo  $N$ , como se indicó en el análisis de la ec. (3.16).

La suma de los términos anteriores, para todos los electrones y núcleos del sistema, se puede reescribir como:

$$\frac{g_N}{2Z_N m_p c} \left(1 - \frac{Z_N m_p}{m_N g_N}\right) \boldsymbol{\beta}_N \cdot \left[ \mathbf{I}_N \times \sum_{i,M} \left( q_i q_N \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N|^3} + q_M q_N \frac{(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \right) \right], \quad (4.12)$$

donde los subíndices  $i$  y  $M$  representan a los electrones y a los núcleos (salvo  $N$ ) de la molécula, respectivamente. Explícitamente, la carga  $q_i$  asumirá los valores (-1) para los electrones y (+ $Z_M$ ) para el núcleo  $M$ .

Es inmediato advertir que la expresión anterior se puede reescribir en términos del campo eléctrico en la posición del núcleo  $N$ ,  $\mathbf{r}_N$ , producido tanto por los electrones como por los demás núcleos de la molécula:

$$-\frac{g_N}{2Z_N m_p c} \left(1 - \frac{Z_N m_p}{m_N g_N}\right) \boldsymbol{\beta}_N \cdot \left[ \mathbf{I}_N \times \left( \sum_i \mathbf{E}_i(\mathbf{r}_N) + \sum_{M \neq N} \mathbf{E}_M(\mathbf{r}_N) \right) \right]. \quad (4.13)$$

Para la geometría de equilibrio, el valor medio de estos términos en el estado fundamental molecular da lugar al campo eléctrico total en la posición del núcleo  $N$ , el cual es nulo; por lo tanto, todos estos términos no contribuirán al término de espín-rotación del Hamiltoniano. De las perturbaciones bilineales en  $\mathbf{I}_N$  y  $\mathbf{L}$  sólo será no nula la contribución  $-Z_M \boldsymbol{\beta}_M \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_M)$  de la ec. (3.24).

Los términos que contribuirán, en teoría de perturbaciones de segundo orden, serán dos: el potencial de interacción electrón-núcleo, lineal en el momento magnético del núcleo  $N$ ,

$$H_{\mu_N}^{(1)} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, \quad (4.14)$$

y el potencial de interacción electrón-núcleo, lineal en el momento nuclear, que no es otra cosa que la suma de las expresiones de las ecs. (3.9) y (3.10),

$$H_{\omega}^{(1)} = -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e + \sum_N \left\{ \frac{Z_N}{r_{eN}} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}_N) - \frac{Z_N}{2r_{eN}} \boldsymbol{\alpha} \cdot \left( \frac{\mathbf{I}r_{eN}^2 - \mathbf{r}_{eN}\mathbf{r}_{eN}}{r_{eN}^2} \right) \cdot \boldsymbol{\beta}_N \right\}. \quad (4.15)$$

El primer término de la ecuación precedente acopla *inercialmente* las dinámicas electrónica y nuclear, y es proporcional a los momentos angulares nuclear y electrónico. El segundo término proviene de un efecto magnético producido por el movimiento de los núcleos (con momento magnético de espín  $\boldsymbol{\mu}_N$ ). Esta expresión es de orden  $c^{-2}$  con respecto al término precedente, y su contribución será analizada con detalle en la Sección 4.4.3.

El Hamiltoniano de espín-rotación se obtiene por medio de una expansión de primero y segundo orden de la energía electrónica para configuración nuclear fija.

La suma de la contribución electrónica de primer orden y de los términos nucleares da lugar a la expresión

$$\begin{aligned} E^{(1)}(\mathbf{I}_N, \mathbf{L})(X) + E^{nuc}(\mathbf{I}_N, \mathbf{L}) &= -\frac{g_N}{2Z_N m_p c} \left( 1 - \frac{Z_N m_p}{m_N g_N} \right) \boldsymbol{\beta}_N \cdot \\ &\left[ \mathbf{I}_N \times \left( \langle \psi_{el}(X) | \sum_i \mathbf{E}_i(\mathbf{r}_N) | \psi_{el}(X) \rangle + \sum_{M \neq N} \mathbf{E}_M(\mathbf{r}_N) \right) \right] \\ &- \boldsymbol{\beta}_M \cdot \sum_{M \neq N} Z_M \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_M). \end{aligned} \quad (4.16)$$

Tal como se expuso previamente, el campo eléctrico total en el núcleo  $N$  es nulo, por lo que la suma de las correcciones electrónicas de primer orden y las

contribuciones nucleares se reducirá a:

$$\begin{aligned}
 E^{(1)}(\mathbf{I}_N, \mathbf{L})(X) + E^{nuc}(\mathbf{I}_N, \mathbf{L}) &= -\boldsymbol{\beta}_M \cdot \sum_{M \neq N} Z_M \mathbf{A}_N(\mathbf{r}_M) \\
 &= -\frac{g_N}{2m_p c^2} (\mathbf{I}^{-1} \mathbf{L} \times \mathbf{r}_{M,CM}) \cdot \sum_{M \neq N} Z_M \frac{\mathbf{I}_N \times \mathbf{r}_{MN}}{r_{MN}^3}.
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Se debe remarcar que la ec. (4.17) implicó considerar el modelo de rotor rígido para la dinámica nuclear,

$$\boldsymbol{\beta}_M = \frac{1}{c} (\mathbf{I}^{-1} \mathbf{L} \times \mathbf{r}_{M,CM}), \tag{4.18}$$

y tener en cuenta la relación entre el momento magnético nuclear y el momento angular de espín correspondiente:  $\boldsymbol{\mu}_N = \frac{g_N}{2m_p c} \mathbf{I}_N$  (donde  $m_p$  es la masa del protón). Finalmente, la contribución nuclear se expresa como

$$\begin{aligned}
 E^{(1)}(\mathbf{I}_N, \mathbf{L})(X) + E^{nuc}(\mathbf{I}_N, \mathbf{L}) &= \\
 &= \mathbf{I}_N \cdot \sum_{M \neq N} \frac{Z_M g_N}{2m_p c^2} \left[ \mathbf{r}_{M,CM} \frac{\mathbf{r}_{MN}}{r_{MN}^3} - \mathbf{1} \left( \mathbf{r}_{M,CM} \cdot \frac{\mathbf{r}_{MN}}{r_{MN}^3} \right) \right] \cdot \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L}.
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Por otro lado, la contribución electrónica que proviene de la corrección de segundo orden a la energía viene dada por:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)}(\mathbf{I}_N, \mathbf{L}) &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_{el}^0 | \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) | \psi_{el}^n \rangle \langle \psi_{el}^n | (-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) | \psi_{el}^0 \rangle}{E_{el}^0 - E_{el}^n} + c.c. \\
 &= -\frac{g_N}{2m_p c} \mathbf{I}_N \cdot \left[ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_{el}^0 | \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \times \boldsymbol{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} | \psi_{el}^n \rangle \langle \psi_{el}^n | \mathbf{J}_e | \psi_{el}^0 \rangle}{E_{el}^0 - E_{el}^n} + c.c. \right] \cdot \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L}.
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

Esta expresión de segundo orden tiene que entenderse en el sentido discutido en las ecs. (4.4) a (4.8).

Las componentes del tensor de espín-rotación del núcleo  $N$ ,  $\mathbf{M}_N$ , se obtienen factorizando las componentes del espín nuclear  $\mathbf{I}_N$  y del momento angular  $\mathbf{L}$ , recordando el signo negativo de la ec. (4.1), de modo que

$$\mathbf{M}_N = \mathbf{M}_N^{nuc} + \mathbf{M}_N^{elec}. \tag{4.21}$$

De este modo, se obtienen dos contribuciones: la primera depende exclusivamente de variables nucleares mientras que la segunda agrupa los términos vinculados a operadores electrónicos. Explícitamente, cada una de ellas está dada por las expresiones:

$$\mathbf{M}_N^{nuc} = \sum_{M \neq N} \frac{Z_M g_N}{2m_p c^2} \left[ (\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_{CM}) \cdot \left( \frac{\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \right) - (\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_{CM}) \frac{\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N}{|\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_N|^3} \right] \mathbf{I}^{-1}, \quad (4.22)$$

y

$$\mathbf{M}_N^{elec} = \frac{g_N}{2m_p c} \left[ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_{el}^0 | \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \times \boldsymbol{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} | \psi_{el}^n \rangle \langle \psi_{el}^n | \mathbf{J}_e | \psi_{el}^0 \rangle}{E_{el}^0 - E_{el}^n} + c.c. \right] \mathbf{I}^{-1}, \quad (4.23)$$

que se puede expresar en el marco de la teoría de respuesta lineal de 4-componentes relativista a frecuencia cero [5], del modo siguiente:

$$\mathbf{M}_N^{elec} = \frac{g_N}{2m_p c} \langle \langle \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \times \boldsymbol{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3}; \mathbf{J}_e \rangle \rangle_0 \cdot \mathbf{I}^{-1}. \quad (4.24)$$

El operador momento angular total electrónico,  $\mathbf{J}_e$ , se define en función de los momentos angulares orbital y de espín como  $\mathbf{J}_e = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{CM}) \times \mathbf{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma}$ .

La consideración del efecto de las interacciones de Breit entre electrones y núcleos aporta una nueva contribución, que da lugar a la expresión de respuesta lineal

$$E^{(2)} = \langle \langle H_{\mu_N}^{(1)}; H_{BO}^{(1)} + H_B^{(1)} \rangle \rangle_0. \quad (4.25)$$

Esta contribución, considerada explícitamente en el segundo término, dará origen a la contribución de Breit de la constante de espín-rotación, dada por

$$\mathbf{M}_N^{Breit} = -\frac{g_N}{2m_p c} \langle \langle \left( \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_N}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} \times \boldsymbol{\alpha} \right); \sum_M (\mathbf{r}_{M,CM} \times \mathbf{D}_M \boldsymbol{\alpha}) \rangle \rangle_0 \mathbf{I}^{-1}, \quad (4.26)$$

donde se usó la simetría del operador  $\mathbf{D}_M$  de la ec. (3.11),

$$\mathbf{D}_M = \frac{Z_M}{2c r_{eM}^3} (\mathbf{r}_{eM} \cdot \mathbf{r}_{eM} + \mathbf{r}_{eM} \mathbf{r}_{eM}), \quad (4.27)$$

para trasladar el operador  $\boldsymbol{\alpha}$  a la derecha en la ec. (4.26).

En química cuántica relativista, el Hamiltoniano de interacción electrónica que tiene en cuenta el intercambio de un fotón virtual entre dos electrones de “energía positiva” debe contener tanto interacciones de Coulomb como de Breit:

$$U(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} - \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} + \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 (\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{12}) \boldsymbol{\alpha}_2}{2 r_{12}^3}. \quad (4.28)$$

El segundo término de la ec. (4.28) representa la contribución de Gaunt, y junto con el tercero conforman la corrección de Breit al potencial coulombiano. La consistencia de cálculos relativistas exige la inclusión de los efectos producidos por estos términos ya que son del mismo orden de magnitud ( $c^{-2}$ ) que las correcciones relativistas de orden más bajo. Sin embargo, dado que estos cálculos son muy demandantes a nivel computacional y que sus contribuciones son menores, usualmente se desprecian en estudios de propiedades magnéticas.

En el tensor de espín-rotación, los efectos de interacciones de Breit entre electrones también darán lugar a correcciones relativistas. De hecho, existe una analogía con el efecto homónimo entre electrones y núcleos. La rotación molecular produce una modificación en el estado electrónico, que se obtiene como respuesta al operador de “inercia”  $H_{BO}^{(1)}$ , y da origen a una corrección de primer orden al estado electrónico, lineal en  $\boldsymbol{\omega}$ . El cambio en la interacción de Breit para este estado electrónico perturbado refleja el cambio en las velocidades de los electrones debido a la rotación nuclear, y constituye el análogo electrónico de la interacción de Breit electrón-núcleo. El efecto de esta modificación de la interacción de Breit interelectrónica en el tensor de SR se puede obtener evaluando la interacción con el momento dipolar magnético del núcleo  $N$  por medio de teoría de perturbaciones de tercer orden. Sin embargo, en el código DIRAC [32], utilizado en esta Tesis, sólo se puede elegir la interacción de Gaunt como parte del Hamiltoniano no perturbado, y el efecto mencionado en el párrafo anterior será incluido implícitamente en los cálculos de respuesta lineal del tensor de SR con la expresión usual de la ec. (4.24).

Los efectos de interacciones de Breit e-N y de Gaunt e-e son analizados cuantitativamente en este trabajo para establecer su importancia relativa en el cálculo relativista del tensor de espín-rotación.

## 4.2. El acoplamiento espín-rotación en el modelo LRESC

Siguiendo los desarrollos presentados en las Secciones (2.5.1) y (2.5.2), se puede expandir la corrección a la energía debida a la interacción espín-rotación a fin de obtener y analizar las contribuciones relativistas de orden más bajo.

### 4.2.1. Contribuciones a $M^{elec(e-e)}$

Los términos que provienen de considerar el espectro electrónico relativista de energías positivas,  $E^{M(e-e)}(V_N, V_J)$ , dependerán de los potenciales

$$V_N = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N \quad (4.29)$$

y

$$V_J = -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e, \quad (4.30)$$

donde  $V_J$  acopla la dinámica electrónica a la de rotación molecular.

Se hace necesario analizar los elementos matriciales del potencial perturbativo  $V_J$ , que se obtienen aplicando un procedimiento análogo al utilizado en el tratamiento de potenciales magnéticos de la Sec. 2.5.1:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^{(4)} | (-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) | \phi_j^{(4)} \rangle &\cong -\langle \tilde{\phi}_i | \left[ N \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)} N + \right. \\ &N \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \left( 1 + \frac{V - E_i}{2c^2} \right) \\ &\left. \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)} \left( 1 + \frac{V - E_j}{2c^2} \right) \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) N \right] | \tilde{\phi}_j \rangle, \quad (4.31) \end{aligned}$$

donde  $N = 1 - \frac{p^2}{8c^2}$  es el factor de normalización de la función de onda (ver ec. (2.46)). El momento angular total  $\mathbf{J}_e^{(2)}$  es la suma de los momentos angulares orbital y de espín electrónicos no relativistas,  $\mathbf{J}_e^{(2)} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}$ , donde  $\boldsymbol{\sigma}$  refiere a las matrices de Pauli.

Los términos de orden más bajo dependen de  $c$  al orden  $c^0$ , mientras que los primeros efectos relativistas vienen dados por los términos de orden  $c^{-2}$ . Debido a que los términos que involucran a  $\frac{V-E}{2c^2}$  son de orden  $c^{-4}$  y  $c^{-6}$ , el desarrollo que

incluye sólo la corrección relativista de orden más bajo será

$$\langle \phi_i^{(4)} | (-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) | \phi_j^{(4)} \rangle \cong -\langle \tilde{\phi}_i | \left[ N \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)} N + \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)} \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \right] | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (4.32)$$

Considerando que  $\mathbf{J}_e^{(2)}$  es el generador de rotaciones, se cumple que

$$\left[ \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c}, \mathbf{J}_e^{(2)} \right] = 0, \quad (4.33)$$

y por lo tanto, las correcciones relativistas de orden  $c^{-2}$  son nulas; es decir, reteniendo los términos hasta el orden  $c^{-2}$ , el desarrollo del operador relativista  $O(V_J)$  resulta

$$\langle \phi_i^{(4)} | (-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) | \phi_j^{(4)} \rangle = \langle \tilde{\phi}_i | (-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)}) | \tilde{\phi}_j \rangle, \quad (4.34)$$

es decir

$$O(-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(4)}) = H^{BO-J} = H^{BO-L} + H^{BO-S}, \quad (4.35)$$

donde

$$H^{BO-J} = -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)}, \quad (4.36)$$

$$H^{BO-L} = -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e, \quad (4.37)$$

$$H^{BO-S} = -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}_e. \quad (4.38)$$

En sentido estricto, el desarrollo de los elementos matriciales del operador momento angular total relativista de la ec. (4.32) está dado por:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \phi_i^{(4)} | \mathbf{J}_e | \phi_j^{(4)} \rangle &\simeq \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \tilde{\phi}_i | (\mathbf{L}_e + \mathbf{S}) | \tilde{\phi}_j \rangle + \\ &\boldsymbol{\omega} \cdot \langle \tilde{\phi}_i | \left[ -\frac{1}{8c^2} \{p^2, (\mathbf{L}_e + \mathbf{S})\} + \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} (\mathbf{L}_e + \mathbf{S}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right] | \tilde{\phi}_j \rangle. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Es interesante hacer notar que, al satisfacerse la condición dada en la ec. (4.33), se cumple que

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} (\mathbf{L}_e + \mathbf{S}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = (\mathbf{L}_e + \mathbf{S}) p^2 = \frac{1}{2} \{(\mathbf{L}_e + \mathbf{S}), p^2\}. \quad (4.40)$$

De este modo, queda explícitamente demostrado que no hay correcciones relativistas

hasta el orden  $c^{-2}$  asociadas con el operador  $\mathbf{J}_e$ ,

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \langle \phi_i^{(4)} | \mathbf{J}_e | \phi_j^{(4)} \rangle \simeq \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \tilde{\phi}_i | (\mathbf{L}_e + \mathbf{S}) | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (4.41)$$

Sin embargo, no ocurre lo mismo con los operadores relativistas  $\mathbf{L}_e^{(4)}$  y  $\mathbf{S}^{(4)}$  tomándolos por separado:

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \langle \phi_i^{(4)} | \mathbf{L}_e^{(4)} | \phi_j^{(4)} \rangle \neq \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{L}_e | \tilde{\phi}_j \rangle, \quad (4.42)$$

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \langle \phi_i^{(4)} | \mathbf{S}^{(4)} | \phi_j^{(4)} \rangle \neq \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{S} | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (4.43)$$

Claramente esto se debe a que los operadores  $\mathbf{L}_e$  y  $\mathbf{S}$  no conmutan con  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$ . Sólo la suma de ambos, es decir el momento angular total, satisface dicha relación. Al considerar las expansiones de cada uno de estos operadores por separado, se obtienen contribuciones relativistas no nulas de orden  $c^{-2}$  al desarrollar los correspondientes elementos matriciales:

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \langle \phi_i^{(4)} | \mathbf{L}_e^{(4)} | \phi_j^{(4)} \rangle = \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{L}_e + \frac{1}{4c^2} (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}) | \tilde{\phi}_j \rangle, \quad (4.44)$$

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \langle \phi_i^{(4)} | \mathbf{S}^{(4)} | \phi_j^{(4)} \rangle = \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{S} - \frac{1}{4c^2} (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}) | \tilde{\phi}_j \rangle. \quad (4.45)$$

En la última ecuación, los elementos matriciales que involucran al operador de espín  $\langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{S} | \tilde{\phi}_j \rangle$  serán nulos siempre que los estados  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  o  $|\tilde{\phi}_j\rangle$  correspondan al estado fundamental del sistema. Se observa además que las correcciones relativistas de ambos operadores son iguales y opuestas.

Una vez conocido el desarrollo de los elementos de matriz de  $V_J$ , es posible considerar la expansión  $E^{M(e-e)}$ , que dará origen a los términos:

$$\begin{aligned} E^{M(e-e)}(V_N, V_J) &= E^{(2)}(H^{PSO} + H^{FC/SD} + H^{PSO-K} + H^{FC/SD-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)}) \\ &\quad + E^{(3)}(H^{PSO} + H^{FC/SD}, D, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)}) \\ &= E^{(2)}(H^{PSO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) + E^{(2)}(H^{PSO-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\ &\quad + E^{(3)}(H^{PSO} + H^{FC/SD}, D, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)}), \end{aligned} \quad (4.46)$$

donde  $H^{PSO}$ ,  $H^{FC/SD}$ ,  $H^{PSO-K}$  y  $H^{FC/SD-K}$  están dados por las ecs. (2.60), (2.61), (2.64) y (2.65), respectivamente.

Se reemplaza el operador no relativista  $\mathbf{J}_e^{(2)}$  por  $\mathbf{L}_e$  en los dos primeros términos de la ec. (4.46), por considerarse su aplicación a moléculas de capa cerrada con estado

fundamental tipo singlete, donde los autoestados (no relativistas) del operador de espín  $\mathbf{S}$  son nulos. El operador  $D$  contiene las correcciones relativistas de menor orden al Hamiltoniano, y se retienen sólo los términos monoeléctricos  $H^{Mv}$ ,  $H^{Dw}$  y  $H^{SO}$  de las ecs. (2.48), (2.49) y (2.50), respectivamente.

En el primer término se recupera la conocida expresión no relativista de la energía de espín-rotación, mientras que los términos restantes dan cuenta de efectos puramente relativistas. Se debe recordar que el operador  $O(-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e)$  no aporta correcciones relativistas de orden  $c^{-2}$  a las expresiones de la energía.

Si se expande la energía hasta el orden  $c^{-2}$ , considerando por separado las contribuciones de los momentos angulares orbital y de espín del sistema, se encuentra que

$$\begin{aligned}
 E^{M(e-e)} \left( \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e^{(4)} \right) &= E^{(2)} \left( H^{PSO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e \right) \\
 &+ E^{(2)} \left( H^{PSO-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e \right) \\
 &+ E^{(2)} \left( H^{FC/SD}, -\frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}) \right) \\
 &+ E^{(3)} \left( H^{PSO} + H^{FC/SD}, D, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e \right), \quad (4.47)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E^{M(e-e)} \left( \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}^{(4)} \right) &= E^{(2)} \left( H^{FC/SD}, \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}) \right) \\
 &+ E^{(3)} \left( H^{PSO} + H^{FC/SD}, D, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S} \right). \quad (4.48)
 \end{aligned}$$

Se observa entonces que el tercer término de la ec. (4.47) se cancela exactamente con el primero de la ec. (4.48). Además, desarrollando el cuarto término de la ec. (4.47) y el segundo de la ec. (4.48), utilizando argumentos de simetría, se obtiene que

$$\begin{aligned}
 E^{M(e-e)} \left( \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e^{(4)} \right) &= E^{(2)} \left( H^{PSO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e \right) \\
 &+ E^{(2)} \left( H^{PSO-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e \right) \\
 &+ E^{(2)} \left( H^{FC/SD}, -\frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}) \right) \\
 &+ E^{(3)} \left( H^{PSO}, H^{Mv/Dw}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e \right) \\
 &+ E^{(3)} \left( H^{FC/SD}, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e \right), \quad (4.49)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E^{M(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}^{(4)}) &= E^{(2)}\left(H^{FC/SD}, \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p})\right) \\
 &+ E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}). \quad (4.50)
 \end{aligned}$$

La suma de estas expresiones da lugar a la contribución electrónica total, que contiene al momento angular total  $\mathbf{J}_e^{(4)}$  (ec. (4.46)),

$$\begin{aligned}
 E^{M(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(4)}) &= E^{(2)}(H^{PSO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(2)}(H^{PSO-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{PSO}, H^{Mv/Dw}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}). \quad (4.51)
 \end{aligned}$$

Aún cuando la contribución no nula de orden más bajo de  $E^{M(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}^{(4)})$  es de orden  $c^{-2}$  con respecto al término de menor orden de  $E^{M(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}^{(4)})$  (comparar ecs. (4.49) y (4.50)), no es correcto afirmar que la primera es despreciable respecto a la segunda.

La expansión de las contribuciones (e-e) de la constante de espín-rotación del núcleo  $N$ , siguiendo el modelo LRESC, dará lugar a la expresión

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M}_N^{elec(e-e)} &= -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{I}_N \partial \mathbf{L}} E^{M(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) \\
 &= \mathbf{M}_N^{elec-NR} \\
 &+ \mathbf{M}_N^{PSO-K} + \mathbf{M}_N^{para-Mv/Dw} + \mathbf{M}_N^{SO-L} + \mathbf{M}_N^{SO-S}, \quad (4.52)
 \end{aligned}$$

con

$$\mathbf{M}_N^{elec-NR} = -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{I}_N \partial \mathbf{L}} \langle\langle H^{PSO}; H^{BO-L} \rangle\rangle \quad (4.53)$$

$$\mathbf{M}_N^{PSO-K} = -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{I}_N \partial \mathbf{L}} \langle\langle H^{PSO-K}; H^{BO-L} \rangle\rangle \quad (4.54)$$

$$\mathbf{M}_N^{para-Mv/Dw} = -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{I}_N \partial \mathbf{L}} \langle\langle H^{PSO}; H^{Mv/Dw}; H^{BO-L} \rangle\rangle \quad (4.55)$$

$$\mathbf{M}_N^{SO-L} = -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{I}_N \partial \mathbf{L}} \langle\langle H^{FC/SD}; H^{SO}; H^{BO-L} \rangle\rangle \quad (4.56)$$

$$\mathbf{M}_N^{SO-S} = -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{I}_N \partial \mathbf{L}} \langle\langle H^{FC/SD}; H^{SO}; H^{BO-S} \rangle\rangle, \quad (4.57)$$

donde la forma de los operadores  $H^{PSO}$ ,  $H^{FC/SD}$ ,  $H^{PSO-K}$ ,  $H^{BO-L}$  y  $H^{BO-S}$  está dada por las ecs. (2.60), (2.61), (2.64), (4.37) y (4.38), respectivamente. Las correcciones al Hamiltoniano de Schrödinger  $H^{Mv}$ ,  $H^{Dw}$  y  $H^{SO}$  corresponden a las ecs. (2.48), (2.49) y (2.50), respectivamente.

#### 4.2.2. Contribuciones a $M^{elec(e-p)}$

Resta definir el conjunto de contribuciones originadas en las excitaciones que involucran al espectro electrónico de energías negativas. Para ellas se tiene que, según la ec. (2.71),

$$E^{M(e-p)}(V_N, V_J) = \frac{1}{2c^2} (\langle \psi_0 | V_N P_p X(V_J) | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V_J P_p X(V_N) | \psi_0 \rangle), \quad (4.58)$$

donde

$$X(V_N) = 2 \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N + \frac{1}{2} [\beta, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N] = 2 \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N + \beta \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, \quad (4.59)$$

$$X(V_J) = -2 \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e - \frac{1}{2} [\beta, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e] = -2 \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e. \quad (4.60)$$

Utilizando estas expresiones se puede obtener tanto el límite no relativista de  $E^{M(e-p)}(V_N, V_J)$ , como su contribución relativista de orden más bajo.

La corrección a la energía dada por la ec. (4.58) posee un factor  $\frac{\boldsymbol{\mu}_N}{c^2}$  (donde el momento magnético  $\boldsymbol{\mu}_N = \frac{g_N}{2m_p c} \mathbf{I}_N$  proviene del potencial vector,  $\mathbf{A}_N$ , presente en los valores esperados). Teniendo en cuenta que la contribución no relativista de  $E^{M(e-e)}(V_N, V_J)$  contiene un factor  $\frac{\boldsymbol{\mu}_N}{c}$  (ver las ecs. (4.51) y (2.60)), se concluye inmediatamente que no existe contribución no relativista a  $E^{M(e-p)}(V_N, V_J)$ .

La corrección relativista de menor orden se obtiene reteniendo los términos de orden  $\frac{\boldsymbol{\mu}_N}{c}$  en los valores medios de la expresión entre paréntesis en la ec. (4.58).

Para ello, se debe considerar que los espinores de 4 componentes poseen componentes grandes y pequeñas, vinculadas entre ellas por medio de la aplicación del balance cinético, que permite escribir  $|\psi_0^S\rangle$  en términos de  $|\psi_0^L\rangle$ ,

$$|\psi_0^S\rangle \simeq \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} |\psi_0^L\rangle. \quad (4.61)$$

El operador de proyección sobre los estados electrónicos de energía negativa,  $P_p = 1 - P_e$ , expresado como una matriz de  $4 \times 4$  de componentes de espinores hasta

el orden  $c^{-1}$ , es

$$P_p = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \\ -\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.62)$$

Al expandir el valor medio de la ec. (4.58) y desarrollar los operadores sobre los cuales se toma el valor esperado, se tiene que

$$V_N P_p X(V_J) = (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N) P_p X(-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(4)}) = -2 \begin{pmatrix} -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \end{pmatrix} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e, \quad (4.63)$$

y

$$V_J P_p X(V_N) = (-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(4)}) P_p X(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N) = \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \begin{pmatrix} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N & 0 \\ -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N & 3 \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \end{pmatrix}. \quad (4.64)$$

Siguiendo estos desarrollos, la ec. (4.58) se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} E^{M(e-p)}(V_N, V_J) &= \frac{1}{2c^2} \begin{pmatrix} \psi_0^L & \psi_0^S \end{pmatrix} \\ &\left[ -2 \begin{pmatrix} -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \end{pmatrix} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \right. \\ &\left. + \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \begin{pmatrix} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N & 0 \\ -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N & 3 \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_0^L \\ \psi_0^S \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.65)$$

que finalmente resulta

$$\begin{aligned} E^{M(e-p)}(V_N, V_J) &= \frac{1}{4c^3} \langle \psi_0^L | \left( \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N + 2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \right. \\ &\left. - 2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \right) | \psi_0^L \rangle. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Operando algebraicamente, se tiene:

$$E^{M(e-p)}(V_N, V_J) = \frac{1}{4c^3} \langle \psi_0^L | ([\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}] \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N + 2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e]) | \psi_0^L \rangle. \quad (4.67)$$

Dado que las correcciones relativistas de menor orden de  $E^{M(e-e)}$  contienen un factor  $\frac{\boldsymbol{\mu}_N}{c^3}$ , que es el mismo que aparece en la ec. (4.67), esta expresión indicará la contribución relativista de menor orden de  $E^{M(e-p)}$ .

Teniendo en cuenta que  $\mathbf{J}_e$  es el generador de rotaciones (ver ec. (4.33)) se cumple

que  $[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e] = 0$ , por lo cual  $E^{M(e-p)} = 0$  hasta este orden.

Así, el modelo LRESC demuestra que tanto la contribución no relativista como la corrección relativista de menor orden proveniente de excitaciones (e-p) son nulas para la constante de espín-rotación. Es decir,

$$E^{M(e-p)}(V_N, V_J) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M}_N^{elec(e-p)} = 0. \quad (4.68)$$

Por completitud, se puede hacer un análisis de las contribuciones separadas de los operadores  $-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e$  y  $-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}_e$ . A partir de la ec. (4.67) es claro que

$$E^{M-L(e-p)} = \frac{1}{4c^3} \langle \psi_0^L | ([\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}] \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N + 2\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e]) | \psi_0^L \rangle, \quad (4.69)$$

$$E^{M-S(e-p)} = \frac{1}{4c^3} \langle \psi_0^L | ([\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}_e, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}] \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N + 2\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}_e]) | \psi_0^L \rangle. \quad (4.70)$$

Dado que la relación de conmutación  $[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e] = 0$  implica que

$$[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e] = -[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}_e], \quad (4.71)$$

las contribuciones  $E^{M-L(e-p)}$  y  $E^{M-S(e-p)}$  serán iguales y opuestas, lo que implica que (hasta el orden  $c^{-2}$  en la propiedad)

$$\mathbf{M}_N^{elec-L(e-p)} = -\mathbf{M}_N^{elec-S(e-p)}. \quad (4.72)$$

### 4.3. Relación entre apantallamiento magnético nuclear y acoplamiento espín-rotación

El apantallamiento magnético nuclear describe el efecto que produce la distribución electrónica sobre la interacción entre el momento magnético de espín nuclear y un campo magnético externo uniforme. Aplicando teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, la expresión formal relativista del tensor de apantallamiento proviene de la corrección de segundo orden a la energía. Contiene efectos de interacción de la distribución electrónica con el momento magnético nuclear, así como con el campo magnético externo, para posiciones nucleares fijas en la geometría molecular de equilibrio. En la Sección 2.2.2 se dedujo su expresión en un contexto

relativista, a partir de la energía electrónica:

$$E^{(2)}(\mathbf{I}_N, \mathbf{B}) = \frac{g_N}{2m_p c} \mathbf{I}_N \cdot \left\langle \left\langle \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \times \boldsymbol{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} ; [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha}] \right\rangle \right\rangle \cdot \mathbf{B}. \quad (4.73)$$

Por otro lado, la contribución electrónica a la energía de interacción espín-rotación en un marco relativista, como se ha visto, es

$$\begin{aligned} E^{(2)}(\mathbf{I}_N, \mathbf{L}) &= -\frac{g_N}{2m_p c} \mathbf{I}_N \cdot \left\langle \left\langle \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \times \boldsymbol{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} ; \mathbf{J}_e \right\rangle \right\rangle \cdot \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L} \\ &= -\frac{g_N}{2m_p c} \mathbf{I}_N \cdot \left\langle \left\langle \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \times \boldsymbol{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_N|^3} ; \left[ (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{CM}) \times \mathbf{p} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\Sigma} \right] \right\rangle \right\rangle \cdot \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L}. \end{aligned} \quad (4.74)$$

La comparación directa de ambas expresiones muestra explícitamente que en química cuántica relativista no existe una relación formal entre ambas propiedades espectroscópicas. El acoplamiento de la distribución electrónica con el campo magnético se describe mediante el producto vectorial del operador posición con el operador de Dirac,  $c(\mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha})$ , mientras que el acoplamiento del estado electrónico a la rotación molecular se produce a través del operador momento angular total electrónico,  $\mathbf{J}_e$ . Ambos operadores están vinculados únicamente en el límite no relativista, siendo que sus diferencias en el formalismo de Dirac dan origen a consecuencias específicas, que se observan en los valores cuantitativos de ambos parámetros.

Conviene resaltar que el operador  $(\mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha})$  acopla las componentes superior e inferior de los cuatri-espinores, mientras que el operador  $\mathbf{J}_e$  acopla únicamente componentes homólogas, es decir, superior con superior e inferior con inferior.

Para dejar más en evidencia las diferencias entre los efectos relativistas de ambas propiedades, se comparan sus correspondientes expansiones según el modelo LRESC.

Según los resultados obtenidos en las Secciones 2.5.3 y 4.2,

$$\begin{aligned}
 E^{\sigma(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) &= E^{(2)}(H^{PSO}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}) \\
 &+ E^{(2)}(H^{PSO-K}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}) \\
 &+ E^{(2)}(H^{PSO}, -\frac{1}{8c^3} \{p^2, \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}\}) \\
 &+ E^{(2)}(H^{FC/SD}, -\frac{1}{4c^3} [3\mathbf{S}p^2 - (\mathbf{S} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}] \cdot \mathbf{B}) \\
 &+ E^{(2)}(H^{FC/SD}, \frac{1}{2c^3} [(\mathbf{r} \cdot \nabla) V_C \mathbf{S} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) \nabla V_C] \cdot \mathbf{B}) \\
 &+ E^{(3)}(H^{PSO}, H^{Mv/Dw}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}) \\
 &+ E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, \frac{1}{2c} 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}) \\
 &+ E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}), \tag{4.75}
 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 E^{M(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) &= E^{(2)}(H^{PSO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(2)}(H^{PSO-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{PSO}, H^{Mv/Dw}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}). \tag{4.76}
 \end{aligned}$$

Ambas expresiones de energía pueden vincularse, al orden más bajo en  $1/c^2$ , por medio de la relación:

$$\begin{aligned}
 2c \frac{\partial}{\partial B_i} E^{\sigma(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) &= -\frac{\partial}{\partial \omega_i} E^{M(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) \\
 &+ E^{(2)}(H^{PSO}, -\frac{1}{4c^2} \{p^2, L_i\}) \\
 &+ E^{(2)}(H^{FC/SD}, -\frac{1}{2c^2} [3S_i p^2 - (\mathbf{S} \cdot \mathbf{p}) p_i]) \\
 &+ E^{(2)}(H^{FC/SD}, \frac{1}{c^2} [(\mathbf{r} \cdot \nabla) V_C S_i - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) \nabla_i V_C]) \\
 &+ E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, S_i). \tag{4.77}
 \end{aligned}$$

Teniendo presente las definiciones de los tensores de apantallamiento magnético nuclear y espín-rotación y su relación con la energía electrónica del sistema (ecs. (2.15) y (4.1)), se deduce que ambos parámetros espectroscópicos pueden vincularse

mediante la relación:

$$\begin{aligned} \sigma_N^{(e-e)LRESC} = & \frac{m_p \mathbf{I}}{g_N} \mathbf{M}_N^{(e-e)LRESC} \\ & + \sigma_N^{OZ-K} + \sigma_N^{SZ-K} + \sigma_N^{B-SO} + \frac{1}{2} \sigma_N^{SO-S}. \end{aligned} \quad (4.78)$$

donde  $\sigma_N^{(e-e)LRESC}$  y  $\mathbf{M}_N^{(e-e)LRESC}$  están dados por las ecs. (2.75) y (4.52), respectivamente.

Comparando cada uno de los términos que describen el apantallamiento magnético (ecs. (2.76) a (2.83)) con los correspondientes al acoplamiento espín-rotación (ecs. (4.53) a (4.57)) se observa que la relación de Flygare,

$$\sigma_N^{para-NR} = \frac{m_p \mathbf{I}}{g_N} \mathbf{M}_N^{elec-NR}, \quad (4.79)$$

no sólo se aplica a las expresiones no relativistas de estas propiedades, sino que también es válida para algunas de sus correcciones relativistas:

$$\sigma_N^{PSO-K} = \frac{m_p \mathbf{I}}{g_N} \mathbf{M}_N^{PSO-K} \quad (4.80)$$

$$\sigma_N^{para-Mv/Dw} = \frac{m_p \mathbf{I}}{g_N} \mathbf{M}_N^{para-Mv/Dw} \quad (4.81)$$

$$\sigma_N^{SO-L} = \frac{m_p \mathbf{I}}{g_N} \mathbf{M}_N^{SO-L}. \quad (4.82)$$

Cabe señalar que la relación de Flygare de la ec. (4.79) coincide con la deducida en la ec. (2.42).

Para la componente tipo SO vinculada al operador espín electrónico, la relación de Flygare es modificada por un factor 2:

$$\sigma_N^{SO-S} = 2 \frac{m_p \mathbf{I}}{g_N} \mathbf{M}_N^{SO-S}. \quad (4.83)$$

La expresión de la ec. (4.78), que vincula al apantallamiento magnético nuclear con el acoplamiento espín-rotación según el modelo LRESC, se puede reescribir explicitando los operadores que diferencian a estas dos propiedades. Así, se tiene

que

$$\begin{aligned}
 \sigma_N^{(e-e)LRESC} &= \frac{m_p \mathbf{I}}{g_N} \mathbf{M}_N^{(e-e)LRESC} \\
 &+ \frac{1}{8c^4} \left[ \left\langle \left\langle \frac{\mathbf{L}_N}{r_N^3}, -\{p^2, \mathbf{L}_e\} \right\rangle \right\rangle \right. \\
 &+ \left\langle \left\langle \boldsymbol{\sigma} \left( \boldsymbol{\nabla} \cdot \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3} \right), -[3\mathbf{S}p^2 - (\mathbf{S} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}] \right\rangle \right\rangle \\
 &+ 2 \left\langle \left\langle \boldsymbol{\sigma} \left( \boldsymbol{\nabla} \cdot \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3} \right), [(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\nabla}) V_C \mathbf{S} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) \boldsymbol{\nabla} V_C] \right\rangle \right\rangle \\
 &\left. + \left\langle \left\langle \boldsymbol{\sigma} \left( \boldsymbol{\nabla} \cdot \frac{\mathbf{r}_N}{r_N^3} \right), \mathbf{S} \cdot (\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{p}), \mathbf{S} \right\rangle \right\rangle \right], \quad (4.84)
 \end{aligned}$$

donde las expresiones de los operadores  $H^{PSO}$  y  $H^{FC/SD}$  se tomaron de las ecs. (2.60) y (2.61); las de los operadores  $H^{SZ}$ ,  $H^{OZ-K}$ ,  $H^{SZ-K}$  y  $H^{B-SO}$ , de las ecs. (2.63), (2.66), (2.67) y (2.68), respectivamente. La expresión del operador espín-órbita,  $H^{SO}$ , corresponde a la de la ec. (2.50).

Las ecs. (4.75) y (4.76) indican los diferentes mecanismos relativistas involucrados en las expresiones del apantallamiento magnético nuclear y las constantes de espín-rotación. Estas diferencias tienen origen en la distinción entre los operadores relativistas  $\mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha}$  y  $\mathbf{J}_e$ . Los términos de menor orden en las contribuciones (e-e) dan lugar a la equivalencia no relativista entre las expresiones formales de estas propiedades [1, 2, 4]. Se puede atribuir esta relación al vínculo simple que existe entre los operadores velocidad y momento,  $m\mathbf{v} = \mathbf{p}$ , sabiendo que en el límite no relativista el operador de Dirac  $c\boldsymbol{\alpha}$  se transforma en la velocidad de la partícula.

La relación que vincula a las propiedades espectroscópicas estudiadas según el modelo LRESC (ec. (4.78)) distingue los efectos relativistas comunes a ambas de aquellos que describen exclusivamente al apantallamiento magnético y no a la constante de espín-rotación.

Ambas propiedades contienen las mismas correcciones provenientes de las contribuciones relativistas al Hamiltoniano del sistema en ausencia de campo,  $H^{Dw}$ ,  $H^{Mv}$  y  $H^{SO}$ . Lo mismo ocurre con los efectos relativistas asociados a los elementos matriciales del potencial magnético nuclear, que da lugar a los operadores  $H^{FC/SD-K}$  y  $H^{PSO-K}$ .

Por el contrario, las correcciones relativistas originadas en los operadores  $\mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha}$  y  $\mathbf{J}_e$  son completamente distintas. Mientras el primero contiene los términos  $H^{OZ-K}$ ,  $H^{SZ-K}$ ,  $H^{B-SO}$  [30], el segundo no presenta correcciones relativistas al mismo orden, según el modelo LRESC. Como consecuencia, la constante de espín-rotación

será menos afectada por efectos relativistas (porque contiene menos mecanismos electrónicos relativistas) que el apantallamiento magnético nuclear.

Dicho de otro modo, todas las correcciones relativistas de la constante de espín-rotación, obtenidas haciendo uso del modelo LRESC, están presentes entre los efectos relativistas de la constante de apantallamiento magnético nuclear, mientras que esta última presenta además efectos adicionales vinculados con los operadores  $H^{OZ-K}$ ,  $H^{SZ-K}$  y  $H^{B-SO}$ . Además, existe una diferencia de un factor 2 entre las componentes de espín  $H^{SZ}$  y  $\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}$  (con respecto a la relación entre  $H^{OZ}$  y  $\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e$ ).

En el segundo miembro de la ec. (4.84), el segundo término corresponde a la contribución del operador  $H^{OZ-K}$ , presente en la expresión del apantallamiento magnético pero no en el acoplamiento espín-rotación. Por su parte, el tercero y cuarto términos están vinculados a los operadores magnéticos  $H^{SZ-K}$  y  $H^{B-SO}$ , respectivamente. El último término se origina en la diferencia del factor 2 en los términos de espín, es decir en las diferencias en la expansión de orden cero de los operadores  $H^{SZ}$  y  $\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}$ .

Recientemente se publicaron trabajos que estudian la ruptura de la relación no relativista entre el apantallamiento magnético nuclear y el acoplamiento espín-rotación. Basándose en el formalismo teórico que se plantea en esta Tesis, los autores de los mencionados trabajos plantean aplicaciones a sistemas moleculares que contienen elementos *pesados*. En ellos se utiliza la relación no relativista para transformar la contribución electrónica de constantes de espín-rotación relativistas a unidades de apantallamiento magnético; luego se las compara con cálculos de 4-componentes de esta última propiedad, evidenciando las notorias diferencias que las caracterizan en el régimen relativista. Pueden mencionarse, entre otras, las refs. [47–52].

## 4.4. Aplicaciones a moléculas simples

En esta Sección se presentan resultados de los primeros cálculos numéricos obtenidos aplicando los desarrollos teóricos expuestos previamente. Se trabajó con la serie de haluros de hidrógeno HX (X = H, F, Cl, Br, I), tomando estos compuestos como sistemas modelo para evaluar la validez del formalismo. Los tensores de espín-rotación  $\mathbf{M}_N$  de cada núcleo  $N$  en estos sistemas poseen sólo dos elementos no nulos (e iguales entre sí) debido a razones de simetría de rotación. Estos son las componentes perpendiculares al eje sobre el cual se ubica a la molécula, y serán designados como “constantes de espín-rotación”  $M_N$ .

### 4.4.1. Detalles computacionales

Los cálculos relativistas de 4-componentes se llevaron a cabo utilizando el formalismo de propagadores de polarización, a nivel RPA (*random phase approximation*) con funciones de onda obtenidas con el método de Dirac-Hartree-Fock, según la implementación del código DIRAC [32].

Por otro lado, los cálculos no relativistas, así como los de contribuciones relativistas que provienen del modelo LRESC, fueron realizados en el código DALTON [34, 35], según los niveles de aproximación RPA y SOPPA-CCSD.

Se utilizaron parámetros geométricos experimentales en fase gaseosa para los sistemas HX ( $X = \text{H, F, Cl, Br, I}$ ) [103]. Las distancias de equilibrio, en angstroms, fueron: 0.7414 ( $\text{H}_2$ ), 0.9170 (HF), 1.2746 (HCl), 1.4145 (HBr), y 1.6090 (HI).

En todos los casos estudiados se utilizaron bases de funciones gaussianas cartesianas descontractadas para describir orbitales convencionales. Se analizó la convergencia de los resultados según se mejoró la calidad de las bases, y se los comparó con valores obtenidos utilizando orbitales de London<sup>1</sup>. Para la descripción de la interacción coulombiana electrón-núcleo se utilizó, en todos los cálculos, un modelo de núcleo finito con distribución de carga gaussiana, excepto para obtener las correcciones del modelo LRESC (respetando la coherencia con el modelo teórico correspondiente), donde se utilizó modelo de núcleo puntual.

Para los cálculos relativistas, las componentes pequeñas de las bases de funciones se obtuvieron aplicando la prescripción del balance cinético no restringido (UKB, *unrestricted kinetic balance*).

Se utilizó la base de funciones aug-cc-pCV5Z para los átomos H, F y Cl [104], mientras que para los átomos Br y I se trabajó con la base dyall.acv4z [105].

Los resultados que se obtuvieron empleando las ecs. (4.22) y (4.24) están dados en unidades atómicas de energía (es decir, Hartree). Para convertir los valores de las constantes de espín-rotación a kHz (unidad en que se encuentran los resultados de esta propiedad en la bibliografía) se aplica la relación de Planck,  $E = h\nu$ , que da la equivalencia  $1 \text{ Hartree} = 4,35974434(19) \times 10^{-18} \text{ J} \rightarrow 6,579683920729(33) \times 10^{12} \text{ kHz}^2$ .

---

<sup>1</sup>La comparación con resultados obtenidos utilizando orbitales de London sólo se hizo en cálculos no relativistas.

<sup>2</sup>Valores tomados de la Ref. [106].

### 4.4.2. Cálculos relativistas a nivel RPA

En la Tabla 4.1 se presentan resultados de cálculos de las constantes de acoplamiento espín-rotación obtenidos mediante la implementación del formalismo relativista de 4-componentes (publicado en la Ref. [31]) en el código DIRAC. Se realizaron estos cálculos al nivel de aproximación RPA para obtener las constantes de espín-rotación  $M_X$  y  $M_H$  de haluros de hidrógeno, HX ( $X = \text{H, F, Cl, Br, I}$ ). En la Tabla mencionada se distinguen las contribuciones nucleares ( $M_N^{nuc}$ ) de las electrónicas ( $M_N^{elec}$ ). A su vez, dentro de estas últimas, los aportes (e-e) y (e-p) que provienen del cálculo de respuesta que involucra a los operadores electrónicos  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  por separado. Se presentan resultados experimentales a fin de compararlos con valores de cálculos NR y los obtenidos a partir de las expresiones relativistas presentadas, validando así el formalismo expuesto en esta Tesis.

La descomposición que permite separar las contribuciones electrónicas (de respuesta lineal) según se consideren sólo excitaciones a estados electrónicos de energía positiva (e-e) o a estados de energía negativa (e-p), se obtuvo siguiendo la implementación del código DIRAC. La componente  $M_N^{elec(e-e)}$  corresponde al cálculo de respuesta lineal que involucra sólo excitaciones virtuales a estados electrónicos de energía positiva, mientras que el valor de  $M_N^{elec(e-p)}$  resulta de la diferencia entre la respuesta total y  $M_N^{elec(e-e)}$  [33].

En las Figs. 4.1a y 4.1b se comparan los resultados relativistas con sus correspondientes valores no relativistas (NR) calculados a nivel de aproximación RPA, según la implementación con que cuenta el código DALTON. Se presentan además resultados experimentales, representados todos ellos en función del número atómico  $Z_X$  del halógeno  $X$ .

Tal como se espera en sistemas que contienen elementos livianos, los efectos relativistas en  $M_F$  y  $M_{Cl}$  son muy pequeños. Para  $M_{Br}$  y  $M_I$ , los cálculos indican un incremento de estos efectos, que van de 3.27 kHz en el primer caso a 22.77 kHz para I en HI. En ambos casos, estos efectos tienen signo positivo.

Además de representar una fracción pequeña de los resultados no relativistas<sup>3</sup>, los efectos relativistas producen un apartamiento de los valores experimentales.

A diferencia de lo que ocurre con  $M_X$ , los cálculos de  $M_H$  indican importantes efectos relativistas, que son significativamente grandes para los sistemas que contienen núcleos más pesados (Br, I). En la Fig. 4.1a se observa que, mientras los

<sup>3</sup>El efecto relativista en  $M_I$  es aproximadamente 7% del correspondiente valor NR, mientras que en el apantallamiento de yodo,  $\sigma_I$ , este efecto representa alrededor del 30% de la contraparte NR [91, 108–110].

Tabla 4.1: Cálculos relativistas a nivel RPA de constantes espín-rotación  $M_N$  (en kHz) para moléculas HX (X = H, F, Cl, Br, I). La tercera columna corresponde a la contribución nuclear, mientras que  $M_N^{elec}$  corresponde al cálculo de la respuesta lineal de la ec. (4.24). Se muestran además las contribuciones (e-e) y (e-p) de los operadores L y S.

	N	$M_N^{nuc}$	$M_N^{elec}$				$M_N$	$M_N^{exp}$
			$M_N^{elec(e-e)}$		$M_N^{elec(e-p)}$			
			L	S	L	S		
H <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H	104.4871	10.5578	0.0270	0.0122	-0.0124	115.0718	113.904 <sup>a,b</sup>
HF	<sup>1</sup> H	22.6606	45.4330	-0.0598	0.0021	-0.0023	68.0336	71.128(24) <sup>c</sup>
	<sup>19</sup> F	52.4574	-377.2874	12.1569	3.7822	-3.7694	-312.6604	-307.637(20) <sup>c</sup>
HCl	<sup>1</sup> H	9.4318	32.8946	-0.0578	0.0013	-0.0013	42.2686	41.877(139) <sup>d</sup>
	<sup>35</sup> Cl	2.0363	-60.7871	4.0575	1.0630	-1.0590	-54.6893	-53.829(53) <sup>d</sup>
HBr	<sup>1</sup> H	6.2852	39.5707	-0.4510	0.0010	-0.0006	45.4052	41.27(31) <sup>e</sup>
	<sup>79</sup> Br	3.8186	-362.3312	77.2315	18.2461	-18.1981	-281.2332	-290.83(8) <sup>e</sup>
HI	<sup>1</sup> H	4.0564	58.2696	-2.4429	0.0011	-0.0005	59.8837	49.22(22) <sup>f</sup>
	<sup>127</sup> I	2.0791	-505.1030	179.1124	31.3478	-31.2603	-323.8239	-351.1(3) <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Tomado de [13].

<sup>b</sup> Los efectos rovibracionales tienen un valor de -1.56 kHz [107].

<sup>c</sup> Tomado de [37].

<sup>d</sup> Tomado de [38].

<sup>e</sup> Tomado de [39].

<sup>f</sup> Tomado de [40].

valores NR decrecen al pasar de HCl a HI, los resultados experimentales tienen un comportamiento opuesto, que coincide con el que predicen los cálculos RPA relativistas de 4-componentes. Los efectos relativistas son particularmente importantes en términos porcentuales, siendo que para  $M_H$  en HI representan el 135% de su valor NR (ver Tabla 4.9). El modelo LRESC permite describir con mayor detalle los mecanismos involucrados. Se puede presuponer (en forma análoga a lo que ocurre con la constante de apantallamiento  $\sigma_H$  en los haluros de hidrógeno, HX) que los efectos espín-órbita dominarán la corrección relativista.

Resulta interesante analizar las contribuciones electrónicas  $M_N^{elec(e-e)}$  y  $M_N^{elec(e-p)}$ . Tal como se predijo utilizando el modelo LRESC (ver ec. (4.72) de la Sección 4.2), en todos los sistemas estudiados existe una importante cancelación de las contribuciones electrónicas originados en excitaciones (e-p), vinculadas a los operadores  $L_e^{(4)}$  y  $S^{(4)}$  (columnas 6 y 7 de la Tabla 4.1).

El modelo LRESC indica que tanto el límite no relativista como las correcciones relativistas de menor orden de la contribución  $M^{elec(e-p)}$  son nulas, lo que se ve claramente reflejado en los resultados de cálculos. Incluso en el sistema más pesado (HI), se obtiene  $M_H^{elec(e-p)} = 6 \times 10^{-4}$  kHz.

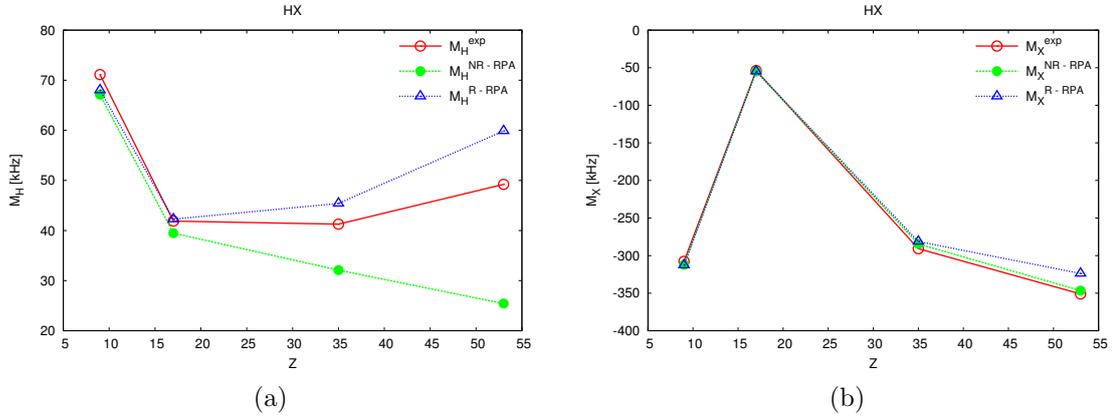


Figura 4.1: Constantes de espín-rotación de los núcleos H (a) y X (b) en la serie HX. Los círculos sin rellenar indican valores experimentales; los triángulos, cálculos RPA relativistas; y los círculos sombreados, cálculos no relativistas a nivel RPA.

Los cálculos de las contribuciones  $M^{elec-L(e-p)}$  y  $M^{elec-S(e-p)}$  dan resultados prácticamente iguales y opuestos en todos los casos estudiados. Esto se puede explicar por medio de análisis hechos con el modelo LRESC, que indica que las correcciones relativistas de menor orden a  $M^{elec-L(e-p)}$  y  $M^{elec-S(e-p)}$  dependen, respectivamente, de los conmutadores  $[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e]$  y  $[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}]$ , que son iguales y opuestos.

La contribución  $M_N^{elec(e-e)}$  domina el valor total de las constantes de espín-rotación, exceptuando a la molécula de hidrógeno,  $H_2$ . Dado que todas las moléculas estudiadas constituyen sistemas de capa cerrada, el límite no relativista de  $M_N^{elec(e-e)}$  sólo involucrará al operador  $\mathbf{L}_e$ .

Teniendo en cuenta este argumento, se puede señalar que la contribución originada en el operador de espín ( $M_N^{elec-S(e-e)}$ ) sólo contiene términos de origen relativista, mientras que los términos que contienen al operador  $\mathbf{L}_e^{(4)}$  son suma de una contribución no relativista y varias relativistas.

Los valores de las contribuciones  $M_X^{elec-S(e-e)}$  se incrementan de manera notable a medida que el número atómico del elemento pesado  $X$  aumenta (ver columna 5 de Tabla 4.1), llegando a un valor de aproximadamente 179 kHz para  $M_I^{elec-S(e-e)}$ . La contribución relativista total de la componente electrónica de la constante de espín-rotación del I en HI ( $M_I^{elec(e-e)} - M_I^{elec-NR}$ ) tiene un valor de sólo 22.77 kHz, lo que implica que existe una cancelación parcial entre  $M_N^{elec-S(e-e)}$  y las contribuciones relativistas de  $M_N^{elec-L(e-e)}$ .

La cancelación parcial de efectos relativistas está vinculada a las propiedades del

operador  $\mathbf{J}_e$ . El modelo LRESC permite entender que las contribuciones  $M_N^{elec-L(e-e)}$  y  $M_N^{elec-S(e-e)}$  (que se deducen de las ecs. (4.47) y (4.48)) contienen una corrección relativista común a ambas, positiva en un caso y negativa en el otro. Al considerarse su suma, este término se cancela.

En la Sec. 4.4.4 se analizan cálculos de las correcciones relativistas que predice el modelo LRESC, y se los compara con valores obtenidos aplicando el formalismo relativista.

### 4.4.3. Contribuciones originadas en las interacciones de Breit

Un estudio completo de los efectos relativistas que afectan a la constante de espín-rotación amerita analizar las contribuciones debidas a las interacciones de Breit, tanto interelectrónicas como entre electrones y núcleos, según el tratamiento teórico abordado en la Sección 4.1. En la Tabla 4.2 se presenta una comparación de resultados de cálculos relativistas, al nivel RPA, de las contribuciones de “Born-Oppenheimer” (ec. (4.24)) y aquellas originadas en interacciones de Breit electrón-núcleo (ec. (4.26)) para constantes de espín-rotación de los núcleos H y X en haluros de hidrógeno HX (X = H, F, Cl, Br, I).

El objetivo de esta Sección es ponderar la importancia relativa de estas últimas contribuciones, de origen puramente relativista, respecto de las primeras, que pueden ser entendidas como suma de un término no relativista y correcciones relativistas (ecs. (4.51) y (4.68)). La columna con las correcciones relativistas  $\Delta^R M^{elec}$  en la Tabla 4.2 indica las diferencias entre las contribuciones electrónicas de cálculos relativistas y no relativistas, y serán analizados en detalle en la Sección 4.4.4.

Los efectos provenientes de las interacciones de Breit aportan contribuciones de orden  $c^{-2}$  a las expresiones teóricas del tensor de espín-rotación; es decir, del mismo orden que las contribuciones relativistas de menor orden. Se consideró este hecho al hacerse la propuesta del primer formalismo teórico de la constante de espín-rotación [8]. Otros autores mencionaron que esta contribución podría ser importante ([54], pág 134104-10) y en la presente Sección se discute esta cuestión.

Mediante la implementación de la expresión de la ec. (4.26) en el código DIRAC, se pudo llevar a cabo un análisis de la importancia relativa de las interacciones de Breit entre electrones y núcleos. En todos los casos estudiados, las contribuciones vinculadas a estas interacciones representan una fracción muy pequeña de los efectos relativistas, volviéndose despreciables a medida que se consideran sistemas constituidos por elementos cada vez más pesados. Esto es particularmente notable en las contribuciones a  $M_X$  y  $M_H$  en HCl, HBr y HI (X = Cl, Br y I), donde estos efectos

son más pequeños que las precisiones de los resultados experimentales.

Por consistencia se incluyeron contribuciones de Breit electrónicas, que son del mismo orden en  $c^{-2}$  que los términos que aportan al tensor de espín-rotación las interacciones de Breit entre electrones y núcleos. Un formalismo completo debe incluir estos efectos (ver Secciones 3.1.1 y 4.1).

Tabla 4.2: Contribuciones electrónicas,  $M_N^{elec}$ , a constantes de espín-rotación (en kHz) para los sistemas HX (X = H, F, Cl, Br, I), según la ec. (4.24); diferencia entre valores relativistas y no relativistas,  $\Delta^R M^{elec}$ ; contribución de las interacciones de Breit según ec. (4.26),  $M_N^{Breit-eN}$ ; resultados experimentales,  $M_N^{exp}$ .

Molécula	N	$M_N^{elec}$	$\Delta^R M^{elec}$	$M_N^{Breit-eN}$	$M_N^{exp}$ <sup>a</sup>
H <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H	10.5847	-0.0001	0.0110	11.09 (<0.001) <sup>b</sup>
HF	<sup>19</sup> F	-365.1177	-0.4600	-0.029	-360.11(0.02) <sup>c</sup>
HCl	<sup>35</sup> Cl	-56.7256	0.0399	-0.004	-55.88(0.05) <sup>d</sup>
HBr	<sup>79</sup> Br	-285.0518	3.2746	-0.027	-294.65(0.08) <sup>d</sup>
HI	<sup>127</sup> I	-325.9031	22.773	-0.029	-353.18(0.3) <sup>e</sup>
HF	<sup>1</sup> H	45.3730	0.9436	-0.0087	48.47(0.02) <sup>c</sup>
HCl	<sup>1</sup> H	32.8368	2.7565	-0.005	32.24(0.14) <sup>d</sup>
HBr	<sup>1</sup> H	39.1200	13.4235	-0.003	35.00(0.31) <sup>d</sup>
HI	<sup>1</sup> H	55.8273	34.6716	-0.006	45.18(0.22) <sup>e</sup>

<sup>a</sup> La contribución nuclear calculada fue restada al valor experimental. En el caso del H<sub>2</sub> se restó también la corrección vibracional.

<sup>b</sup> Tomado de [13].

<sup>c</sup> Tomado de [37].

<sup>d</sup> Tomado de [38].

<sup>e</sup> Tomado de [39].

<sup>f</sup> Tomado de [40].

Es posible, a su vez, analizar separadamente las contribuciones que provienen de considerar excitaciones a estados electrónicos virtuales de energías positivas (e-e) y negativas (e-p) en el contexto de teoría de respuesta lineal. Los resultados presentados en la Tabla 4.3 corresponden a cálculos de estos términos. En los núcleos *pesados* (X) se observa que ambas contribuciones tienen el mismo signo, y que las originadas en excitaciones (e-e) presentan un incremento en magnitud. Por el lado contrario, para los núcleos de hidrógeno se tiene una cancelación parcial entre las contribuciones, siendo en todos los casos los aportes (e-e) y (e-p) de signo contrario y magnitudes semejantes.

Las interacciones de Breit describen de modo aproximado el intercambio de un fotón virtual entre partículas de energía positiva en el marco de la electrodinámica cuántica [77]. Un estudio que considerase esta aproximación daría lugar a correcciones en los resultados obtenidos en esta Tesis. Sin embargo, dado que sus con-

tribuciones al tensor de espín-rotación están en el orden de magnitud o debajo de la precisión experimental, el análisis llevado adelante puede considerarse suficiente para entender la importancia relativa de este efecto.

Tabla 4.3: Contribuciones de Breit electrón-núcleo a las constantes  $M_X$  y  $M_H$  en HX (X = H, F, Cl, Br, I), separadas según provengan de términos (e-e) o (e-p), en cálculos relativistas a nivel RPA. Resultados expresados en kHz.

Molécula	N	$M_N^{Breit(e-e)}$	$M_N^{Breit(e-p)}$	$M_N^{Breit-eN}$
H <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H	0.0133	-0.0023	0.011
HF	<sup>19</sup> F	-0.0130	-0.0163	-0.0293
HCl	<sup>35</sup> Cl	-0.0031	-0.0013	-0.0044
HBr	<sup>79</sup> Br	-0.0186	-0.0085	-0.0271
HI	<sup>127</sup> I	-0.0214	-0.0075	-0.0289
HF	<sup>1</sup> H	0.0047	-0.0134	-0.0087
HCl	<sup>1</sup> H	0.0117	-0.0163	-0.0046
HBr	<sup>1</sup> H	0.0316	-0.0346	-0.0030
HI	<sup>1</sup> H	0.0316	-0.0377	-0.0061

Dado que en el código DIRAC se encuentran implementadas únicamente las contribuciones al Hamiltoniano electrónico de Dirac-Coulomb provenientes de las interacciones bielectrónicas de Gaunt, el análisis de los efectos relativistas sobre el tensor de espín-rotación se restringirá a estas en lugar de a las interacciones de Breit. Aún así, es posible hacer un análisis cualitativo comparando los aportes relativos de los efectos electrón-electrón y electrón-núcleo. La Tabla 4.4 permite analizar esta comparación para los sistemas HCl, HBr y HI.

Aún cuando ambos efectos son despreciables en todas las constantes referidas a núcleos pesados ( $M_X$ ), el efecto Gaunt interelectrónico para el hidrógeno es considerablemente más importante que los efectos de interacciones electrón-núcleo. En el caso de  $M_H$  para HI, la contribución de -0.43 kHz representa alrededor del 1.5 % del efecto relativista “de Born-Oppenheimer” (Tabla 4.2).

Estos efectos son similares a los obtenidos en estudios de apantallamiento magnético. El llamado efecto espín-órbita de dos cuerpos proviene precisamente de aplicar eliminación de pequeñas componentes a la interacción de Breit electrón-electrón [87, 88]. Este efecto fue numéricamente estimado en el caso del tensor de apantallamiento en la Ref. [5], y utilizando aproximación de campo medio en [111]. El valor obtenido, -1.3 ppm [111], comparado con el efecto relativista total de alrededor de 18.4 ppm [88] para la constante  $\sigma_H$  en HI, refleja una contribución de este efecto de alrededor del 7 % en este parámetro.

Tabla 4.4: Contribuciones de Breit e-N y de Gaunt e-e para las constantes de espín-rotación  $M_X$  y  $M_H$  de HX (X = Cl, Br, I) calculados al nivel de aproximación RPA. Resultados expresados en kHz.

Molécula	N	$M_N^{Breit-eN}$	$M_N^{Gaunt-ee}$	$M_N^{Gaunt-ee} + M_N^{Breit-eN}$
HCl	$^{35}\text{Cl}$	-0.004	0.0026	-0.00172
HBr	$^{79}\text{Br}$	-0.027	0.0182	-0.0089
HI	$^{127}\text{I}$	-0.029	-0.080	-0.109
HCl	$^1\text{H}$	-0.005	-0.117	-0.122
HBr	$^1\text{H}$	-0.003	-0.245	-0.248
HI	$^1\text{H}$	-0.006	-0.424	-0.430

#### 4.4.4. Correlación electrónica y efectos relativistas

Una vez analizados los resultados de cálculos relativistas de constantes de espín-rotación a nivel de aproximación RPA, se consideran a continuación los efectos de correlación electrónica.

Dado que en la actualidad no es posible realizar cálculos relativistas de propiedades moleculares con nivel de correlación mayor que RPA, es necesario buscar vías alternativas para estudiar su importancia relativa respecto a los efectos relativistas. En esta Sección se analizan resultados no relativistas con nivel de correlación SOPPA-CCSD para las constantes  $M_X$  y  $M_H$  en la serie de compuestos en estudio.

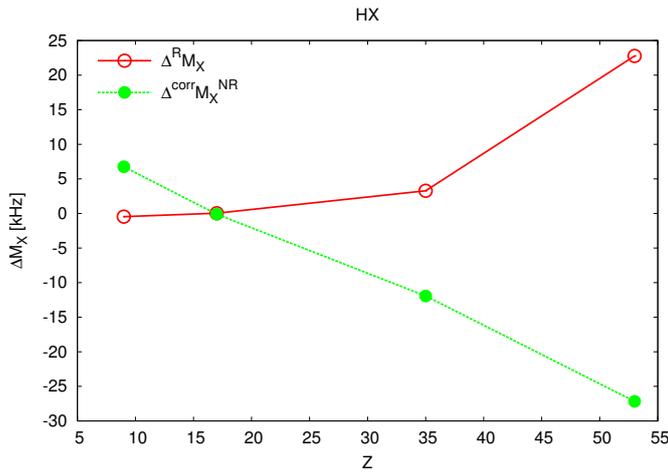
En la Tabla 4.5 se presentan resultados de cálculos en régimen no relativista de constantes de espín-rotación para los núcleos de la serie de moléculas en estudio, obtenidos con el código DALTON utilizando aproximaciones RPA y SOPPA-CCSD, tendientes a estimar la correlación electrónica. Se utiliza la aproximación SOPPA-CCSD, y no simplemente SOPPA, dado que la primera describe mejor los efectos de correlación electrónica. Los cálculos de constantes de espín-rotación indican que en algunos casos los efectos de correlación obtenidos utilizando la aproximación SOPPA-CCSD llegan a duplicar los que se obtienen aplicando SOPPA.

En el caso de las constantes  $M_X$ , los efectos de correlación en el régimen no relativista disminuyen desde aproximadamente 7 kHz en HF hasta -27 kHz en HI. En la Fig. 4.2 se observa que este efecto es de signo contrario y posee magnitud semejante a las correcciones relativistas, prácticamente cancelándose entre ellos y dejando un resultado final cercano al valor RPA no relativista. Para las constantes  $M_H$ , los efectos de correlación son despreciables.

El análisis de efectos relativistas en constantes de apantallamiento magnético

Tabla 4.5: Efectos de correlación electrónica en los valores NR de  $M_X$  y  $M_H$  para la serie HX (X = H, F, Cl, Br, I). Resultados expresados en kHz.

X	N	$M_N^{NR}$ (RPA)	$M_N^{NR}$ (SOPPA-CCSD)	$\Delta^{corr} M_N^{NR}$
H	$^1\text{H}$	115.0740	115.7249	0.6509
F	$^1\text{H}$	67.1194	72.2367	5.1173
	$^{19}\text{F}$	-312.1728	-305.4148	6.7580
Cl	$^1\text{H}$	39.4784	40.2177	0.7393
	$^{35}\text{Cl}$	-54.7293	-54.8294	-0.1001
Br	$^1\text{H}$	32.0945	32.8842	0.7897
	$^{79}\text{Br}$	-284.5079	-296.4353	-11.9274
I	$^1\text{H}$	25.4286	25.9445	0.5159
	$^{127}\text{I}$	-346.5969	-373.7628	-27.1659


 Figura 4.2: Efectos relativistas (círculos vacíos) y de correlación electrónica (círculos sombreados) para las constantes de espín-rotación  $M_X$  de haluros de hidrógeno. Se observa una cancelación parcial entre ambos efectos.

nuclear indica que la correlación electrónica es significativa en las contribuciones SO de núcleos livianos vecinos a un elemento pesado (efecto *HALA*, por las siglas del inglés *heavy atom effect on light atoms*) [41–43, 90]. El valor de la constante de espín-rotación relativista, por su parte, contiene contribuciones SO, según puede verse en su desarrollo LRESC en la ec. (4.52). Los dos términos que allí aparecen provienen de correcciones de tercer orden a la energía. En el primero, el efecto SO se encuentra vinculado a los operadores  $H^{FC/SD}$  y  $\mathbf{L}_e$ , mientras que en el segundo está ligado a  $H^{FC/SD}$  y  $\mathbf{S}$ .

La descripción de los términos que contribuyen al valor total de las constantes de espín-rotación, que surgen del modelo LRESC y fueron introducidos en la ec. (4.52), permite identificar individualmente los mecanismos relativistas y estudiar sus contribuciones relativas. En la Tabla 4.6 se distinguen los cálculos de las 4 contribu-

ciones relativistas de orden más bajo:  $M_N^{PSO-K}$ ,  $M_N^{para-Mv/Dw}$ ,  $M_N^{SO-L}$  y una parte de  $M_N^{SO-S}$ . Esta última contribución implica el cálculo de dos respuestas cuadráticas (equivalentes a teoría de perturbaciones de tercer orden):  $\langle\langle H^{SD}; H^{SO}; H^{BO-S} \rangle\rangle$  y  $\langle\langle H^{FC}; H^{SO}; H^{BO-S} \rangle\rangle$ . Las implementaciones actuales sólo permiten calcular la primera de ellas.

Para los núcleos de hidrógeno, el término  $M_H^{SO-L}$  es el dominante y representa casi la totalidad de los efectos relativistas, en completa analogía con lo que sucede con las constantes de apantallamiento magnético de átomos livianos vecinos a elementos pesados [88, 90, 91]. Los cálculos indican que, de las dos contribuciones que componen este término (vinculadas a los operadores  $H^{FC}$  y  $H^{SD}$ ), la más importante sería la que proviene del término de respuesta cuadrática  $\langle\langle H^{FC}; H^{SO}; H^{BO-L} \rangle\rangle$ . La inclusión de correlación electrónica en este término brindará una adecuada descripción de los efectos relativistas correlacionados para estos sistema.

Tabla 4.6: Análisis de contribuciones LRESC a la constante de espín-rotación en los sistemas HX (X = F, Cl, Br, I). Resultados expresados en kHz.

X	N	$M_N^{elec-NR}$	$M_N^{PSO-K}$	$M_N^{para-Mv/Dw}$	$M_H^{SO-L}$	$M_N^{(SD;SO;S)}$	$\Delta^{LRESC} M_N^a$
F	$^1\text{H}$	44.62	0.02	0.06	1.20	-0.03	1.2509
	$^{19}\text{F}$	-365.11	0.81	-3.18	1.65	1.46	0.7447
Cl	$^1\text{H}$	30.10	0.02	0.02	3.32	-0.03	3.3334
	$^{35}\text{Cl}$	-56.78	0.60	-1.42	0.62	0.42	0.2211
Br	$^1\text{H}$	25.73	0.05	0.06	14.25	-0.09	14.2636
	$^{79}\text{Br}$	-288.26	16.62	-35.58	14.54	7.85	3.4324
I	$^1\text{H}$	21.09	0.05	0.04	34.86	-0.13	34.8305
	$^{127}\text{I}$	-348.68	49.25	-95.74	37.34	19.09	9.9338

<sup>a</sup> Suma de las contribuciones relativistas según el modelo LRESC.

La Tabla 4.7 permite comparar efectos relativistas obtenidos mediante diferentes metodologías. En primera instancia, considerando las diferencias entre cálculos RPA completamente relativistas (código DIRAC) y no relativistas (código DALTON). En segundo lugar, sumando todos los términos de correcciones LRESC siguiendo la ec. (4.51), y por último, considerando (entre las correcciones del modelo LRESC) sólo aquellos términos que incluyen efectos tipo SO.

Dado que los efectos de correlación desempeñan un rol central en el cálculo de correcciones que involucran al operador  $H^{SO}$ , se consideraron los resultados de constantes de apantallamiento magnético nuclear de la Ref. [90] para calcular la contribución más importante de las constantes de espín-rotación de los átomos de

hidrógeno en los sistemas HCl, HBr y HI, que es el término  $M_H^{(FC;SO;L)}$ . Los valores mencionados se obtuvieron con un nivel de teoría CAS-MCSCF<sup>4</sup>. Los resultados se indican entre paréntesis en la última columna de la Tabla 4.7, y sus valores indican que los efectos relativistas para  $M_H$  son menores que los que predicen los cálculos RPA y producen un correcto acercamiento a los valores experimentales (ver Fig. 4.1a).

Por el lado contrario, se observa que si bien los efectos relativistas de las constantes de espín-rotación de los elementos pesados,  $M_X$ , son relativamente pequeños comparados con sus valores NR, existe una diferencia entre los resultados que se obtienen utilizando el modelo LRESC y los cálculos que aplican el formalismo de 4 componentes. Estas diferencias se atribuyen a efectos relativistas de orden superior, no incluidas en el modelo LRESC.

Tabla 4.7: Correcciones relativistas RPA, cálculos LRESC (según ec. (4.52)), y correcciones de efectos tipo SO a constantes de espín-rotación  $M_N$  (ecs. (4.56) y (4.57)) para moléculas HX (X = Cl, Br, I). Resultados en kHz.

Molécula	N	$M_N^R - M_N^{NR}$	$\Delta^{LRESC} M_N$	$\Delta^{SO} M_N$ <sup>a</sup>
HCl	<sup>1</sup> H	2.7902	3.3334	3.29 (2.22) <sup>b</sup>
	<sup>35</sup> Cl	0.04	0.2211	1.04
HBr	<sup>1</sup> H	13.3107	14.2636	14.16 (9.19) <sup>b</sup>
	<sup>79</sup> Br	3.2747	3.4324	22.41
HI	<sup>1</sup> H	34.4551	34.8305	34.73 (21.14) <sup>b</sup>
	<sup>127</sup> I	22.773	9.9338	56.43

$$^a \Delta^{SO} M_N = M_N^{(FC/SD;SO;L)} + M_N^{(SD;SO;S)}.$$

<sup>b</sup> Los valores entre paréntesis corresponden a la corrección  $M^{(FC;SO;L)}$ , tomados de cálculos CAS-MCSCF de la Ref. [90].

Para llevar adelante un análisis preciso de las correcciones relativistas obtenidas por medio del modelo LRESC, en la Tabla 4.8 se presentan las contribuciones electrónicas que consideran sólo excitaciones (e-e) en la constante de espín-rotación del yodo en yoduro de hidrógeno,  $M_I^{elec(e-e)}$ , y su contraparte no relativista,  $M_I^{elec-NR}$ , que contribuye (según indica el modelo LRESC, ecs. (4.52) y (4.53)) al término  $M_I^{elec-L(e-e)}$ .

Las correcciones relativistas al nivel RPA provenientes de excitaciones (e-e) se separan según su origen. Las vinculadas al operador  $\mathbf{L}_e$  tienen un valor de -156.423 kHz ( $M^{elec-L(e-e)} - M^{elec-NR}$ ), mientras que las asociadas a  $\mathbf{S}$  tienen un valor de

<sup>4</sup>Ver páginas 2627 y 2632 -en particular, la Tabla VI- de la Ref. [90].

Tabla 4.8: Contribuciones electrónicas a la constante de espín-rotación del I en HI. Valores relativistas y no relativistas, expresados en kHz.

$M_I^{elec(e-e)}$		$M_I^{elec-NR}$
L	S	
-505.1030	179.1124	-348.68 kHz

179.1124 kHz. Ambas contribuciones relativistas son importantes comparadas con el valor NR, -348.68 kHz. Los resultados son del mismo orden de magnitud, pero el efecto relativista total es de sólo 22.6894 kHz.

Esto pone en evidencia que es incorrecto considerar que los efectos relativistas provenientes de la contribución de espín de las constantes de espín-rotación,  $M_N^{elec-S(e-e)}$ , son despreciables con respecto a sus valores no relativistas, según se plantea en la Ref. [54].

La cancelación parcial de efectos relativistas se explica por la presencia, con signos opuestos, de las contribuciones

$$E^{(2)} \left( H^{FC/SD}, -\frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}) \right) \quad (4.85)$$

en las correcciones relativistas del modelo LRESC (ecs. (4.47) y (4.48)), tanto de  $M^{elec-L(e-e)}$  como de  $M^{elec-S(e-e)}$ . En última instancia, la cancelación se debe a que se satisface la relación

$$[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \mathbf{J}_e] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \mathbf{L}_e] = -[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \mathbf{S}]. \quad (4.86)$$

Para agregar precisión al análisis, resta corregir los resultados RPA relativistas (Tabla 4.1) a partir de las estimaciones del grado de correlación electrónica en los cálculos no relativistas y en las correcciones LRESC, en particular en aquellas que involucran efectos SO.

En la tabla 4.9 se presentan valores de constantes de espín-rotación de los núcleos de los sistemas HCl, HBr y HI. En la tercer columna se disponen resultados RPA no relativistas; en la cuarta, los valores de correcciones relativistas RPA ( $M_N^R - M_N^{NR}$ ), y los valores entre paréntesis indican las correcciones relativistas  $M_N^{(FC;SO;L)}$  correlacionadas (sólo para los núcleos de H); la columna siguiente contiene los cálculos de efecto de correlación no relativista a nivel SOPPA-CCSD.

La suma de las contribuciones de la tercera a la quinta columnas constituye la llamada *mejor estimación*, que se compara con valores experimentales. Para los núcleos livianos,  $M_H$ , la *mejor estimación* indicada entre paréntesis corresponde a la suma del resultado correlacionado SOPPA-CCSD no relativista (adición de resultados de columnas tres y cinco) y la corrección SO correlacionada (de la Tabla 4.7), indicada entre paréntesis en la cuarta columna de la Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Resultados no relativistas a nivel RPA,  $M_N^{NR}$ ; correcciones relativistas,  $\Delta^R M_N$ ; efectos de correlación NR,  $\Delta^{corr} M_N^{NR}$ ; *mejor estimación*, y valores experimentales de constantes de espín-rotación para los núcleos de los sistemas HCl, HBr y HI (en kHz).

X	N	$M_N^{NR}$ (RPA)	$\Delta^R M_N$ <sup>a</sup>	$\Delta^{corr} M_N^{NR}$ <sup>b</sup>	<i>Mejor estimación</i> <sup>c</sup>	$M_N^{exp}$
Cl	<sup>1</sup> H	39.4784	2.7902 (2.22)	0.7393	43.0079 (42.4377)	41.877(139) <sup>d</sup>
	<sup>35</sup> Cl	-54.7293	0.04	-0.1001	-54.7894	-53.829(53) <sup>d</sup>
Br	<sup>1</sup> H	32.0945	13.3107 (9.19)	0.7897	46.1949 (42.0742)	41.27(31) <sup>e</sup>
	<sup>79</sup> Br	-284.5079	3.2747	-11.9274	-293.1606	-290.83(8) <sup>e</sup>
I	<sup>1</sup> H	25.4286	34.4551 (21.14)	0.5159	60.3996 (47.0845)	49.22(22) <sup>f</sup>
	<sup>127</sup> I	-346.5969	22.773	-27.1659	-350.9898	-351.1(3) <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Diferencia entre cálculos RPA relativistas y no relativistas.

<sup>b</sup> Diferencia entre cálculos SOPPA-CCSD y RPA no relativistas.

<sup>c</sup> Definición de *mejor estimación* en el texto.

<sup>d</sup> Tomado de [38].

<sup>e</sup> Tomado de [39].

<sup>f</sup> Tomado de [40].

Al comparar los resultados experimentales con las *mejores estimaciones* indicadas en la Tabla 4.9, se confirma que la teoría desarrollada para describir los efectos relativistas es válida. Las diferencias observadas son del orden de 1 a 4%. Para las constantes  $M_X$ , la concordancia entre resultados experimentales y cálculos al nivel RPA no relativistas se explica por la cancelación parcial que existe entre efectos relativistas y de correlación no relativista. Esta cancelación parcial debería describirse mejor aún con cálculos relativistas correlacionados.

En el caso de  $M_H$ , los efectos de correlación electrónica no relativista son despreciables, mientras que la corrección RPA relativista llega a ser de más del 100% del valor NR y hace a que el resultado final reproduzca la tendencia de los datos experimentales. Sin embargo, los efectos relativistas están sobreestimados (ver Fig 4.1b). La aplicación del modelo LRESC permite observar que el efecto SO domina las correcciones relativistas de orden más bajo, y su valor reproduce prácticamente todo el efecto relativista de 4-componentes. Con esta confirmación, y calculando el valor correlacionado del efecto SO, se llega a resultados de  $M_H$  muy próximos a los

valores experimentales, particularmente en HBr y HI.

La adecuada reproducción de los resultados experimentales mediante esta metodología confirma el hecho de que la mayor parte de los efectos relativistas están bien descritos por el formalismo desarrollado. En particular, se confirma que ambos efectos de interacciones de Breit (electrón-electrón y electrón-núcleo) aportan contribuciones menores. Otros efectos que contribuyen a la constante de espín-rotación, como el tamaño y la forma nuclear, efectos vibracionales, entre otros, merecen ser estudiados en el futuro.

#### 4.4.5. Correcciones relativistas y validez de la relación de Flygare

En esta Sección se discute el problema que dio origen a esta Tesis: la relación entre las constantes de espín-rotación y de apantallamiento magnético nuclear en un marco completamente relativista.

Las diferencias entre las expresiones teóricas de ambos parámetros espectroscópicos constituyen una primera demostración formal de que la *relación de Flygare* (válida en un marco no relativista) pierde vigencia en este contexto. La relación no relativista establece una equivalencia exacta entre la contribución electrónica de la constante de espín-rotación y la parte paramagnética de la constante de apantallamiento magnético nuclear, cuando el origen de gauge se sitúa en el centro de masa de la molécula.

Aún cuando en un contexto completamente relativista la relación de Flygare pierde validez general, se pueden analizar por separado las contribuciones relativistas de ambas propiedades a partir del modelo LRESC. Este indica los mecanismos físicos involucrados en cada parámetro y establece la razón por la cual la relación sigue siendo válida en algunos casos particulares.

Para llevar adelante este análisis, conviene hacer referencia a la Sección 4.4.4, en la que se estudiaron los efectos relativistas sobre las constantes de espín-rotación a partir del modelo LRESC.

Este modelo reproduce correctamente los efectos relativistas de las constantes de espín-rotación del hidrógeno en todos los sistemas estudiados, e indica que el efecto SO es predominante. Dado que se encuentra un comportamiento análogo en las constantes de apantallamiento magnético nuclear del hidrógeno en la misma serie de compuestos estudiada en este Capítulo [88, 90, 91], se puede estimar que los efectos relativistas en ambas propiedades se describen principalmente por el mismo meca-

nismo. Sin embargo, no se espera una equivalencia entre ambas correcciones debido a que las contribuciones de efectos SO en cada propiedad involucran operadores diferentes.

El modelo LRESC indica que mientras el apantallamiento magnético depende del operador  $\mathbf{L}_e + 2\mathbf{S}$ , originado en la interacción electrónica con el campo magnético externo ( $H^{OZ} + H^{SZ}$ ), la constante de espín-rotación refiere al operador momento angular total,  $\mathbf{L}_e + \mathbf{S}$ , ligado a efectos de rotación molecular sobre la distribución electrónica.

Si bien el mecanismo de espín-órbita describe casi por completo los efectos relativistas de ambas propiedades en núcleos livianos cercanos a elementos pesados, la contribución del operador de espín en la corrección del apantallamiento magnético contiene un factor 2 que da lugar a una diferencia con la constante de espín-rotación.

A modo de ejemplo se puede analizar lo que sucede con las constantes  $M_X$  y  $M_H$  en la serie de compuestos estudiada en este Capítulo. Mientras que en  $M_H$  los efectos relativistas se atribuyen casi en su totalidad a las contribuciones tipo espín-órbita, en  $M_X$  éstas constituyen sólo una parte de los efectos relativistas.

Para  $M_H$  en HI, el término SO que contiene al operador de espín es de alrededor de -0.1 kHz, frente a 34.7 kHz de corrección SO total. El mismo análisis es válido para H en HBr, HCl y HF. Esto implica que la relación de Flygare entre  $M_H$  y  $\sigma_H$  sigue siendo aplicable en estos casos, aún cuando se trate de sistemas que contienen elementos pesados. La equivalencia entre propiedades se pierde inmediatamente si las contribuciones de espín a los términos de efecto SO ( $M_N^{SO-S}$  y  $\sigma_N^{SO-S}$ ) se hacen relevantes.

A diferencia de lo que ocurre con las constantes de espín-rotación y de apantallamiento magnético del átomo de hidrógeno en los haluros de hidrógeno, para el núcleo *pesado* se detecta que, además de las diferencias entre propiedades originadas en factor 2 de los términos de efecto SO dependientes del espín, los 3 términos que diferencian los efectos relativistas de una y otra propiedad según el modelo LRESC ( $\sigma_N^{OZ-K}$ ,  $\sigma_N^{SZ-K}$  y  $\sigma_N^{B-SO}$ ) hacen relevantes la diferencias que existen entre ellas (ver ecs. (2.75) y (4.52) y análisis de la Sección 4.3).

La inaplicabilidad de la relación de Flygare se puede ejemplificar estudiando el iodo de hidrógeno (HI). Las correcciones relativistas del apantallamiento magnético del iodo en este sistema se obtienen a partir de la diferencia entre el valor relativista,  $\sigma_I^{(e-e)}_{xx} = 631,7687$  ppm, y el correspondiente no relativista,  $\sigma_I^{para-NR}_{xx} = -1456,89$  ppm. Esta operación indica un valor de corrección relativista de 2088.6587 ppm.

En la constante de espín-rotación del mismo núcleo, los efectos relativistas (siguiendo la teoría desarrollada en esta Tesis) son de 22.773 kHz.

Si se transforma el valor de  $\sigma_I^{para-NR}_{xx}$  a unidades de espín-rotación utilizando la relación de Flygare (ec. (2.42)) se obtiene -348.68 kHz, que, como se espera, es exactamente el valor de  $M_I^{elec-NR}_{xx}$ . En cambio, al utilizar la relación de Flygare para convertir el valor relativista  $\sigma_I^{(e-e)}_{xx}$  a unidades de espín-rotación, se obtiene 151.2026 kHz, frente a los -325.9906 kHz obtenidos para  $M_I^{(e-e)}_{xx}$  siguiendo la teoría relativista de esta Tesis. Esto representa una diferencia de 477.1932 kHz, que evidencia la ruptura de esta relación dentro del marco relativista.

Si la relación de Flygare fuera válida en sistemas con elementos pesados, la corrección relativista del apantallamiento magnético del iodo en HI sería (utilizando la transformación de 2088.6587 ppm a unidades de espín-rotación según la relación de Flygare) de 499.8826 kHz. Este resultado no es más que la diferencia entre los valores transformados de  $\sigma_I^{(e-e)}_{xx}$  y  $\sigma_I^{para-NR}_{xx}$ , 151.2026 kHz - (-348.68 kHz)). Por otro lado, la corrección relativista de la constante de espín-rotación planteada por la teoría formulada en esta Tesis es de sólo 22.773 kHz. Esta diferencia se debe a la presencia de operadores de efectos relativistas en la constante de apantallamiento magnético nuclear, que no forman parte de la teoría de espín-rotación (Sec. 4.3), según predice el modelo LRESC.

De este modo, queda en evidencia la potencialidad del modelo LRESC para determinar los casos particulares en los cuales la relación de Flygare podría aplicarse, aún en sistemas que contienen elementos *pesados*.

---

## Capítulo 5

# Tensor rotacional molecular

El tensor de rotación molecular  $\mathbf{g}$  es el parámetro que describe el momento magnético inducido de una molécula debido a su rotación:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\mu_N}{\hbar} \mathbf{g} \cdot \mathbf{L}, \quad (5.1)$$

donde  $\boldsymbol{\mu}$  es el momento magnético molecular,  $\mu_N = \frac{1}{2m_p c}$  el magnetón nuclear ( $m_p$  es la masa del protón en u.a.), y  $\mathbf{L}$  el momento angular de rotación de la molécula.

Formalmente, los elementos de este tensor se pueden obtener considerando el Hamiltoniano de un sistema molecular en presencia de un campo magnético externo uniforme,

$$H^g = -\frac{1}{2m_p c} \mathbf{L} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}, \quad (5.2)$$

de donde se obtiene que

$$g_{ij} = -2m_p c \frac{\partial^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{L})}{\partial L_j \partial B_i} \Big|_{B=L=0}. \quad (5.3)$$

En la expresión anterior,  $E(\mathbf{B}, \mathbf{L})$  representa el valor esperado del Hamiltoniano de la ec. (5.2). Esto implica que, para encontrar la expresión del tensor rotacional es necesario retener los términos lineales y bilineales en el momento angular rotacional  $\mathbf{L}$  y el campo magnético externo  $\mathbf{B}$ , para evaluar las contribuciones de primero y segundo orden a la energía  $E(\mathbf{B}, \mathbf{L})$  mediante teoría de perturbaciones.

Por otro lado, dado el vínculo formal que existe entre la expresión de esta propiedad y la componente paramagnética de la susceptibilidad magnética en un contexto no relativista, se define primero esta última con intención de extender posteriormente la comparación entre estas propiedades dentro del régimen relativista.

La magnetizabilidad molecular (también conocida como susceptibilidad magnéti-

ca)  $\chi$  da cuenta de la respuesta de la estructura electrónica de una molécula a un campo magnético aplicado. Formalmente se lo puede obtener a partir de la energía del sistema como

$$\chi_{ij} = -\left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{B})}{\partial B_i \partial B_j} \right|_{B=0}. \quad (5.4)$$

Siguiendo los razonamientos del Capítulo 4, se asume que la dinámica nuclear se puede describir correctamente mediante un Hamiltoniano no relativista de Schrödinger, con la incorporación de correcciones relativistas en caso de ser relevantes. Este supuesto es válido considerando que las velocidades nucleares típicas en estados rotacionales moleculares son despreciables respecto de la velocidad de la luz. Por el contrario, en presencia de núcleos *pesados*, la dinámica electrónica se debe describir mediante un formalismo relativista.

## 5.1. Contribución del factor rotacional molecular al Hamiltoniano

Considerando la definición del tensor de rotación molecular, y en vistas a obtener su expresión formal, es necesario identificar aquellos términos del Hamiltoniano que sean lineales o bilineales en el momento angular de rotación y en el campo magnético externo.

Tomando en cuenta el detallado análisis llevado a cabo en el Capítulo 3, y la definición de  $g_{ij}$  en la ec. (5.3), se pueden identificar dos términos que componen la expresión formal del tensor  $\mathbf{g}$ , uno puramente nuclear y otro de origen electrónico. El primero está vinculado a la expresión de la ec. (3.34), que da lugar al término

$$\mathbf{g}^{nuc} = \sum_N Z_N m_p [(\mathbf{r}_{N,G} \cdot \mathbf{r}_{N,CM}) \mathbf{I}^{-1} - (\mathbf{r}_{N,G} \cdot \mathbf{I}^{-1}) \mathbf{r}_{N,CM}], \quad (5.5)$$

donde  $\mathbf{r}_{N,G}$  y  $\mathbf{r}_{N,CM}$  corresponden, respectivamente, a la distancia del núcleo  $N$  al origen de gauge ( $\mathbf{r}_G$ ) y al CM del sistema.

Por otro lado se obtiene la componente electrónica utilizando teoría de perturbaciones relativista de segundo orden, considerando por un lado los operadores de las ecs. (3.9) y (3.10), y por el otro, el término vinculado a la interacción magnética de la ec. (3.33) (tomando la ec. (3.35) para el sistema multielectrónico). Esto da lugar

a la contribución

$$\mathbf{g}^{elec} = 2m_p c \sum_{n \neq 0} \left[ \frac{\langle \psi_{el}^0 | (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha} | \psi_{el}^n \rangle \langle \psi_{el}^n | \mathbf{J}_e - \sum_M \mathbf{r}_{M,CM} \times \mathbf{D}_M \boldsymbol{\alpha} | \psi_{el}^0 \rangle}{E_{el}^0 - E_{el}^n} \right] \cdot \mathbf{I}^{-1}, \quad (5.6)$$

donde el operador  $\mathbf{D}_M$ , definido en el Capítulo 4 como

$$\mathbf{D}_M = \frac{Z_M}{2c r_{eM}^3} (\mathbf{r}_{eM} \cdot \mathbf{r}_{eM} + \mathbf{r}_{eM} \mathbf{r}_{eM}), \quad (5.7)$$

proviene de la contribución de Breit electrón-núcleo (ec. (3.10)). Es esperable que sus aportes sean despreciables, tomando como referencia los estudios análogos realizados sobre el tensor de espín-rotación. Por este motivo, las contribuciones que tienen este origen no se tendrán en cuenta.

El término electrónico dado en la ec. (5.6) contiene excitaciones electrónicas tanto a estados de energía positiva (contribuciones (e-e)) como negativa (e-p). Estas contribuciones se pueden obtener separadamente mediante su descripción dentro de la teoría de propagadores, como se indica en las refs. [33, 112]. En tal caso, la expresión de la contribución  $\mathbf{g}^{elec}$  se puede reescribir como

$$\mathbf{g}^{elec} = m_p c \langle\langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha}; \left( \mathbf{J}_e - \sum_M \mathbf{r}_{M,CM} \times \mathbf{D}_M \boldsymbol{\alpha} \right) \rangle\rangle \cdot \mathbf{I}^{-1}. \quad (5.8)$$

En el límite no relativista, la parte (e-e) del propagador corresponde a la contribución paramagnética de esta propiedad, mientras que la (e-p) da lugar al término diamagnético [112].

La expresión teórica del tensor  $\mathbf{g}$  que se presenta aquí difiere de la publicada en un trabajo previo [65]. Tal como se anticipó, la relación no relativista entre el tensor rotacional  $\mathbf{g}$  y la componente paramagnética de la susceptibilidad magnética deja de ser válida en un contexto relativista [5].

Sin embargo, se demostrará que la componente (e-p) del tensor  $\mathbf{g}$  es idénticamente nula en el límite no relativista sólo si se considera la expresión propuesta en este trabajo, tal como se establece siguiendo el formalismo de Schrödinger. Esto se puede deducir siguiendo un razonamiento completamente análogo al que se utilizó al analizar el tensor de espín-rotación. Por otro lado, la aplicación del límite no rela-

tivista a la contribución (e-e) conduce a su conocido vínculo con la expresión de la componente paramagnética de la susceptibilidad [4].

## 5.2. Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética  $\chi$ , al igual que el factor  $g$ , posee contribuciones nuclear y electrónica. Esta propiedad fue extensamente estudiada en un contexto relativista en trabajos previos [5, 65, 67], y sólo interesa, a los efectos de esta Tesis, presentar su expresión formal para compararla con la del tensor  $g$ .

La parte nuclear de esta propiedad toma la expresión

$$\chi^{nuc} = -\frac{1}{8} \sum_N \frac{Z_N^2}{m_N c^2} (\mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_N \mathbf{r}_N), \quad (5.9)$$

mientras que la contribución electrónica se define a partir de teoría de perturbaciones relativista de segundo orden como

$$\chi^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{n \neq 0} \left[ \frac{\langle \psi_{el}^0 | (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha} | \psi_{el}^n \rangle \langle \psi_{el}^n | (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha} | \psi_{el}^0 \rangle}{E_{el}^0 - E_{el}^n} \right]. \quad (5.10)$$

También en este caso, la parte electrónica del tensor de susceptibilidad se puede entender utilizando teoría de propagadores, donde

$$\chi^{elec} = -\frac{1}{4} \langle\langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha} ; (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha} \rangle\rangle. \quad (5.11)$$

De esta manera, como fuera hecho en la Sección 5.1, se pueden separar las contribuciones provenientes de excitaciones (e-e) de las originadas en transiciones (e-p).

Las expresiones relativistas de las contribuciones electrónicas a los tensores de rotación molecular  $g^{elec}$ , ec. (5.8), y susceptibilidad magnética  $\chi^{elec}$ , ec. (5.11), son completamente diferentes. Sin embargo, la relación que vincula ambas propiedades magnéticas se recupera en el límite no relativista.

Para entender mejor esta relación, se propone un estudio de los efectos relativistas de menor orden, en ambas propiedades, utilizando el modelo LRESC.

## 5.3. Tensor rotacional $g$ según el modelo LRESC

### 5.3.1. Contribuciones a $g^{elec(e-e)}$

Los mecanismos relativistas involucrados en la parte electrónica de esta propiedad se pueden conocer mediante el modelo LRESC, llevando a cabo un análisis análogo al presentado en el Capítulo 4. La energía del tensor rotacional  $g$  también se puede escribir como la suma de dos términos:  $E^{g(e-e)}$  y  $E^{g(e-p)}$ . En este caso, los potenciales perturbativos son  $V_B = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B$  y  $V_J = -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e$ .

Las contribuciones de excitaciones a estados electrónicos de energía positiva (excitaciones (e-e)) involucran los desarrollos de las ecuaciones (2.59) y (4.35); reteniendo sólo los términos de orden cero y las correcciones relativistas de menor orden, se tiene

$$\begin{aligned}
 E^{g(e-e)}(V_B, V_J) &= E^{(2)}(H^{OZ} + H^{SZ} + H^{OZ-K} + H^{SZ-K} + H^{B-SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)}) \\
 &\quad + E^{(3)}(H^{OZ} + H^{SZ}, D, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)}) \\
 &= E^{(2)}(H^{OZ}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) + E^{(2)}(H^{OZ-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &\quad + E^{(3)}(H^{OZ} + H^{SZ}, D, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(2)}). \tag{5.12}
 \end{aligned}$$

Siguiendo los argumentos expuestos en el Capítulo 4 para el desarrollo de la energía de espín-rotación, se retienen sólo las contribuciones del momento angular orbital  $\mathbf{L}_e$  en  $E^{(2)}$  debido a que se consideran moléculas de capa cerrada, donde el autovalor del operador de espín electrónico  $\mathbf{S}$  en el estado fundamental es cero. Por otro lado, se pueden desarrollar las correcciones de tercer orden (reteniendo sólo aquellos términos que por argumentos de simetría son no nulos), dando lugar a la expresión:

$$\begin{aligned}
 E^{g(e-e)}(V_B, V_J) &= E^{(2)}(H^{OZ}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) + E^{(2)}(H^{OZ-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &\quad + E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &\quad + E^{(3)}(H^{OZ}, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}) + E^{(3)}(H^{SZ}, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e). \tag{5.13}
 \end{aligned}$$

Tal como se hizo al estudiar la energía de espín-rotación, es útil analizar separadamente las contribuciones que provienen de los momentos angulares orbital y de

espín, que conforman el momento angular total relativista ( $\mathbf{J}_e = \mathbf{L}_e + \mathbf{S}$ ):

$$\begin{aligned}
 E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) &= E^{(2)}(H^{OZ}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(2)}(H^{OZ-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(2)}\left(H^{SZ}, -\frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p})\right) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ} + H^{SZ}, D, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e), \quad (5.14)
 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}) &= E^{(2)}\left(H^{SZ}, \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\sigma} p^2 - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p})\right) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ} + H^{SZ}, D, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}). \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

En este caso, es evidente que el tercer término de la ec. (5.14) y el primero de la ec. (5.15) son nulos (el operador de espín no relativista, en  $H^{SZ}$ , actúa sobre la función de onda del estado fundamental para una molécula de capa cerrada), y por lo tanto no existe un término que se cancele exactamente, a diferencia de lo que ocurre con la energía de espín-rotación, al sumar ambas contribuciones. Además, se puede demostrar que el término  $E^{(3)}\left(\frac{1}{2c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_e, H^{SO}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}\right)$  es idénticamente nulo. Se tendrán, por lo tanto, las contribuciones:

$$\begin{aligned}
 E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) &= E^{(2)}(H^{OZ}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(2)}(H^{OZ-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e), \quad (5.16)
 \end{aligned}$$

y

$$E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}) = 0. \quad (5.17)$$

Sumando ambos términos se obtienen las contribuciones dadas por el modelo LRESC (es decir, los términos del desarrollo hasta orden  $c^{-2}$ ) de la energía necesaria para obtener la expresión del factor g:

$$\begin{aligned}
 E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) &= E^{(2)}(H^{OZ}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(2)}(H^{OZ-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e), \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

que finalmente conduce a

$$\begin{aligned}
 \mathbf{g}^{elec(e-e)} &= m_p E^{(2)}(\mathbf{L}_e, \mathbf{L}_e) \mathbf{I}^{-1} \\
 &\quad - \frac{m_p}{4c^2} E^{(2)}(\{p^2, \mathbf{L}_e\}, \mathbf{L}_e) \mathbf{I}^{-1} \\
 &\quad + m_p E^{(3)}(\mathbf{L}_e, H^{Mv/Dw}, \mathbf{L}_e) \mathbf{I}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

En el primer término se puede reconocer la contribución paramagnética del tensor  $\mathbf{g}$  no relativista [4]. Las correcciones debidas a la relatividad, al orden más bajo, están dadas por los términos que le siguen: una contribución originada en el término  $H^{OZ-K}$  y otra en las correcciones escalares  $H^{Mv/Dw}$  al Hamiltoniano de Schrödinger. Es decir:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{g}^{elec(e-e)} &= -2m_p c \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{L}} E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) \\
 &= \mathbf{g}^{elec-NR} + \mathbf{g}^{OZ-K} + \mathbf{g}^{Mv/Dw},
 \end{aligned} \tag{5.20}$$

con

$$\begin{aligned}
 \mathbf{g}^{elec-NR} &= -2m_p c \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{L}} \langle \langle H^{OZ}; H^{BO-L} \rangle \rangle \\
 &= m_p \langle \langle \mathbf{L}_e; \mathbf{L}_e \rangle \rangle \mathbf{I}^{-1},
 \end{aligned} \tag{5.21}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{g}^{OZ-K} &= -2m_p c \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{L}} \langle \langle H^{OZ-K}; H^{BO-L} \rangle \rangle \\
 &= -\frac{m_p}{4c^2} \langle \langle \{p^2, \mathbf{L}_e\}; \mathbf{L}_e \rangle \rangle \mathbf{I}^{-1},
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{g}^{Mv/Dw} &= -2m_p c \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{L}} \langle \langle H^{OZ}; H^{Mv/Dw}; H^{BO-L} \rangle \rangle \\
 &= m_p \langle \langle \mathbf{L}_e; H^{Mv/Dw}; \mathbf{L}_e \rangle \rangle \mathbf{I}^{-1},
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

donde los operadores  $H^{OZ}$ ,  $H^{OZ-K}$ , y  $H^{BO-L}$  están dados por las ecs. (2.62), (2.66) y (4.37), respectivamente. Las correcciones al Hamiltoniano de Schrödinger  $H^{Mv/Dw}$  corresponden a las ecs. (2.48) y (2.49).

### 5.3.2. Contribuciones a $g^{elec(e-p)}$

Para obtener las contribuciones totales a la energía  $E^g$  restan deducir sus contribuciones (e-p). Para ello, se requiere seguir un análisis semejante al de la Sección (4.2). La expresión de esta contribución, obtenida en el marco del modelo LRESC (ec. (2.71)), depende de su aplicación a dos operadores perturbativos. Para la expresión del factor  $g$ , se tiene:

$$E^{g(e-p)}(V_B, V_J) = \frac{1}{2c^2} (\langle \psi_0 | V_B P_p X(V_J) | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V_J P_p X(V_B) | \psi_0 \rangle), \quad (5.24)$$

donde esta vez

$$X(V_B) = 2 \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B + \frac{1}{2} [\beta, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B] = 2 \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B + \beta \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, \quad (5.25)$$

$$X(V_J) = -2 \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e - \frac{1}{2} [\beta, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e] = -2 \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e. \quad (5.26)$$

Dado que la ec. (5.24) contiene un factor  $c^{-2}$  y que la contribución no relativista proveniente de  $E^{g(e-e)}(V_B, V_J)$  en la ec. (5.19) es de orden  $\frac{1}{c}$ , es claro que no hay contribución (e-p) no relativista.

Los operadores involucrados en el valor medio de la ec. (5.24) serán:

$$(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) P_p X(-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(4)}) = -2 \begin{pmatrix} -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \end{pmatrix} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \quad (5.27)$$

y

$$(-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e^{(4)}) P_p X(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) = \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \begin{pmatrix} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B & 0 \\ -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B & 3 \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \end{pmatrix}, \quad (5.28)$$

lo que hace que la ec. (5.24) se exprese como:

$$\begin{aligned} E^{g(e-p)}(V_B, V_J) &= \frac{1}{2c^2} \begin{pmatrix} \psi_0^L & \psi_0^S \end{pmatrix} \\ &\left[ -2 \begin{pmatrix} -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \end{pmatrix} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \right. \\ &\left. + \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e \begin{pmatrix} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B & 0 \\ -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B & 3 \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_0^L \\ \psi_0^S \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Aplicando la prescripción de balance cinético para escribir la ec. (5.29) en función sólo de  $|\psi_0^L\rangle$  y reteniendo únicamente los términos hasta el orden  $c^{-3}$ , se obtiene la

expresión final:

$$E^{g(e-p)}(V_B, V_J) = \frac{1}{4c^3} \langle \psi_0^L | ([\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}] \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B + 2\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B [\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e]) | \psi_0^L \rangle. \quad (5.30)$$

Así como la contribución no relativista de  $E^{g(e-e)}$  es de orden  $c^{-1}$ , su corrección relativista de menor orden es de orden  $c^{-3}$ . Por lo tanto, la ec. (5.30) aporta la corrección relativista a  $E^{g(e-p)}$  al orden más bajo.

Recordando que  $[\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}, \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e] = 0$  (ec. (4.33)), esta contribución será nula. Se demuestra así que tanto las contribuciones no relativistas como las relativistas de menor orden provenientes de excitaciones (e-p) son nulas tanto para el tensor rotacional  $g$  como para la constante de espín-rotación. En resumen, para la propiedad en estudio se obtiene:

$$E^{g(e-p)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{g}^{elec(e-p)} = 0. \quad (5.31)$$

## 5.4. La magnetizabilidad según el modelo LRESC

El tensor de susceptibilidad magnética involucra dos veces al operador de interacción magnética  $V_B = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B$ . Al considerar la componente electrónica, y en ella exclusivamente las excitaciones a estados de energía positiva,  $\chi^{elec(e-e)}$ , la ec. (2.59) indica que en el límite no relativista, tal como se espera, la expansión del potencial  $V_B$  dará lugar a la contribución paramagnética de la susceptibilidad magnética no relativista. Además, se obtendrán correcciones de orden  $c^{-2}$  respecto de este término:

$$\begin{aligned} E^{\chi(e-e)}(V_B, V_B) &= E^{(2)}(H^{OZ} + H^{SZ}, H^{OZ} + H^{SZ}) \\ &+ E^{(2)}(H^{OZ} + H^{SZ}, H^{OZ-K} + H^{SZ-K} + H^{B-SO}) \\ &+ E^{(2)}(H^{OZ-K} + H^{SZ-K} + H^{B-SO}, H^{OZ} + H^{SZ}) \\ &+ E^{(3)}(H^{OZ} + H^{SZ}, D, H^{OZ} + H^{SZ}) \\ &= E^{(2)}(H^{OZ}, H^{OZ}) + 2E^{(2)}(H^{OZ-K}, H^{OZ}) \\ &+ E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, H^{OZ}). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Al igual que en la Sección 5.3, para el caso de moléculas de capa cerrada los términos de SO,  $E^{(3)}(H^{OZ}, H^{SO}, H^{SZ})$ , se anulan. La energía correspondiente cons-

tará entonces sólo de los tres términos siguientes:

$$\begin{aligned}
 E^{\chi(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) &= E^{(2)}(H^{OZ}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}) + 2E^{(2)}(H^{OZ-K}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}), \quad (5.33)
 \end{aligned}$$

El primero está ligado a la contribución paramagnética no relativista de la susceptibilidad magnética, y los restantes corresponden a correcciones relativistas debidas a los operadores  $H^{OZ-K}$  y a las correcciones escalares al Hamiltoniano de Schrödinger,  $H^{Mv/Dw}$ .

Según el modelo LRESC, las contribuciones de excitaciones (e-e) a la susceptibilidad magnética darán lugar a la expresión

$$\begin{aligned}
 \chi^{elec(e-e)} &= -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{B}} E^{\chi(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) \\
 &= \chi^{para-NR} \\
 &+ \chi^{OZ-K} + \chi^{para-Mv/Dw}, \quad (5.34)
 \end{aligned}$$

con

$$\begin{aligned}
 \chi^{para-NR} &= -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{OZ}; H^{OZ} \rangle\rangle \\
 &= -\frac{1}{4c^2} \langle\langle \mathbf{L}; \mathbf{L} \rangle\rangle \quad (5.35)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \chi^{OZ-K} &= -2 \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{OZ}; H^{OZ-K} \rangle\rangle \\
 &= -2 \left( -\frac{1}{16c^4} \langle\langle \mathbf{L}; \{p^2, \mathbf{L}\} \rangle\rangle \right) \quad (5.36)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \chi^{para-Mv/Dw} &= -\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{B}} \langle\langle H^{OZ}; H^{Mv/Dw}; H^{OZ} \rangle\rangle \\
 &= -\frac{1}{4c^2} \langle\langle \mathbf{L}; H^{Mv/Dw}; \mathbf{L} \rangle\rangle, \quad (5.37)
 \end{aligned}$$

donde la forma de los operadores  $H^{OZ}$  y  $H^{OZ-K}$  está dada por las ecs. (2.62) y (2.66), respectivamente. Las correcciones al Hamiltoniano de Schrödinger  $H^{Mv}$  y  $H^{Dw}$  corresponden a las ecs. (2.48) y (2.49), respectivamente.

Los mecanismos relativistas que aparecen en la descripción de la susceptibilidad magnética son los mismos que se encontraron en la Sección 5.3.1 para el factor  $g$ .

En la Sección siguiente se analizará la relación entre ambas propiedades según el modelo LRESC .

La componente de la susceptibilidad magnética proveniente de excitaciones a estados electrónicos de energía negativa (términos (e-p)) dará origen, en el límite no relativista, a la componente diamagnética de esta propiedad. No se aborda este análisis en el presente trabajo dado que resulta innecesario en vistas a sus objetivos.

## 5.5. Relación entre el factor rotacional y la susceptibilidad magnética

La expresión teórica de la susceptibilidad magnética relativista proviene de una corrección de segundo orden a la energía y contiene efectos de interacción de la distribución electrónica con un campo magnético externo. Según se vio en la Sección 5.4, dentro del modelo LRESC su componente electrónica, considerando sólo excitaciones (e-e), se expresa como

$$\begin{aligned}
 E^{\chi(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) &= E^{(2)}(H^{OZ}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}) + 2E^{(2)}(H^{OZ-K}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, \frac{1}{2c} \mathbf{L}_e \cdot \mathbf{B}). \quad (5.38)
 \end{aligned}$$

El factor rotacional molecular, que da cuenta del momento magnético inducido en una molécula debido a su rotación, contiene también, en su parte electrónica, la suma de dos términos. Aquel que contiene excitaciones a estados de energía positiva (e-e) se puede escribir formalmente como

$$\begin{aligned}
 E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) &= E^{(2)}(H^{OZ}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) + E^{(2)}(H^{OZ-K}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}_e). \quad (5.39)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, para vincular ambas propiedades, se derivan las correspondientes energías respecto a las componentes del campo magnético en un caso, y la velocidad angular molecular en el otro:

$$\begin{aligned}
 2c \frac{\partial}{\partial B_i} E^{\chi(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) &= E^{(2)}(H^{OZ}, L_i) + 2E^{(2)}(H^{OZ-K}, L_i) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, L_i), \quad (5.40)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial}{\partial \omega_i} E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) &= E^{(2)}(H^{OZ}, L_i) + E^{(2)}(H^{OZ-K}, L_i) \\
 &+ E^{(3)}(H^{OZ}, H^{Mv/Dw}, L_i). \quad (5.41)
 \end{aligned}$$

Las ecs. (5.40) y (5.41) ponen en evidencia que existe una clara relación que vincula ambas propiedades magnéticas cuando se retienen sólo los términos relativistas hasta orden  $c^{-2}$ . Esta relación puede escribirse de manera explícita como

$$\begin{aligned}
 2c \frac{\partial}{\partial B_i} E^{\chi(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) &= -\frac{\partial}{\partial \omega_i} E^{g(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B, -\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e) \\
 &+ E^{(2)}(H^{OZ-K}, L_i), \quad (5.42)
 \end{aligned}$$

lo que, en término de las propiedades, resulta

$$\chi^{(e-e)LRESC} = -\frac{\mathbf{I}}{4m_p c^2} \mathbf{g}^{(e-e)LRESC} + \frac{1}{2} \chi^{OZ-K}. \quad (5.43)$$

La suma de las expresiones no relativistas, y las correcciones relativistas de orden más bajo de ambas propiedades, coinciden salvo en un factor 2 en el término  $H^{OZ-K}$ . Es éste el único mecanismo que diferencia al factor  $g$  de la susceptibilidad magnética, cuando se consideran efectos relativistas al orden más bajo en  $c^{-2}$ .

## 5.6. Aplicaciones a moléculas simples

Para profundizar en el análisis de los desarrollos formales introducidos, se presentan aplicaciones a conjuntos modelo de moléculas lineales: HX (X = H, F, Cl, Br, I, At), XF (X = Cl, Br, I) y YH<sup>+</sup> (Y = Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). El tensor rotacional  $\mathbf{g}$  de estos sistemas, al igual que el de espín-rotación, posee sólo dos elementos no nulos e iguales entre sí: las componentes respecto a los ejes perpendiculares al eje de la molécula. A este elemento se lo designa *factor g*.

### 5.6.1. Detalles computacionales

Los cálculos relativistas presentados en esta Sección se llevaron a cabo utilizando el formalismo de propagadores de polarización a nivel RPA con funciones de onda de Dirac-Hartree-Fock. Además, para estimar la relevancia de los efectos de correlación electrónica, se realizaron cálculos utilizando la metodología de DFT (*density functional theory*), según la implementación del código DIRAC. Por otro lado, los

cálculos no relativistas se realizaron en el código DALTON a niveles de aproximación RPA y DFT. Las contribuciones relativistas que provienen del modelo LRESC se obtuvieron a nivel RPA de aproximación.

Al igual que en el Capítulo 4, se utilizaron bases de funciones gaussianas cartesianas descontractadas para reproducir orbitales convencionales. Tanto en los cálculos relativistas como no relativistas, la interacción electrostática electrón-núcleo fue modelada utilizando un núcleo finito con distribución de carga gaussiana. En los cálculos de correcciones LRESC, para ser coherentes con este modelo teórico, se utilizó un modelo de núcleo puntual.

El origen del gauge del potencial magnético se ubicó en el CM molecular para garantizar la equivalencia formal de la relación entre  $\chi^{para}$  y  $g^{elec}$  en un contexto no relativista. Aún cuando en cálculos relativistas se puede alcanzar invariancia respecto de la elección del origen de gauge mediante una adecuada generalización de la teoría de orbitales de London [67], la separación de los valores de  $\chi$  en contribuciones  $\chi^{elec(e-e)}$  y  $\chi^{elec(e-p)}$  depende de la elección del origen de gauge. De hecho, los orbitales *tipo-London* fueron definidos en el contexto de las teorías no relativistas de espín-rotación y el tensor rotacional  $g$  [15], para asegurar una rápida convergencia de los resultados. Se utilizaron bases de funciones de gran tamaño para reproducir resultados equivalentes a los que se obtendrían con base de tamaño infinito. Su equivalencia se evaluó considerando resultados de trabajos previos, disponibles en la bibliografía sobre el estudio del tensor de susceptibilidad magnética [4, 65, 67].

No se tuvo en cuenta la contribución de las interacciones de Breit, dado que se espera que el aporte de este efecto sea despreciable [64].

Para obtener los resultados relativistas, se utilizó el balance cinético no restringido (UKB, por sus siglas en inglés) para hallar las componentes pequeñas de las funciones de base en término de las correspondientes componentes grandes.

Al igual que en el estudio de constantes de espín-rotación, también en este caso se utilizaron datos de geometrías experimentales en fase gaseosa para los sistemas HX (X = H, F, Cl, Br, I, At)[103], XF (X = Cl[103], Br[103], I[113]) y YH<sup>+</sup> (Y = Ne[114], Ar[115], Kr[115], Xe[116], Rn). Las distancias de equilibrio, en angstroms, son: 0.7414 (H<sub>2</sub>), 0.9170 (HF), 0.9912 (NeH<sup>+</sup>), 1.2746 (HCl), 1.28037 (ArH<sup>+</sup>), 1.6283 (ClF), 1.4145 (HBr), 1.421190 (KrH<sup>+</sup>), 1.7590 (BrF), 1.6090 (HI), 1.60281 (XeH<sup>+</sup>), 1.9098 (IF), 1.720284558 (HAt) y 1.7020 (RnH<sup>+</sup>). Las dos últimas distancias corresponden a geometrías optimizadas mediante cálculos.

### 5.6.2. Cálculos completamente relativistas

Se implementó el formalismo teórico desarrollado en el código DIRAC. Se obtuvieron resultados relativistas de constantes rotacionales  $g$ , tanto a nivel RPA como DFT (utilizando funcionales LDA y PBE0) en los sistemas modelo HX (X=F, Cl, Br, I, At), XF (X=Cl, Br, I) y YH<sup>+</sup> (Y=Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). En la Tabla 5.1, además de los cálculos realizados, se presentan resultados experimentales reportados en la bibliografía.

Como primer apreciación, es inmediato notar que los efectos relativistas son pequeños (en una escala relativa, al comparar con los valores no relativistas) al compararlos con lo que sucede para la constante de espín-rotación. Paralelamente, se tuvieron en cuenta los efectos de correlación electrónica mediante teoría de funcionales de densidad con dos funcionales, LDA y PBE0. Esto permite estimar el orden de magnitud de estos efectos. Si bien en los sistemas que contienen elementos livianos los efectos relativistas son despreciables, y superados por los de correlación electrónica, para los compuestos con elementos de la cuarta y quinta fila de la tabla periódica ambos efectos resultan ser del mismo orden de magnitud (y alrededor del 10 % del valor NR), y signo contrario, por lo que se cancelan parcialmente. Sólo para moléculas que contienen elementos muy *pesados*, como el Rn, los efectos relativistas asumen un papel fundamental, llegando a representar un 50 % del resultado NR, y superando en un orden de magnitud a los efectos de correlación correspondientes.

Para los átomos H, F y Cl se utilizó la base aug-cc-pCV5Z [104], mientras que para los átomos Br y I se trabajó con la base dyall.acv4z [105].

En la Ref. [116] se reporta una estimación del valor experimental del factor  $g$  para XeH<sup>+</sup> de 0.30(5), que difiere marcadamente del valor calculado. Siendo que los efectos relativistas de los sistemas YH<sup>+</sup> son menores a los de los haluros de hidrógeno (HX), y considerando que en ningún caso los efectos de correlación son significativos, se puede predecir que el valor correcto debería estar próximo a los resultados numéricos presentados.

Mediante el análisis LRESC de los operadores involucrados en la descripción de esta propiedad se puede anticipar que los efectos relativistas tendrán menor contribución en el tensor  $\mathbf{g}$  que en el de espín-rotación. Los operadores involucrados en este último dependen de la distribución electrónica en la región cercana a los núcleos atómicos, donde los efectos relativistas son importantes para átomos *pesados*, mientras que los que están presentes en la expansión del factor  $g$  afectan principalmente a los electrones de valencia, donde la relatividad juega un papel menos importante.

Con respecto a la importancia de los efectos de correlación, los cálculos DFT con

Tabla 5.1: Cálculos relativistas de factor rotacional  $g$  para los sistemas HX (X=F, Cl, Br, I, At),  $YH^+$  (Y=Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) y XF (X=Cl, Br, I), realizados a nivel de aproximación RPA y DFT (con funcionales LDA y PBE0). Se presentan los resultados experimentales disponibles.

Molécula	Método	$g^{NR}$	$g^R$	$\Delta^R g$	$\Delta^{corr,NR} g$	$\Delta^{corr,R} g$	$g^{exp}$
H <sup>19</sup> F	RPA	0.7623	0.7617	-0.0007	-	-	0.741599(5) <sup>a</sup>
	LDA	0.7515	0.7508	-0.0007	-0.0109	-0.0109	
	PBE0	0.7434	0.7427	-0.0007	-0.0189	-0.0190	
H <sup>35</sup> Cl	RPA	0.4552	0.4535	-0.0017	-	-	0.4594 <sup>b</sup>
	LDA	0.4875	0.4858	-0.0017	0.0323	0.0323	
	PBE0	0.4670	0.4653	-0.0017	0.0117	0.0118	
H <sup>81</sup> Br	RPA	0.3740	0.3682	-0.0058	-	-	0.37122(8) <sup>c</sup>
	LDA	0.4055	0.3968	-0.0087	0.0315	0.0286	
	PBE0	0.3814	0.3730	-0.0084	0.0074	0.0048	
H <sup>127</sup> I	RPA	0.1838	0.1648	-0.0190	-	-	-
	LDA	0.2438	0.2140	-0.0298	0.0600	0.0492	
	PBE0	0.2090	0.1805	-0.0285	0.0252	0.0157	
H <sup>210</sup> At	RPA	0.0889	-0.1263	-0.2152	-	-	-
	LDA	0.1567	-0.0605	-0.2172	0.0678	0.0658	
	PBE0	0.1175	-0.1104	-0.2279	0.0286	0.0159	
<sup>20</sup> NeH <sup>+</sup>	RPA	0.8790	0.8787	-0.0003	-	-	-
	LDA	0.8528	0.8524	-0.0004	-0.0262	-0.0263	
	PBE0	0.8547	0.8543	-0.0004	-0.0243	-0.0244	
<sup>40</sup> ArH <sup>+</sup>	RPA	0.6841	0.6832	-0.0009	-	-	0.6638(34) <sup>d</sup>
	LDA	0.6757	0.6747	-0.0010	-0.0084	-0.0085	
	PBE0	0.6687	0.6678	-0.0010	-0.0154	-0.0154	
<sup>84</sup> KrH <sup>+</sup>	RPA	0.6009	0.5989	-0.0021	-	-	0.5545 <sup>e</sup>
	LDA	0.5939	0.5889	-0.0050	-0.0071	-0.0100	
	PBE0	0.5828	0.5782	-0.0046	-0.0182	-0.0207	
<sup>132</sup> XeH <sup>+</sup>	RPA	0.4297	0.4202	-0.0094	-	-	-
	LDA	0.4436	0.4236	-0.0200	0.0139	0.0033	
	PBE0	0.4235	0.4048	-0.0187	-0.0062	-0.0154	
<sup>222</sup> RnH <sup>+</sup>	RPA	0.3361	0.1979	-0.1381	-	-	-
	LDA	0.3590	0.2060	-0.1530	0.0229	0.0081	
	PBE0	0.3341	0.1748	-0.1594	-0.0019	-0.0232	
<sup>35</sup> ClF	RPA	-0.1072	-0.1077	-0.0004	-	-	-
	LDA	-0.1222	-0.1227	-0.0005	-0.0150	-0.0151	
	PBE0	-0.1135	-0.1140	-0.0005	-0.0063	-0.0063	
<sup>81</sup> BrF	RPA	-0.1036	-0.1076	-0.0040	-	-	-
	LDA	-0.1135	-0.1164	-0.0030	-0.0099	-0.0089	
	PBE0	-0.1066	-0.1097	-0.0031	-0.0030	-0.0022	
<sup>127</sup> IF	RPA	-0.1250	-0.1468	-0.0218	-	-	-
	LDA	-0.1329	-0.1457	-0.0128	-0.0079	0.0011	
	PBE0	-0.1260	-0.1411	-0.0150	-0.0010	0.0058	

<sup>a</sup> Tomado de [70].<sup>b</sup> Tomado de [36].<sup>c</sup> Tomado de [71].<sup>d</sup> Tomado de [72].<sup>e</sup> Tomado de [73].

funcionales LDA y PBE0 permiten estimarlos. Para obtener resultados definitivos de esta contribución, es necesario llevar adelante cálculos más precisos, con un incremento sistemático en los niveles de correlación electrónica. Dado que en todos los sistemas estudiados el aporte de este efecto no es significativo, el análisis siguiente se concentrará en cálculos a nivel de aproximación RPA.

Tabla 5.2: Cálculos relativistas RPA del factor rotacional  $g$  para HX (X=F, Cl, Br, I, At),  $YH^+$  (Y=Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) y XF (X=Cl, Br, I): separación de contribuciones nuclear  $g^{nuc}$ , y electrónica  $g^{elec}$  (dividida en sus componentes provenientes de excitaciones (e-e),  $g^{elec(e-e)}$ , y (e-p),  $g^{elec(e-p)}$ ). Los valores provenientes de los operadores  $\mathbf{L}_e$  y  $\mathbf{S}$  del momento angular total  $\mathbf{J}_e$  se presentan por separado.

Molécula	$g^{nuc}$	$g^{elec}$				$g^{total}$
		$g^{elec(e-e)}$		$g^{elec(e-p)}$		
		L	S	L	S	
H <sup>19</sup> F	0.97315	-0.21149	-0.000006	0.000092	-0.000092	0.76165
H <sup>35</sup> Cl	0.98518	-0.53161	-0.000061	0.000084	-0.000084	0.45350
H <sup>81</sup> Br	0.99252	-0.62305	-0.00129	0.00013	-0.00013	0.36818
H <sup>127</sup> I	0.99490	-0.82169	-0.00840	0.00014	-0.00014	0.16481
H <sup>210</sup> At	0.99663	-1.04264	-0.08033	0.00018	-0.00018	-0.12635
<sup>20</sup> NeH <sup>+</sup>	0.97567	-0.09698	-0.000004	0.000079	-0.000079	0.87869
<sup>40</sup> ArH <sup>+</sup>	0.98603	-0.30280	-0.00005	0.000083	-0.000083	0.68318
<sup>84</sup> KrH <sup>+</sup>	0.99272	-0.39289	-0.00095	0.00013	-0.00013	0.59888
<sup>132</sup> XeH <sup>+</sup>	0.99501	-0.56848	-0.00630	0.00014	-0.00014	0.42023
<sup>222</sup> RnH <sup>+</sup>	0.99670	-0.74625	-0.05255	0.000189	-0.000188	0.19790
<sup>35</sup> Cl <sup>19</sup> F	0.48158	-0.5892	-0.00006	0.0000072	-0.0000059	-0.10768
<sup>81</sup> Br <sup>19</sup> F	0.46928	-0.5753	-0.001569	0.000010	-0.000007	-0.10758
<sup>127</sup> I <sup>19</sup> F	0.46981	-0.60512	-0.01154	0.000014	-0.000007	-0.14683

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de los cálculos relativistas a nivel RPA, separando en cada caso las contribuciones electrónica y nuclear. La primera, a su vez, se subdivide como la suma de cuatro términos: aquellos que provienen de considerar las excitaciones electrónicas a estados de energía positiva ( $g^{elec(e-e)}$ ), y negativa ( $g^{elec(e-p)}$ ) en teoría de perturbaciones, y cada una dividida a su vez según contenga al operador de momento angular orbital ( $\mathbf{L}_e$ ) o al de espín ( $\mathbf{S}$ ).

Respecto del término  $g^{elec(e-p)}$ , se puede confirmar la predicción anticipada por el modelo LRESC: las componentes  $\mathbf{L}_e$  y  $\mathbf{S}$  (quinta y sexta columnas de la Tabla

5.2) se cancelan mutuamente, de modo que la contribución electrónica del factor  $g$  está casi totalmente dada por  $g^{elec(e-e)}$ .

Es importante resaltar la aparición de una tendencia completamente inesperada en los resultados: las contribuciones a  $g^{elec(e-e)}$  dadas por el término de espín son despreciables en los sistemas que contienen elementos livianos, pero se acercan al 50% del efecto relativista total para HI, IF, XeH<sup>+</sup> y RnH<sup>+</sup>. El modelo LRESC, que describe los efectos relativistas hasta el orden  $c^{-2}$ , predice contribuciones nulas para este término (ec. (5.17)), cuando se consideran moléculas de capa cerrada. Esto implica que las correcciones de mayor orden ( $c^{-4}$  en adelante) adquieren un rol determinante en esta propiedad. Esto se discutirá con mayor detalle en la Sección 5.6.4.

En la Fig. 5.1 se analizan por separado las contribuciones relativistas a  $g^{elec}$  de 4-componentes, provenientes de las partes orbital y de espín del operador momento angular electrónico total  $\mathbf{J}_e$ , en la serie de moléculas YH<sup>+</sup>, en función del número atómico del elemento Y,  $Z_Y$ . El término que corresponde al operador  $\mathbf{L}_e$  incluye en su versión relativista a la contribución NR, por lo que la misma es restada, como se indica en la Figura. Por el contrario, los cálculos que contienen al operador de espín  $\mathbf{S}$  son puramente relativistas.

Se observa claramente que en los sistemas que contienen sólo elementos livianos los efectos relativistas reposan exclusivamente en las contribuciones del momento angular orbital. A medida que el elemento Y se vuelve más *pesado*, esta tendencia cambia y los efectos relativistas debidos al espín se vuelven *del mismo* orden de magnitud que los que provienen del momento orbital. Este comportamiento es sumamente llamativo, dado que el modelo LRESC predice que no existen contribuciones NR provenientes del operador  $\mathbf{S}$ , y además que tampoco aparecen contribuciones relativistas hasta el orden  $c^{-2}$ . La Figura 5.1 indica que las correcciones de órdenes superiores ( $c^{-4}$  en adelante) son de gran importancia para describir esta propiedad.

### 5.6.3. Efectos relativistas dentro del modelo LRESC

Con el modelo LRESC se pueden hallar las contribuciones relativistas a propiedades moleculares al más bajo orden en  $1/c^2$  mediante el método de eliminación de pequeñas componentes. Según este desarrollo, y como se demostró en la Sección 5.3, las contribuciones de  $g^{elec(e-p)}$  vinculadas a los operadores  $\mathbf{L}_e$  y  $\mathbf{S}$  se cancelan mutuamente. Por otro lado, se demostró que no existen contribuciones relativistas al término de espín de  $g^{elec(e-e)}$ , de modo que este último contiene exclusivamente

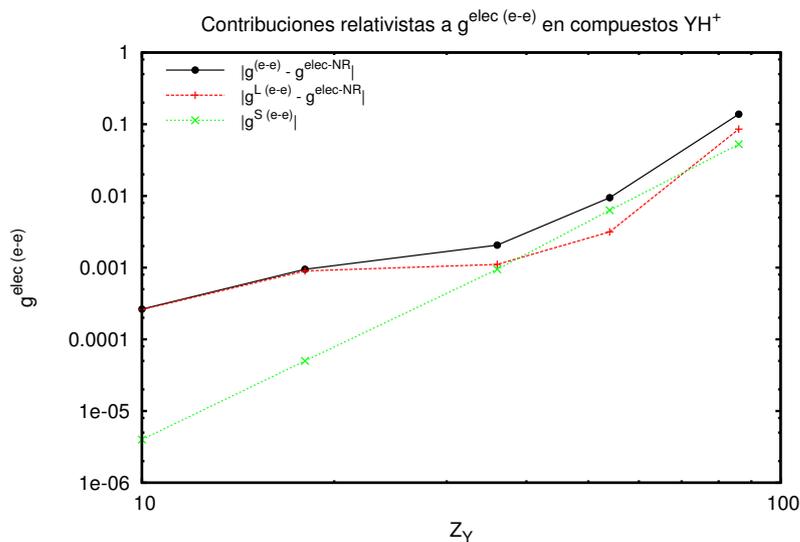


Figura 5.1:  
Contribuciones relativistas al factor  $g$ , separadas según provengan de los términos que contienen a los operadores  $L_e$  o  $S$ .

correcciones que incluyen a los operadores  $H^{Mv/Dw}$  y  $H^{OZ-K}$ , según se dedujo en las ecs. (5.21), (5.22) y (5.23).

Los resultados que se presentan en la Tabla 5.3 permiten comparar, en las series de moléculas en estudio, los efectos relativistas obtenidos de dos modos: como diferencias entre cálculos de 4-componentes y no relativistas, y como suma de las contribuciones del modelo LRESC. Como se anticipó al final de la Sección 5.6.2, se evidencia que el modelo LRESC no describe correctamente los efectos relativistas. Esto puede deberse a dos razones: la falta de inclusión de efectos de dos cuerpos en los términos dependientes del espín en la descripción del modelo LRESC, o la existencia de contribuciones de orden superior.

La diferencia entre los efectos relativistas obtenidos mediante cálculos de 4-componentes y los resultados LRESC se hace evidente en las Figs. 5.2a y 5.2b, donde se observa claramente que la tendencia de unos y otros (incluso separando los primeros según su origen esté vinculado al momento angular orbital o al de espín) es opuesta.

Para analizar en profundidad estas diferencias, es necesario identificar un modo de discriminar los efectos relativistas de órdenes superiores al orden  $c^{-2}$ , que corresponde a las contribuciones del modelo LRESC.

#### 5.6.4. Efectos relativistas: potencias de $1/c^2$

La aplicación del modelo LRESC permite desarrollar la expresión de una propiedad molecular en términos de  $c^{-2}$  y retener las contribuciones de orden  $c^0$  (límite

Tabla 5.3: Comparación de correcciones relativistas según cálculos a nivel RPA de 4-componentes,  $g^{elec} - g^{elec-NR}$ , y LRESC,  $g^{OZ-K}$  y  $g^{Mv/Dw}$ , del factor rotacional  $g$  para HX (X=F, Cl, Br, I, At),  $YH^+$  (Y=Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) y XF (X=Cl, Br, I).

Molécula	$g^{elec} - g^{elec-NR} (\times 10^{-3})$	$g^{OZ-K} (\times 10^{-3})^a$	$g^{Mv/Dw} (\times 10^{-3})^b$
H <sup>19</sup> F	-0.680	0.009	-0.630
H <sup>35</sup> Cl	-1.728	0.012	-0.888
H <sup>81</sup> Br	-5.806	0.014	-1.888
H <sup>127</sup> I	-18.967	0.016	8.729
H <sup>210</sup> At	-215.289	0.018	43.469
<sup>20</sup> NeH <sup>+</sup>	-0.261	0.007	-0.308
<sup>40</sup> ArH <sup>+</sup>	-0.949	0.009	-0.149
<sup>84</sup> KrH <sup>+</sup>	-2.062	0.012	1.018
<sup>132</sup> XeH <sup>+</sup>	-9.448	0.014	13.483
<sup>222</sup> RnH <sup>+</sup>	-138.148	0.017	57.351
<sup>35</sup> Cl <sup>19</sup> F	-0.451	0.092	-1.015
<sup>81</sup> Br <sup>19</sup> F	-3.984	0.119	-1.234
<sup>127</sup> I <sup>19</sup> F	-21.799	0.124	0.696

<sup>a</sup> Valores obtenidos según la ec. (5.22).

<sup>b</sup> Valores obtenidos según la ec. (5.23).

no relativista) y  $c^{-2}$ . Para obtener términos de orden superior, se realizaron cálculos relativistas del factor  $g$  variando *artificialmente* el valor de  $c$ . De este modo, se puede analizar la dependencia de esta propiedad con la inversa de la velocidad de la luz  $\alpha = c_0/c$  ( $c_0=137.0359998$  u.a.). El valor  $\alpha = 0$  indica el límite no relativista, mientras que  $\alpha = 1$  corresponde al valor relativista. La expansión será tal que la contribución electrónica del factor  $g$  resultará

$$g^{elec(e-e)}(\alpha) = g^{(0)} + g^{(2)}\alpha^2 + g^{(4)}\alpha^4 + \dots, \quad (5.44)$$

donde  $g^{(n)}$  representa la corrección relativista de orden  $n$ . Si se realiza un ajuste de los resultados obtenidos mediante el método de cuadrados mínimos,  $g^{(0)}$  debe coincidir con el valor no relativista. El mismo análisis se puede llevar a cabo para las contribuciones  $\mathbf{L}_e$  y  $\mathbf{S}$  separadamente.

En el yoduro de hidrógeno, un análisis de la Tabla 5.4 permite notar un alto grado de semejanza entre los coeficientes de expansión del ajuste y los resultados LRESC (no relativista y contribución relativista de orden más bajo). Se evidencia la

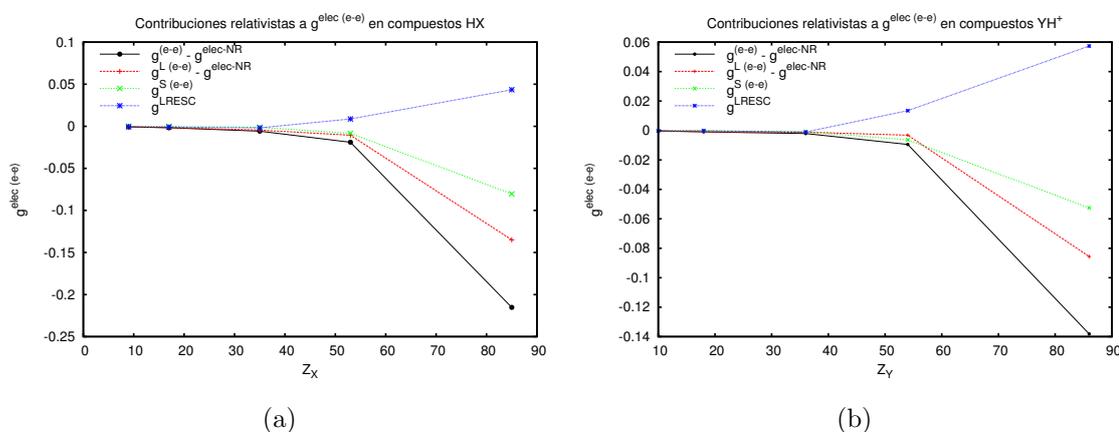


Figura 5.2: Factores rotacionales  $g$  de los sistemas HX (a) e  $YH^+$  (b) respecto del número atómico de los núcleos X e Y. Los puntos negros indican cálculos de efecto relativista de 4 componentes, que son suma de contribuciones provenientes de los operadores  $L_e$  (puntos rojos) y  $S$  (puntos verdes). En azul se indican los valores LRESC. En ambas figuras se observa que estos últimos no reproducen correctamente la tendencia de los resultados relativistas.

predominancia de la contribución  $g^{L(4)}$ , cuyo valor es un orden de magnitud mayor y de signo contrario a  $g^{L(2)}$ , lo que demuestra que las diferencias entre los resultados relativistas y los obtenidos siguiendo el modelo LRESC provienen de efectos relativistas de orden superior.

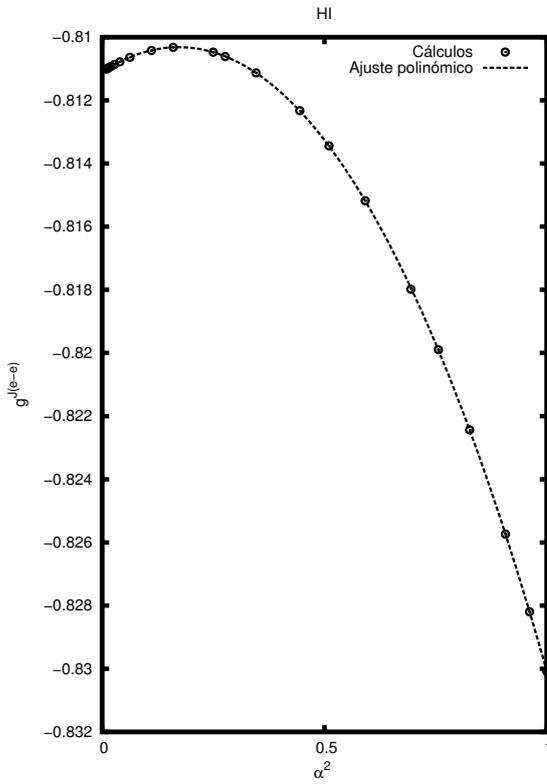
Para el caso de  $g^S$ , tal como predice el modelo LRESC, el ajuste confirma que la contribución relativista de menor orden es nula, y que los efectos de la relatividad afectan a los términos de orden superior, fenómeno que no se había observado en otras propiedades moleculares (espín-rotación, apantallamiento magnético nuclear).

Las figuras 5.3, 5.4a y 5.4b muestran los ajustes de  $g^{elec(e-e)}$  y de sus componentes, según provengan de las respuestas que involucran a los operadores  $L_e$  o  $S$ . Se representan 21 resultados numéricos con valores de la velocidad de la luz entre  $c_0$  y  $10c_0$ . Existe coincidencia entre el valor no relativista y la tendencia de las curvas para  $\alpha^2 = 0$ .

El análisis realizado sobre yoduro de hidrógeno podría extenderse al HAt, donde se espera que los efectos relativistas sean de mayor importancia por ser el At un elemento de la sexta fila de la tabla periódica. Sin embargo, para dar mayor amplitud al estudio, se tomó el  $RnH^+$  y se efectuó un análisis semejante al realizado previamente. Nuevamente, y como era de esperarse, la Tabla 5.5 permite comprobar que los efectos relativistas de orden superior aportan contribuciones de más del 25 %

Tabla 5.4: Contribuciones de  $\mathbf{L}_e$  y  $\mathbf{S}$  al factor  $g^{elec(e-e)}$  en HI.

$g^{L(0)}$	$g^{L(2)}$	$g^{L(4)}$	$g^{L(6)}$	$g^{S(0)}$	$g^{S(2)}$	$g^{S(4)}$	$g^{S(6)}$
-0.8111	0.0089	-0.0179	-0.0016	0.0000	0.0000	-0.0074	-0.0008
$g^{elec-NR}$	$g^{OZ-K} + g^{Mv/Dw}$			$g^{elec-S-NR}$	$g^{SO}$		
-0.8111	0.0087			0	0		


 Figura 5.3: Contribución electrónica al factor rotacional  $g$  relativista para HI en función de  $\alpha^2$ . La línea punteada corresponde a un ajuste polinómico según ec. (5.44).

del valor no relativista. Además, al igual que en el análisis previo de HI, queda de manifiesto la precisión del modelo LRESC para reproducir efectos relativistas del orden más bajo.

En este caso, el ajuste se realizó con 20 cálculos numéricos realizados en el código DIRAC variando el valor de la velocidad de la luz entre  $c_0$  y  $10c_0$ .

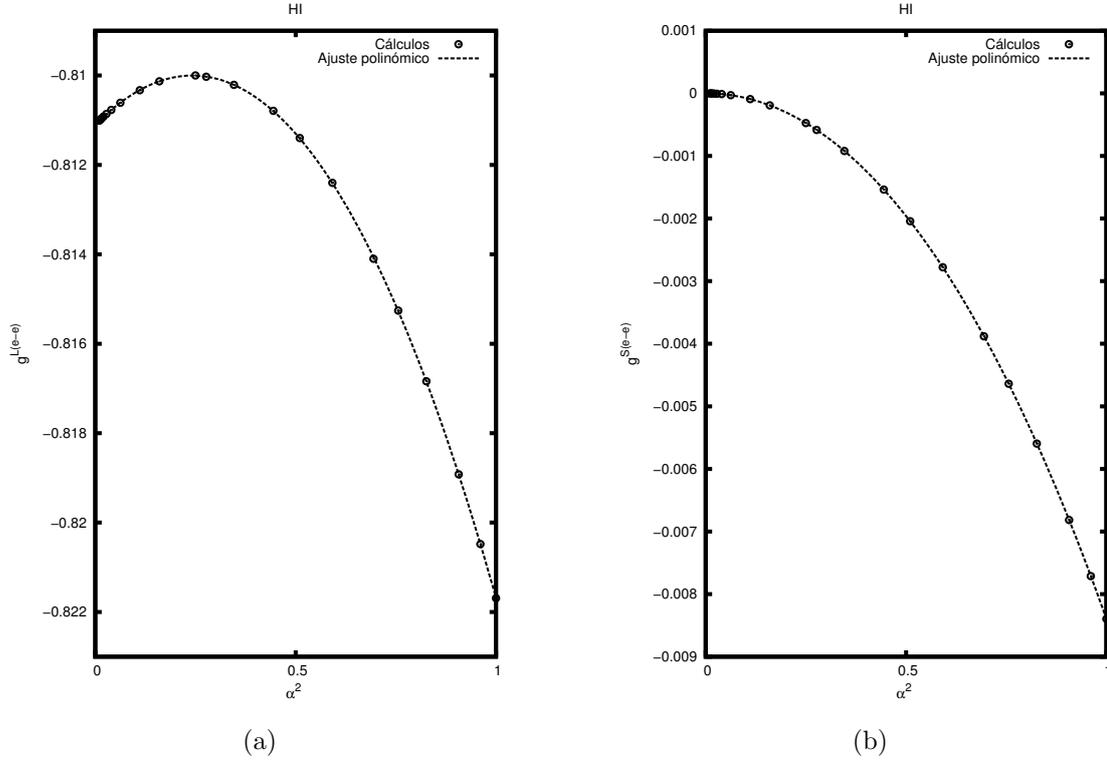


Figura 5.4: Contribuciones electrónicas al factor rotacional  $g$  relativista para HI en función de  $\alpha^2$ , originadas en los momentos angulares orbital (a) y de espín (b).

Tabla 5.5: Contribuciones de  $L_e$  y  $S$  al factor  $g^{elec(e-e)}$  en  $RnH^+$ .

$g^{L(0)}$	$g^{L(2)}$	$g^{L(4)}$	$g^{L(6)}$	$g^{L(8)}$	$g^{S(0)}$	$g^{S(2)}$	$g^{S(4)}$	$g^{S(6)}$	$g^{S(8)}$
-0.6606	0.0586	-0.1320	0.0022	-0.0143	0.0000	0.0003	-0.0462	0.0005	-0.0070
$g^{elec-NR}$	$g^{OZ-K} + g^{Mv/Dw}$			$g^{elec-S-NR}$	$g^{SO}$				
-0.6606	0.0574			0	0				

### 5.6.5. Validez de la relación entre el factor $g$ y la susceptibilidad magnética en un contexto relativista

Se han presentado los formalismos teóricos que permiten describir las expresiones de los tensores rotacional  $g$  y de magnetizabilidad  $\chi$ , y se ha hecho notar que involucran operadores diferentes (ver ecs. (5.8) y (5.11)). Esto indica que no existe una relación formal entre ambas propiedades, tal como ocurre en el caso no relativista,

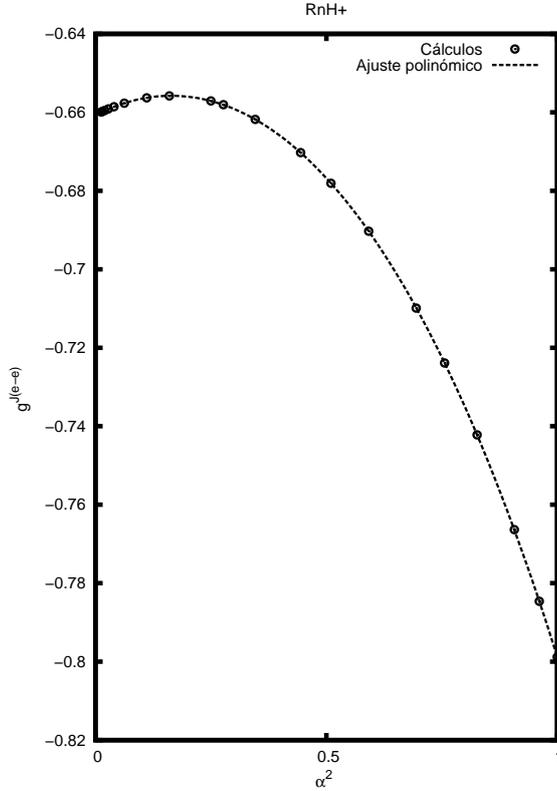


Figura 5.5: Contribución electrónica, dentro del régimen relativista, al factor rotacional  $g$  para  $RnH^+$  en función de  $\alpha^2$ . La línea punteada corresponde a un ajuste polinómico según ec. (5.44).

donde

$$I g^{elec-NR} = -4M_p c^2 \chi^{para-NR}. \quad (5.45)$$

Sin embargo, al expandir las expresiones de ambas propiedades magnéticas a nivel relativista utilizando el modelo LRESC, se confirma que el límite no relativista de  $g^{elec(e-e)}$  es  $g^{elec-NR}$ , así como el de  $\chi^{elec(e-e)}$  es  $\chi^{para-NR}$ . En este caso, ambos parámetros espectroscópicos dependen de los mismos operadores, siempre que el origen del gauge del potencial magnético se sitúe en el centro de masa de la molécula.

Para analizar una potencial extensión de esta relación al caso relativista, se hace notar que las expresiones de ambas propiedades según el modelo LRESC satisfacen la relación de la ec. (5.45) exceptuando las contribuciones OZ-K, donde aparece un factor 2 que diferencia su contribución a cada propiedad (ver ec. (5.45)):

$$2I g^{OZ-K} = -4M_p c^2 \chi^{OZ-K}. \quad (5.46)$$

Al orden más bajo de las contribuciones relativistas, esta es la única causa de

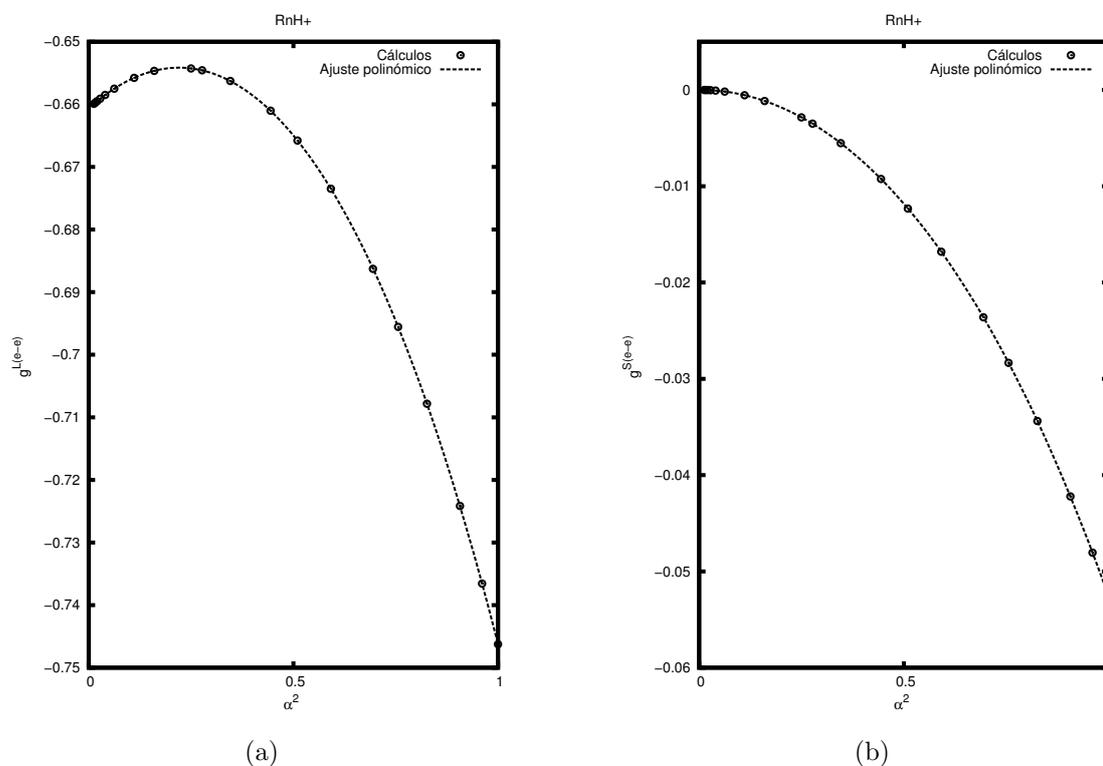


Figura 5.6: Contribuciones electrónicas al factor rotacional  $g$  relativista para  $\text{RnH}^+$  en función de  $\alpha^2$ , originadas en los momentos angulares orbital (a) y de espín (b).

diferencias. Sin embargo, los resultados de la Tabla 5.3 indican que esta corrección es despreciable en todos los casos. Aun así, no es posible validar una relación relativista entre estas propiedades, debido a que se comprobó que las contribuciones relativistas de orden más bajo (LRESC) no describen correctamente la totalidad de los efectos relativistas. Se hace necesario por tanto considerar órdenes superiores para reproducirlos satisfactoriamente.

Para extender el análisis de esta relación al caso completamente relativista, se realizaron cálculos de susceptibilidades magnéticas para los sistemas moleculares en estudio, separando los resultados según provengan de contribuciones (e-e) o (e-p). Los resultados numéricos se obtuvieron utilizando el código DIRAC, bajo la aproximación RPA, y se encuentran en la Tabla 5.6.

Como se mostró en la Sección 5.4, el límite no relativista de la componente  $\chi^{elec(e-e)}$  da origen a la contribución paramagnética de  $\chi^{NR}$ . Por lo tanto, la desviación en la relación de la ec. (5.45) para el caso relativista se puede estudiar comparando los resultados de  $g^{elec(e-e)}$  y  $\chi^{elec(e-e)}$ . En un trabajo previo se definió el tensor  $g$  relativista como proporcional a  $\chi^{elec(e-e)}$  [65], por lo que este estudio resulta

de particular importancia para diferenciar la expresión teórica de dicho trabajo con la expuesta en esta Tesis.

Tabla 5.6: Cálculos RPA de susceptibilidades magnéticas para HX (X=F, Cl, Br, I, At), YH<sup>+</sup> (Y=Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) y XF (X=Cl, Br, I). Se discriminan las contribuciones según su origen sea (e-e) o (e-p) (que corresponden, en el límite no relativista, a contribuciones para- y diamagnéticas, respectivamente).

	$\chi^{elec(e-e)} (10^{-4} \text{ a.u.})$	$\chi^{elec(e-p)} (10^{-4} \text{ a.u.})$
H <sup>19</sup> F	0.080310	-1.2230
H <sup>35</sup> Cl	0.39933	-3.0461
H <sup>81</sup> Br	0.58800	-4.2844
H <sup>127</sup> I	1.0243	-6.4627
H <sup>210</sup> At	1.6856	-7.9093
<sup>20</sup> NeH <sup>+</sup>	0.043104	-0.83997
<sup>40</sup> ArH <sup>+</sup>	0.23021	-2.3060
<sup>84</sup> KrH <sup>+</sup>	0.37451	-3.4653
<sup>132</sup> XeH <sup>+</sup>	0.70418	-5.4463
<sup>222</sup> RnH <sup>+</sup>	1.1670	-6.8379
<sup>35</sup> Cl <sup>19</sup> F	9.0674	-10.592
<sup>81</sup> Br <sup>19</sup> F	12.976	-14.830
<sup>127</sup> I <sup>19</sup> F	17.843	-19.559

La figura 5.7 muestra resultados relativistas de ambas propiedades para los sistemas en estudio, disponiendo el cociente  $-I g^{elec(e-e)} / 4M_p c^2 \chi^{elec(e-e)}$  como función del número atómico Z de los núcleos X e Y. El valor 1 indica una proporcionalidad directa entre ambas propiedades (relación no relativista), la cual se satisface para los sistemas que contienen elementos *livianos*. A medida que aumenta el valor de Z, la relación entre  $g^{elec(e-e)}$  y  $\chi^{elec(e-e)}$  se hace menor a 1. Esto indica que las contribuciones relativistas (de orden superior) a la susceptibilidad magnética son mayores que las del factor g. Aún cuando existen diferencias, estas son muy pequeñas (frente a lo que ocurre con la relación espín-rotación - apantallamiento magnético) incluso para sistemas que contienen elementos de la cuarta (0,5% de diferencia) y quinta fila de la tabla periódica (diferencias del orden del 2%). Por lo tanto, la relación no relativista sigue siendo válida para sistemas moderadamente *pesados*, con un error de hasta un 2%. Para el HAt y el RnH<sup>+</sup>, esta diferencia aumenta, llegando a una desviación de entre 6 y 7%.

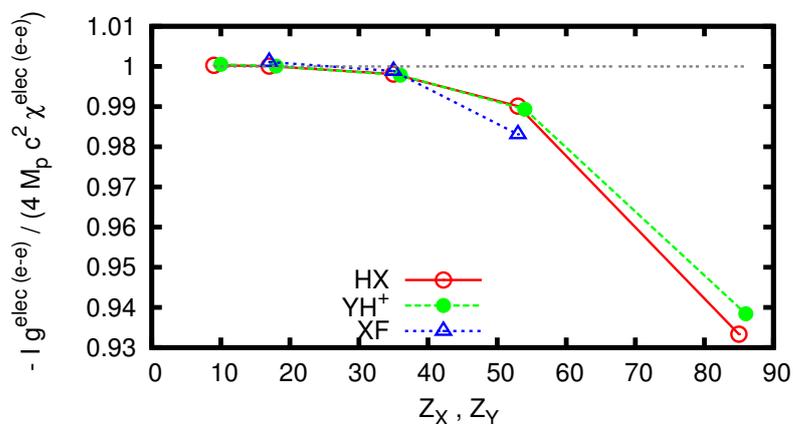


Figura 5.7: Extensión relativista del cociente de la ec. (5.45), vinculando el factor rotacional  $g$  con la susceptibilidad magnética para los sistemas en estudio.

Aún cuando las diferencias entre las formulaciones teóricas de ambos parámetros demuestran que también en este caso la *relación de Flygare* (válida en un marco no relativista) pierde vigencia en un contexto relativista, el modelo LRESC indica que los mecanismos físicos involucrados en ambos parámetros son los mismos, salvo un factor 2 en sus contribuciones  $OZ - K$ , que en los sistemas moleculares estudiados son despreciables.

Los resultados que se muestran en la Fig. 5.7 confirman la ruptura de la relación entre el factor  $g$  y la magnetizabilidad,  $\chi$ . Junto al análisis de los resultados del modelo LRESC, este estudio sustenta la afirmación de que las contribuciones de orden superior desempeñan un rol determinante entre los efectos relativistas de estas propiedades.

PARTE IV:

CONCLUSIONES

---

## Capítulo 6

# Conclusiones finales y perspectivas

En esta Tesis se presenta por primera vez una formulación relativista del tensor de acoplamiento espín nuclear-rotación molecular. Se postula además una propuesta original para la expresión teórica del tensor rotacional molecular  $g$ . Ambas formulaciones corresponden al estudio de la dinámica electrónica según el formalismo relativista de Dirac, mientras que para la dinámica nuclear se adoptó una aproximación no relativista con la inclusión de efectos nucleares semi-relativistas tales como las interacciones de retardo de Breit. Estos formalismos fueron oportunamente publicados en las Ref. [8] y [66].

La publicación del formalismo relativista de la constante de interacción espín-rotación despertó desde el primer momento el interés de la comunidad internacional, permitiendo concretar estudios sobre la relación entre esta propiedad y el apantallamiento magnético nuclear de RMN en sistemas que contienen elementos pesados (pueden mencionarse, entre otras, las refs. [47–53, 117]).

Un considerable número de estudios publicados en la literatura reciente sugirieron la necesidad de afrontar el análisis de una eventual extensión relativista de la llamada *relación de Flygare*. Ésta establece una equivalencia entre las expresiones no relativistas de las constantes de acoplamiento espín-rotación (SR) y apantallamiento magnético nuclear, fundamentalmente; de la misma manera, vincula al factor rotacional molecular  $g$  con la susceptibilidad magnética,  $\chi$ . Algunos resultados teóricos y mediciones experimentales indicaron que esta relación, establecida hace más de 60 años, podría no ser válida al considerar efectos relativistas. La búsqueda de respuestas a estos interrogantes dio origen a la investigación y resultados centrales de esta Tesis.

Las formulaciones teóricas originales presentadas en esta Tesis confirman definitivamente la ruptura de estas relaciones en un contexto relativista. Además, permiten

entender su origen y posible extensión a casos relativistas particulares. Las expresiones no relativistas de las constantes de acoplamiento espín-rotación y el factor molecular  $g$  (formuladas fundamentalmente por Van Vleck, Ramsey y Flygare) se recuperan de manera natural en el límite no relativista del formalismo introducido en esta Tesis. Permiten reconocer y distinguir, mediante el modelo de respuesta lineal con eliminación de pequeñas componentes (LRESC), los efectos exclusivamente asociados a la relatividad.

Luego de implementar los algoritmos correspondientes a esta formulación en el código DIRAC se obtuvieron los primeros resultados relativistas de estas propiedades, publicados en las refs. [31] y [64]. En sistemas modelo, se encontró que los valores teóricos reproducen los resultados experimentales conocidos para estos parámetros espectroscópicos. En particular se estudiaron los sistemas HX ( $X = \text{H, F, Cl, Br, I, At}$ ), XF ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) y  $\text{YH}^+$  ( $Y = \text{Ne, Ar, Kr, Xe, Rn}$ ). Se analizó la creciente importancia de los efectos relativistas al considerar sistemas constituidos por elementos cada vez más pesados.

Para mejorar la descripción del modelo teórico y los resultados de cálculos relativistas a nivel RPA de aproximación, se estudiaron efectos de correlación electrónica (en un marco no relativista) y de interacciones tipo Breit electrón-electrón y electrón-núcleo.

El análisis de las constantes SR en haluros de hidrógeno (HX) demostró que en el hidrógeno ( $M_H$ ) los efectos relativistas contribuyen a esta propiedad con un valor del mismo orden de magnitud que los resultados no relativistas. Su inclusión resulta de fundamental importancia para describir adecuadamente la tendencia experimental observada.

Mediante la aplicación del modelo LRESC se demostró que en los núcleos livianos cercanos a elementos pesados los efectos relativistas son dominados por las contribuciones tipo espín-órbita (SO). Este efecto es completamente análogo al que se encuentra en constantes de apantallamiento magnético nuclear, y es conocido como *efecto HALA*.

Aún en los casos en que los efectos tipo SO sean predominantes en ambos parámetros, no se debe esperar que la relación de Flygare mantenga su validez. Esto se debe a que los términos que involucran al operador de espín electrónico en las contribuciones SO de ambas propiedades difieren en un factor 2. En los casos en que las contribuciones tipo SO dominan los efectos relativistas de ambas propiedades, la relación de Flygare será válida sólo cuando su componente de espín sea despreciable, como ocurre con  $M_H$  y  $\sigma_H$  en los haluros de hidrógeno.

El modelo LRESC permite realizar un análisis aún más preciso. Indica que ambas propiedades poseen efectos relativistas producidos por los mismos mecanismos. Sin embargo, el apantallamiento magnético involucra mecanismos electrónicos que no aparecen en los tensores SR (ver ec. (4.78)), debido a las diferencias existentes entre los operadores relativistas  $\mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha}$  y  $\mathbf{J}_e$  que forman parte de las expresiones teóricas de una y otra propiedad. Esta es la razón por la cual, en los haluros de hidrógeno, las constantes  $M_X$  y  $\sigma_X$  contienen efectos relativistas con mecanismos diferenciados, que invalidan la relación de Flygare en el régimen relativista.

Entre los efectos relativistas que afectan a la constante SR y al factor  $g$ , se analizaron cualitativamente las contribuciones aportadas por las interacciones de Breit interelectrónicas y entre electrones y núcleos. Las expresiones teóricas halladas predicen que comparten la dependencia de orden  $c^{-2}$  con las contribuciones de efectos relativistas de primer orden. La implementación del formalismo teórico en el código DIRAC, aplicado a la constante SR, permitió el cálculo numérico de estas contribuciones en sistemas modelo. Sus aportes son menores a los de la precisión experimental.

Otro estudio importante que surgió en el marco de este formalismo es el de las contribuciones electrónicas provenientes de excitaciones entre estados de energía positiva y negativa. El modelo LRESC predice su anulación, a primer orden, tanto para SR como para el factor  $g$ . Este efecto se debe a la cancelación de los aportes de los operadores momento angular electrónico orbital y de espín.

Los cálculos relativistas confirmaron este resultado formal, indicando no sólo que estas contribuciones a las propiedades se anulan en el límite no relativista (concordando con las correspondientes expresiones de Flygare), sino que los efectos relativistas están casi exclusivamente dominados por los términos de respuesta lineal que provienen de considerar excitaciones entre estados de energía positiva.

En términos relativos, se observa que los efectos relativistas sobre el factor  $g$  son mucho menos importantes que sobre las constantes SR. Estos efectos se vuelven relevantes para el factor  $g$  sólo al estudiar sistemas que contienen elementos de la sexta fila de la tabla periódica, como el HAt y el RnH<sup>+</sup>. El modelo LRESC, a diferencia de lo que ocurre con las constantes SR, pierde precisión en la descripción de los efectos relativistas del factor  $g$  cuando se consideran elementos de la cuarta fila de la tabla periódica o más pesados. Son los términos de orden superior no incluidos en este modelo, y particularmente los dependientes del espín, los responsables de tal diferencia.

A pesar de que formalmente la relación no relativista entre el factor  $g$  y la

susceptibilidad magnética deja de ser válida en un marco relativista, los resultados numéricos indican desviaciones pequeñas respecto de esta relación (hasta 2% para HI, IF y XeH<sup>+</sup>, y 6-7% para HAt y RnH<sup>+</sup>). Mediante la aplicación del modelo LRESC se verifica que las contribuciones relativistas de orden más bajo a ambas propiedades sólo difieren en el aporte del término OZ-K. Sin embargo, un cálculo de esta contribución, efectuada con el código DALTON, revela que en todos los casos posee un valor despreciable. Esto indica que las contribuciones de órdenes superiores son las responsables de la ruptura de la relación no relativista.

En lo concerniente a la no validez de las relaciones de Flygare entre las constantes de interacción espín-rotación y apantallamiento magnético nuclear por un lado, y entre el factor  $g$  y la susceptibilidad magnética por otro, se puede concluir que los efectos relativistas en cada par de propiedades tienen características bien diferenciadas.

En el primer caso, las diferencias en las contribuciones del modelo LRESC corresponden fundamentalmente a los aportes de efectos tipo SO asociados al espín electrónico,  $\mathbf{S}$ . La expansión semi-relativista del operador rotacional,  $-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{J}_e$ , contiene al operador de espín  $\mathbf{S}$ , mientras que la del operador de interacción magnética,  $\mathbf{r} \times \boldsymbol{\alpha}$ , contribuye con  $g_e \mathbf{S}$ , siendo  $g_e$  el factor giromagnético del electrón.

Debido a la diferencia del factor 2 en las contribuciones de espín vinculadas a los términos de efectos SO, existe una importante desviación respecto de la relación de Flygare siempre que estos efectos sean importantes. Por otro lado, existe un mayor número de mecanismos electrónicos relativistas involucrados en la constante de apantallamiento magnético nuclear que en el acoplamiento espín-rotación.

En el estudio del factor  $g$  y de la susceptibilidad magnética, el modelo LRESC indica que las contribuciones de efectos tipo SO son nulas. Las diferencias entre estas propiedades se originan en efectos de orden superior dependientes del espín, donde nuevamente existe un factor responsable de que estas contribuciones sean diferentes para cada propiedad.

Dado que tanto la constante de interacción SR como el factor  $g$  se pueden determinar experimentalmente, ambos se constituyen en parámetros de prueba de los modelos teóricos. Entre los estudios que podrían mejorar los modelos que se presentan en esta Tesis, se pueden mencionar las correcciones por efectos vibracionales, de tamaño y forma nuclear, además del estudio sistemático de efectos de correlación electrónica utilizando diferentes metodologías para tomarlos en cuenta. Finalmente, un adecuado tratamiento de la correlación relativista será esencial para determinar la posible dependencia de la correlación con los efectos relativistas.

---

## Referencias

- [1] N. F. Ramsey: *Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules*. Phys. Rev., 78:699–703, 1950. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.78.699>.
- [2] W. H. Flygare: *Spin—Rotation Interaction and Magnetic Shielding in Molecules*. J. Chem. Phys., 41(3):793–800, 1964. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1725962>.
- [3] W. H. Flygare: *Spin—Rotation Interaction and Magnetic Shielding in OF<sub>2</sub>*. J. Chem. Phys., 42(4):1157–1161, 1965. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1696096>.
- [4] W. H. Flygare: *Magnetic interactions in molecules and an analysis of molecular electronic charge distribution from magnetic parameters*. Chemical Reviews, 74(6):653–687, 1974. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60292a003>.
- [5] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. Aa. Jensen y J. Oddersheide: *Full four-component relativistic calculations of NMR shielding and indirect spin–spin coupling tensors in hydrogen halides*. J. Comput. Chem., 20:1262, 1999. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199909\)20:12<1262::AID-JCC6>3.0.CO;2-H](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199909)20:12<1262::AID-JCC6>3.0.CO;2-H).
- [6] M. A. M. Forgeron, R. E. Wasylishen y G. H. Penner: *Investigation of Magnetic Shielding in Xenon Difluoride Using Solid-State NMR Spectroscopy and Relativistic Density Functional Theory*. J. Phys. Chem. A, 108(21):4751–4758, 2004. <http://dx.doi.org/10.1021/jp031279j>.
- [7] S. S. Gómez y G. A. Aucar: *Relativistic effects on the nuclear magnetic resonance shielding of FX (X = F, Cl, Br, I, and At) molecular systems*. J. Chem. Phys., 134(20):204314, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3587051>.
- [8] I. A. Aucar, S. S. Gomez, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet: *Theoretical study of the nuclear spin-molecular rotation coupling for relativistic electrons*

- and non-relativistic nuclei.* J. Chem. Phys., 136:204119, 2012. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4721627>.
- [9] M. Kaupp, M. Bühl y V. G. Malkin (editores): *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications.* Wiley-VCH, 2004.
- [10] J. Autschbach y S. Zheng: *Chapter 1 Relativistic Computations of NMR Parameters from First Principles: Theory and Applications.* Volumen 67 de *Annual Rep. on NMR Spect.*, páginas 1–95. Academic Press, 2009. [http://dx.doi.org/10.1016/S0066-4103\(09\)06701-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0066-4103(09)06701-5).
- [11] G. A. Aucar, R. H. Romero y A. F. Maldonado: *Polarization propagators: A powerful theoretical tool for a deeper understanding of NMR spectroscopic parameters.* International Reviews in Physical Chemistry, 29(1):1–64, 2010. <http://dx.doi.org/10.1080/01442350903432865>.
- [12] J. Mason (editor): *Multinuclear NMR.* Springer, 1987.
- [13] J. Brown y A. Carrington: *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules.* Cambridge University Press, 1ra edición, 2003.
- [14] G. R. Gunther-Mohr, C. H. Townes y J. H. Van Vleck: *Hyperfine Structure in the Spectrum of  $^{14}\text{NH}_3$ . II. Theoretical Discussion.* Phys. Rev., 94:1191–1203, 1954. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.94.1191>.
- [15] J. Gauss, K. Ruud y T. Helgaker: *Perturbation-dependent atomic orbitals for the calculation of spin-rotation constants and rotational g tensors.* J. Chem. Phys., 105:2804–2812, 1996. <http://dx.doi.org/10.1063/1.472143>.
- [16] J. Gauss y D. Sundholm: *Coupled-cluster calculations of spin-rotation constants.* Mol. Phys., 91(3):449–458, 1997. <http://dx.doi.org/10.1080/002689797171346>.
- [17] J. Vaara, J. Lounila, K. Ruud y T. Helgaker: *Rovibrational effects, temperature dependence, and isotope effects on the nuclear shielding tensors of water: A new  $^{17}\text{O}$  absolute shielding scale.* J. Chem. Phys., 109(19):8388–8397, 1998. <http://dx.doi.org/10.1063/1.477501>.
- [18] R. E. Wasylshen y D. L. Bryce: *A revised experimental absolute magnetic shielding scale for oxygen.* J. Chem. Phys., 117(22):10061–10066, 2002. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1518683>.

- [19] A. Rizzo, C. Puzzarini, S. Coriani y J. Gauss: *The nuclear-spin-rotation constants of HCY, HSiY, and SiY<sub>2</sub> (Y = F, Cl): An ab initio study.* J. Chem. Phys., 124(6):064302, 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2165177>.
- [20] F. Leung, S. A. Cooke y M. C. L. Gerry: *The rotational spectrum and hyperfine structure of arsenic monophosphide, AsP.* J. Mol. Spectrosc., 238(1):36–41, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2006.04.006>.
- [21] S. P. Sauer: *Communication: Rotational g-factor and spin-rotation constant of CH<sup>+</sup>.* J. Chem. Phys., 133(17):171101, 2010. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3497309>.
- [22] A. Antušek, M. Jaszuński y M. Olejniczak: *Ab initio study of {NMR} shielding constants and spin-rotation constants in N, P and As diatomic molecules.* Comp. Theo. Chem., 970(1–3):54–60, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2011.05.026>.
- [23] C. Puzzarini, G. Cazzoli, J. C. López, J. L. Alonso, A. Baldacci, A. Baldan, S. Stopkowicz, L. Cheng y J. Gauss: *Spectroscopic investigation of fluoroiodomethane, CH<sub>2</sub>FI: Fourier-transform microwave and millimeter-/submillimeter-wave spectroscopy and quantum-chemical calculations.* J. Chem. Phys., 134(17):174312, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3583498>.
- [24] M. H. Hebb: *On  $\Lambda$ -Type Doubling in  $^3\Pi$  States of Diatomic Molecules Intermediate Between Hund's Cases a and b.* Phys. Rev., 49:610–618, 1936. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.49.610>.
- [25] G. C. Wick: *On the Magnetic Field of a Rotating Molecule.* Phys. Rev., 73:51–57, 1948. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.73.51>.
- [26] J. H. Van Vleck: *The Coupling of Angular Momentum Vectors in Molecules.* Rev. Mod. Phys., 23:213–227, 1951. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.23.213>.
- [27] H. Goldstein: *Classical Mechanics.* Addison Wesley, 2000.
- [28] F. W. Hehl y W. T. Ni: *Inertial effects of a Dirac particle.* Phys. Rev. D, 42:2045–2048, 1990. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.42.2045>.
- [29] K. Varju y L. H. Ryder: *Comparing the effects of curved space and noninertial frames on spin  $\frac{1}{2}$  particles.* Phys. Rev. D, 62:024016, 2000. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.62.024016>.

- [30] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. H. Romero: *Relativistic effects on the nuclear magnetic shielding tensor*. J. Chem. Phys., 118:471–486, 2003. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1525808>.
- [31] I. A. Aucar, S. S. Gomez, J. I. Melo, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa: *Theoretical study of the nuclear spin-molecular rotation coupling for relativistic electrons and non-relativistic nuclei. II. Quantitative results in HX (X = H, F, Cl, Br, I) compounds*. J. Chem. Phys., 138:134107, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4796461>.
- [32] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC14 (2014), written by T. Saue, L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and R. Bast, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>).
- [33] J. Vaara y P. Pyykkö: *Relativistic, nearly basis-set-limit nuclear magnetic shielding constants of the rare gases He–Rn: A way to absolute nuclear magnetic resonance shielding scales*. The Journal of Chemical Physics, 118(7):2973–2976, 2003. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1545718>.
- [34] K. Aidas, C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, U. Ekström, T. Enevoldsen, J. J. Eriksen, P. Ettenhuber, B. Fernández, L. Ferrighi, H. Fliegl, L. Frediani, K. Hald, A. Halkier, C. Hättig, H. Heiberg, T. Helgaker, A. C. Hennum, H. Hettema, E. Hjertenæs, S. Høst, I.-M. Høyvik, M. F. Iozzi, B. Jansik, H. J. Aa. Jensen, D. Jonsson, P. Jørgensen, J. Kauczor, S. Kirpekar, T. Kjærgaard, W. Klopper, S. Knecht, R. Kobayashi, H. Koch, J. Kongsted, A. Krapp, K. Kristensen, A. Ligabue, O. B. Lutnæs, J. I. Melo, K. V. Mikkelson, R. H. Myhre, C. Neiss, C. B. Nielsen, P. Norman, J. Olsen, J. M. H. Olsen, A. Osted, M. J. Packer, F. Pawłowski, T. B. Pedersen, P. F. Provasi, S. Reine, Z. Rinkevicius, T. A. Ruden, K. Ruud, V. Rybkin, P. Salek, C. C. M. Samson, A. Sánchez de Merás, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. Sneskov, A. H. Steindal, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor,

- A. M. Teale, E. I. Tellgren, D. P. Tew, A. J. Thorvaldsen, L. Thøgersen, O. Vahtras, M. A. Watson, D. J. D. Wilson, M. Ziolkowski, and H. Ågren, The Dalton quantum chemistry program system, WIREs Comput. Mol. Sci.(doi: 10.1002/wcms.1172).
- [35] DALTON, a molecular electronic structure program, Release DALTON2013.0 (2013), (see <http://daltonprogram.org>).
- [36] F. H. De Leeuw y A. Dymanus: *Magnetic properties and molecular quadrupole moment of HF and HCl by molecular-beam electric-resonance spectroscopy*. J. Mol. Spectrosc., 48(3):427–445, 1973. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(73\)90107-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(73)90107-0).
- [37] J. S. Muentzer y W. Klemperer: *Hyperfine Structure Constants of HF and DF*. The Journal of Chemical Physics, 52(12):6033–6037, 1970. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1672903>.
- [38] Th. Klauss, S. P. Belov y G. Winnewisser: *Precise Measurement of the Pure Rotational Submillimeter-Wave Spectrum of HCl and DCl in Their  $v=0, 1$  States*. J. Mol. Spectrosc., 187(1):109–117, 1998. <http://dx.doi.org/10.1006/jmsp.1997.7465>.
- [39] F. P. Van Dijk y A. Dymanus: *Hyperfine structure of the rotational spectrum of HBr and in the submillimeter wave region*. Chem. Phys. Lett., 4(4):170–172, 1969. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)80089-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(69)80089-8).
- [40] F. P. Van Dijk y A. Dymanus: *Hyperfine structure of the rotational spectrum of HI in the submillimeter region*. Chem. Phys. Lett., 2(4):235–236, 1968. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(68\)85010-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(68)85010-9).
- [41] U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykko, T. K. Venkatachalam y E. Buncel: *Lithium-7, silicon-29, tin-119, and lead-207 NMR studies of phenyl-substituted Group 4 anions*. J. Am. Chem. Soc., 109(20):5982–5985, 1987. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00254a015>.
- [42] P. Pyykkö, A. Görling y N. Rösch: *A transparent interpretation of the relativistic contribution to the N.M.R. 'heavy atom chemical shift'*. Mol. Phys., 61(1):195–205, 1987. <http://dx.doi.org/10.1080/00268978700101071>.
- [43] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin y P. Pyykkö: *How Do Spin–Orbit-Induced Heavy-Atom Effects on NMR Chemical Shifts Function? Validation*

- of a Simple Analogy to Spin–Spin Coupling by Density Functional Theory (DFT) Calculations on Some Iodo Compounds.* Chem. Eur. J., 4(1):118–126, 1998. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(199801\)4:1<118::AID-CHEM118>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(199801)4:1<118::AID-CHEM118>3.0.CO;2-6).
- [44] T. Saue y T. Helgaker: *Four-component relativistic Kohn–Sham theory.* J. Comput. Chem., 23(8):814–823, 2002. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.10066>.
- [45] O. Fossgaard, O. Gropen, M. Corral Valero y T. Saue: *On the performance of four-component relativistic density functional theory: Spectroscopic constants and dipole moments of the diatomics HX and XY (X, Y = F, Cl, Br, and I).* J. Chem. Phys., 118:10418–10430, 2003. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1574317>.
- [46] ReSpect, version 3.2, 2012; relativistic spectroscopy DFT program of authors Repisky, M.; Komorovský, S.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Ruud, K.; Kaupp, M., with contributions from Arbuznikov, A. V.; Bast, R.; Ekström, U.; Malkin, I.; Malkin, E.
- [47] E. Malkin, S. Komorovsky, M. Repisky, T. B. Demissie y K. Ruud: *The Absolute Shielding Constants of Heavy Nuclei: Resolving the Enigma of the  $^{119}\text{Sn}$  Absolute Shielding.* J. Phys. Chem. Lett., 4:459–463, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/jz302146m>.
- [48] M. Jaszuński, M. Repisky, T. B. Demissie, S. Komorovsky, E. Malkin, K. Ruud, P. Garbacz, K. Jackowski y W. Makulski: *Spin-rotation and NMR shielding constants in HCl.* J. Chem. Phys., 139:234302, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4840295>.
- [49] M. Jaszuński, T. B. Demissie y K. Ruud: *Spin-Rotation and NMR Shielding Constants in XF Molecules (X = B, Al, Ga, In, and Tl).* J. Phys. Chem. A, 118:9588–9595, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/jp507129y>.
- [50] K. Ruud, T. B. Demissie y M. Jaszuński: *Ab initio and relativistic DFT study of spin-rotation and NMR shielding constants in  $\text{XF}_6$  molecules, X = S, Se, Te, Mo, and W.* J. Chem. Phys., 140:194308, 2014. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4875696>.

- [51] S. Komorovsky, M. Repisky, E. Malkin, K. Ruud y J. Gauss: *Communication: The absolute shielding scales of oxygen and sulfur revisited*. J. Chem. Phys., 142:091102, 2015. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4913634>.
- [52] T. B. Demissie, M. Jaszuński, E. Malkin, S. Komorovský y K. Ruud: *NMR shielding and spin-rotation constants in XCO (X = Ni, Pd, Pt) molecules*. Molecular Physics, 113(13-14):1576–1584, 2015. <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2014.993343>.
- [53] S. Komorovsky, M. Repisky, E. Malkin, T. B. Demissie y K. Ruud: *Four-Component Relativistic Density-Functional Theory Calculations of Nuclear Spin-Rotation Constants: Relativistic Effects in p-Block Hydrides*. J. Chem. Theory Comput., 11(8):3729–3739, 2015. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00276>.
- [54] Y. Xiao y W. Liu: *Body-fixed relativistic molecular Hamiltonian and its application to nuclear spin-rotation tensor*. J. Chem. Phys., 138:134104, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4797496>.
- [55] Y. Xiao y W. Liu: *Body-fixed relativistic molecular Hamiltonian and its application to nuclear spin-rotation tensor: Linear molecules*. J. Chem. Phys., 139:034113, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4813594>.
- [56] Yunlong Xiao, Yong Zhang y Wenjian Liu: *Relativistic theory of nuclear spin-rotation tensor with kinetically balanced rotational London orbitals*. J. Chem. Phys., 141(16):164110, 2014. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4898631>.
- [57] W. Liu, G. Hong, D. Dai, L. Li y M. Dolg: *The Beijing four-component density functional program package (BDF) and its application to EuO, EuS, YbO and Ybs*. Theor. Chem. Acc., 96(2):75–83, 1997. <http://dx.doi.org/10.1007/s002140050207>.
- [58] W. Liu, F. Wang y L. Li: *The Beijing Density Functional (BDF) Program Package: Methodologies and Applications*. J. Theor. Comput. Chem., 2(02):257–272, 2003. <http://dx.doi.org/10.1142/S0219633603000471>.
- [59] Y. Xiao, Y. Zhang y W. Liu: *New Experimental NMR Shielding Scales Mapped Relativistically from NSR: Theory and Application*. J. Chem. Theory Comput., 10(2):600–608, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/ct400950g>.

- [60] G. Breit y R. E. Meyerott: *Effect of Nuclear Motion of the Hyperfine Structure of the Ground Term of Hydrogen*. Phys. Rev., 72:1023–1037, 1947. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.72.1023>.
- [61] Z. V. Chraplyvy: *Reduction of Relativistic Two-Particle Wave Equations to Approximate Forms. I*. Phys. Rev., 91:388–391, 1953. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.91.388>.
- [62] W. A. Barker y F. N. Glover: *Reduction of Relativistic Two-Particle Wave Equations to Approximate Forms. III*. Phys. Rev., 99:317–324, 1955. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.99.317>.
- [63] G. A. Aucar: *Toward a QFT-based theory of atomic and molecular properties*. Phys. Chem. Chem. Phys., 16:4420, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp52685b>.
- [64] I. A. Aucar, S. S. Gomez, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa: *Breit interaction effects in relativistic theory of the nuclear spin-rotation tensor*. J. Chem. Phys., 139:094112, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4819958>.
- [65] T. Enevoldsen, T. Rasmussen y S. P. A. Sauer: *Relativistic calculations of the rotational  $g$  factor of the hydrogen halides and noble gas hydride cations*. The Journal of Chemical Physics, 114(1):84–88, 2001. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1330206>.
- [66] I. A. Aucar, S. S. Gomez, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa: *Theoretical study of the relativistic molecular rotational  $g$ -tensor*. J. Chem. Phys., 141:194103, 2014. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4721627>.
- [67] M. Iliaš, H. J. Aa. Jensen, R. Bast y T. Saue: *Gauge origin independent calculations of molecular magnetisabilities in relativistic four-component theory*. Mol. Phys., 111(9-11):1373–1381, 2013. <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2013.798436>.
- [68] S. J. Vosko, L. Wilk y M. Nusair: *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Can. J. Phys., 58:1200, 1980.
- [69] C. Adamo y V. Barone: *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*. J. Chem. Phys., 110:6158, 1999. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478522>.

- [70] S. M. Bass, R. L. DeLeon y J. S. Muentzer: *Stark, Zeeman, and hyperfine properties of  $v=0$ ,  $v=1$ , and the equilibrium configuration of hydrogen fluoride*. The Journal of Chemical Physics, 86(8):4305–4312, 1987. <http://dx.doi.org/10.1063/1.451891>.
- [71] O. B. Dabbousi, W. L. Meerts, F. H. De Leeuw y A. Dymanus: *Stark-zeeman hyperfine structure of  $H^{79}Br$  and  $H^{81}Br$  by molecular-beam electric-resonance spectroscopy*. Chem. Phys., 2(4):473–477, 1973. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(73\)80023-0](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(73)80023-0).
- [72] K. B. Laughlin, G. A. Blake, R. C. Cohen y R. J. Saykally: *Experimental determination of dipole moments for molecular ions: Improved measurements for  $ArH^+$* . The Journal of Chemical Physics, 90(3):1358–1361, 1989. <http://dx.doi.org/10.1063/1.456077>.
- [73] H. Linnartz, M. Havenith, E. Zwart, W. L. Meerts y J. J. Ter Meulen: *Determination of the electric dipole moment of  $KrH^+$* . J. Mol. Spectrosc., 153(1–2):710–717, 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(92\)90505-I](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(92)90505-I).
- [74] W. Greiner: *Relativistic Quantum Mechanics: Wave Equations*. Springer, 1ra edición, 2000.
- [75] K. G. Dyall y K. Jr. Fægri: *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford University Press, 1ra edición, 2007.
- [76] F. Schwabl: *Advanced Quantum Mechanics*. Springer, 2005.
- [77] H. A. Bethe y E. E. Salpeter: *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Springer, 1957.
- [78] M. Reiher y A. Wolf: *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science*. Wiley-VCH, 1ra edición, 2009.
- [79] F. Schwabl: *Quantum Mechanics*. Springer, 2007.
- [80] J. D. Talman: *Minimax Principle for the Dirac Equation*. Phys. Rev. Lett., 57:1091–1094, 1986. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1091>.
- [81] L. Visscher: *The dirac equation in quantum chemistry : Strategies to overcome the current computational problems*. J. Comput. Chem., 23:759–766, 2002. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.10036>.

- [82] G. A. Aucar, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet: *Chapter 5 - The Polarization Propagator Approach as a Tool to Study Electronic Molecular Structures from High-Resolution NMR Parameters*. En Rubén H. Contreras (editor): *High Resolution NMR Spectroscopy. Understanding Molecules and their Electronic Structures*, volumen 3 de *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems*, páginas 119–159. Elsevier, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59411-2.00005-8>.
- [83] J. Oddershede, P. Jørgensen y D. L. Yeager: *Polarization propagator methods in atomic and molecular calculations*. *Comput. Phys. Rep.*, 2(2):33–92, 1984. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-7977\(84\)90003-0](http://dx.doi.org/10.1016/0167-7977(84)90003-0).
- [84] E. S. Nielsen, P. Jørgensen y J. Oddershede: *Transition moments and dynamic polarizabilities in a second order polarization propagator approach*. *The Journal of Chemical Physics*, 73(12):6238–6246, 1980. <http://dx.doi.org/10.1063/1.440119>.
- [85] I. Ando y G. A. Webb: *Theory of NMR Parameters*. Academic Press, 1983.
- [86] J. B. Lambert y E. P. Mazzola: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Introduction to Principles, Applications & Experimental Methods*. Pearson/Prentice Hall, 2004.
- [87] R. E. Moss: *Advanced Molecular Quantum Mechanics*. Chapman and Hall, London, 1973.
- [88] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azua, C. G. Giribet, G. A. Aucar y P. F. Provasi: *Relativistic effects on nuclear magnetic shielding constants in HX and CH<sub>3</sub>X (X = Br, I) based on the linear response within the elimination of small component approach*. *J. Chem. Phys.*, 121(14):6798–6808, 2004. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1787495>.
- [89] P. G. Roura, J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet: *Mean field linear response within the elimination of the small component formalism to evaluate relativistic effects on magnetic properties*. *J. Chem. Phys.*, 125(6):064107, 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2244572>.
- [90] P. Manninen, P. Lantto, J. Vaara y K. Ruud: *Perturbational ab initio calculations of relativistic contributions to nuclear magnetic resonance shielding tensors*. *J. Chem. Phys.*, 119:2623, 2003. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1586912>.

- [91] P. Manninen, K. Ruud, P. Lantto y J. Vaara: *Leading-order relativistic effects on nuclear magnetic resonance shielding tensors*. J. Chem. Phys., 122(11):114107, 2005. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1861872>.
- [92] G. Breit: *The Effect of Retardation on the Interaction of Two Electrons*. Phys. Rev., 34:553–573, 1929. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.34.553>.
- [93] G. E. Brown y D. G. Ravenhall: *On the Interaction of Two Electrons*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 208(1095):552–559, 1951.
- [94] Z. V. Chraplyvy: *Reduction of Relativistic Two-Particle Wave Equations to Approximate Forms. II*. Phys. Rev., 92:1310–1315, 1953. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.92.1310>.
- [95] S. N. Datta y A. Misra: *Relativistic dynamics of two spin-half particles in a homogeneous magnetic field*. J. Chem. Phys., 114(4):1478–1490, 2001. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1331103>.
- [96] A. Misra y S. N. Datta: *Relativistic dynamics of half-spin particles in a homogeneous magnetic field: An atom with nucleus of spin  $\frac{1}{2}$* . J. Chem. Phys., 123(6):064101, 2005. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1996574>.
- [97] S. N. Datta y A. Misra: *Retarded boson-fermion interaction in atomic systems*. J. Chem. Phys., 125(8):084111, 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2338036>.
- [98] V. M. Shabaev: *Mass corrections in a strong nuclear field*. Teor. Mat. Fiz., 63:394–405, 1985. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01017505>.
- [99] V. M. Shabaev: *QED theory of the nuclear recoil effect in atoms*. Phys. Rev. A, 57:59–67, 1998. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.57.59>.
- [100] G. S. Adkins y J. Sapirstein: *Recoil corrections in the hydrogen isoelectronic sequence*. Phys. Rev. A, 73:032505, 2006. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.73.032505>.
- [101] J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*. John Wiley, New York, 2da edición, 1975.
- [102] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc y G. Grynberg: *Photons and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics*. Wiley, 1997.

- [103] *Handbook of Chemistry*, volumen II. The Chemical Society of Japan Kagaku Benran (Maruzen Company, Tokyo), 3ra edición, 1984.
- [104] T. H. Dunning: *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. The Journal of Chemical Physics, 90(2):1007–1023, 1989. <http://dx.doi.org/10.1063/1.456153>.
- [105] K. G. Dyall: *Relativistic Quadruple-Zeta and Revised Triple-Zeta and Double-Zeta Basis Sets for the 4p, 5p, and 6p Elements*. Theor. Chem. Acc., 115(5):441–447, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-006-0126-0>.
- [106] P. J. Mohr, B. N. Taylor y D. B. Newell: *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010*, 2012.
- [107] D. Sundholm, J. Gauss y A. Schäfer: *Rovibrationally averaged nuclear magnetic shielding tensors calculated at the coupled cluster level*. The Journal of Chemical Physics, 105(24):11051–11059, 1996. <http://dx.doi.org/10.1063/1.472905>.
- [108] P. Manninen, K. Ruud, P. Lantto y J. Vaara: *Erratum: “Leading-order relativistic effects on nuclear magnetic resonance shielding tensors” [J. Chem. Phys. 122, 114107 (2005)]*. The Journal of Chemical Physics, 124(14):–, 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2181967>.
- [109] K. Kudo, H. Maeda, T. Kawakubo, Y. Ootani, M. Funaki y H. Fukui: *Relativistic calculation of nuclear magnetic shielding using normalized elimination of the small component*. The Journal of Chemical Physics, 124(22):224106, 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2204606>.
- [110] S. Hamaya, H. Maeda, M. Funaki y H. Fukui: *Relativistic calculation of nuclear magnetic shielding tensor using the regular approximation to the normalized elimination of the small component. III. Introduction of gauge-including atomic orbitals and a finite-size nuclear model*. The Journal of Chemical Physics, 129(22):–, 2008. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3028047>.
- [111] S. Komorovsky, M. Repisky, O. L. Malkina, V. G. Malkin, O. I. Malkin y M. Kaupp: *A fully relativistic method for calculation of nuclear magnetic shielding tensors with a restricted magnetically balanced basis in the framework of the matrix Dirac–Kohn–Sham equationa*). The Journal of Chemical Physics, 128(10):–, 2008. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2837472>.

- [112] G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher y H. J. Aa. Jensen: *On the origin and contribution of the diamagnetic term in four-component relativistic calculations of magnetic properties*. The Journal of Chemical Physics, 110(13):6208–6218, 1999. <http://dx.doi.org/10.1063/1.479181>.
- [113] K. P. Huber y G. Herzberg: *Constants of Diatomic Molecules*. Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [114] R. S. Ram, P. F. Bernath y J. W. Brault: *Fourier transform emission spectroscopy of NeH<sup>+</sup>*. J. Mol. Spectrosc., 113(2):451–457, 1985. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(85\)90281-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(85)90281-4).
- [115] H. E. Warner, W. T. Conner y R. C. Woods: *The lowest rotational transition of several isotopic forms of KrD<sup>+</sup>*. The Journal of Chemical Physics, 81(12):5413–5416, 1984. <http://dx.doi.org/10.1063/1.447640>.
- [116] K. A. Peterson, R. H. Petrmichl, R. L. McClain y R. C. Woods: *Submillimeter wave spectroscopy of XeH<sup>+</sup> and XeD<sup>+</sup>*. The Journal of Chemical Physics, 95(4):2352–2360, 1991. <http://dx.doi.org/10.1063/1.460941>.
- [117] C. J. Jameson y A. C. De Dios: *Theoretical and physical aspects of nuclear shielding*, volumen 44. Royal Society of Chemistry, 2015.

---

# Publicaciones

I. A. Aucar, S. S. Gómez, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet

“Theoretical study of the nuclear spin-molecular rotation coupling for relativistic electrons and non-relativistic nuclei”

*The Journal of Chemical Physics*, **136**, 204119 (2012), doi: 10.1063/1.4721627

I. A. Aucar, S. S. Gómez, J. I. Melo, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa

“Theoretical study of the nuclear spin-molecular rotation coupling for relativistic electrons and non-relativistic nuclei. II. Quantitative results in HX (X = H, F, Cl, Br, I) compounds”

*The Journal of Chemical Physics*, **138**, 134107 (2013), doi: 10.1063/1.4796461

I. A. Aucar, S. S. Gómez, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa

“Breit interaction effects in relativistic theory of the nuclear spin-rotation tensor”

*The Journal of Chemical Physics*, **139**, 094112 (2013), doi: 10.1063/1.4819958

I. A. Aucar, S. S. Gómez, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa

“Theoretical study of the relativistic molecular rotational g-tensor”

*The Journal of Chemical Physics*, **141**, 194103 (2014), doi: 10.1063/1.4721627

---

# Apéndice A

## Modelo LRESC aplicado a interacciones magnéticas

En este Apéndice se presenta una breve descripción de los desarrollos formales que permitieron obtener la expansión semi-relativista de los elementos de matriz de los operadores de interacciones magnéticas relativistas, en el contexto del modelo de respuesta lineal con eliminación de pequeñas componentes [30].

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^{(4)} | \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N | \phi_j^{(4)} \rangle &\cong \langle \tilde{\phi}_i | \left[ N \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \left( 1 + \frac{V - E_i}{2c^2} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N N \right. \\ &\quad \left. + N \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \left( 1 + \frac{V - E_j}{2c^2} \right) \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) N \right] | \tilde{\phi}_j \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

donde  $N = \left( 1 - \frac{p^2}{8c^2} \right)$  es el factor de normalización de la función de onda.

Reteniendo los términos de menor orden en  $1/c$ , se obtienen los operadores que darán contribuciones no relativistas:

$$\begin{aligned} O(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N)^{(1)} &= \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \\ &= \frac{1}{c} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_N + \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}_N). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Estos términos definen los operadores espín-órbita paramagnético (PSO), contacto de Fermi (FC) y espín-dipolar (SD)

$$H^{PSO} = \frac{1}{c} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_N = \frac{1}{c} \boldsymbol{\mu}_N \cdot \frac{\mathbf{L}_N}{r_N^3}, \quad (\text{A.3})$$

$$H^{FC/SD} = \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}_N) = \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A}_N. \quad (\text{A.4})$$

Las correcciones relativistas de los elementos matriciales de las interacciones magnéticas se consideran a partir de dos fuentes. A partir del operador  $N$  se tiene

$$\left\{ -\frac{p^2}{8c^2}, \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \right\} = -\frac{1}{8c^2} \{p^2, H^{PSO} + H^{FC/SD}\}. \quad (\text{A.5})$$

Por otro lado, se deben considerar los términos correspondientes a los aportes de  $\frac{V-E_i}{2c^2}$ . Para ello, se introduce el conmutador

$$\left[ \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c}, \frac{V - E_i}{2c^2} \right] = -\frac{i}{4c^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V, \quad (\text{A.6})$$

y la relación

$$(V - E_i)|\phi_i\rangle = -\frac{p^2}{2}|\phi_i\rangle \quad (\text{A.7})$$

para reescribir los términos que le corresponden en la ec. (A.1) como

$$\begin{aligned} & \langle \tilde{\phi}_i | \left[ \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \left( \frac{V - E_i}{2c^2} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \left( \frac{V - E_j}{2c^2} \right) \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \right] | \tilde{\phi}_j \rangle \\ &= \langle \tilde{\phi}_i | \left( -\frac{i}{4c^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V - \frac{p^2}{4c^2} \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \\ & \quad + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_N \left( \frac{i}{4c^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V - \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \frac{p^2}{4c^2} \right) | \tilde{\phi}_j \rangle \\ &= \langle \tilde{\phi}_i | \frac{1}{2c^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{A}_N) \\ & \quad - \frac{p^2}{8c^3} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_N + i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{A}_N) - (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_N - i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{A}_N) \frac{p^2}{8c^3} | \tilde{\phi}_j \rangle \\ &= \langle \tilde{\phi}_i | \frac{1}{2c^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{A}_N) \\ & \quad - \frac{1}{8c^2} \left\{ p^2, \frac{\mathbf{p}}{c} \cdot \mathbf{A}_N \right\} - \frac{1}{8c^3} [p^2, i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{A}_N] | \tilde{\phi}_j \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Resumiendo, se tienen los operadores relativistas

$$H^{PSO-K} = -\frac{1}{4c^2} \{p^2, H^{PSO}\}, \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} H^{FC/SD-K} &= -\frac{1}{8c^2} \{p^2, H^{FC/SD}\} + \frac{1}{2c^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V \times \mathbf{A}_N \\ & \quad - \frac{1}{8c^3} [p^2, i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{A}_N]. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

De manera completamente análoga, se pueden obtener los elementos de matriz del operador de interacción electrónica con un campo magnético externo,  $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B$ :

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^{(4)} | \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B | \phi_j^{(4)} \rangle &\cong \langle \tilde{\phi}_i | \left[ N \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) \left( 1 + \frac{V - E_i}{2c^2} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B N \right. \\ &\quad \left. + N \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}_B \left( 1 + \frac{V - E_j}{2c^2} \right) \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2c} \right) N \right] | \tilde{\phi}_j \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

En este caso, los operadores de orden más bajo son los términos Zeeman orbital (OZ) y de espín (SZ):

$$H^{OZ} = \frac{1}{c} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_B = \frac{1}{2c} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}, \quad (\text{A.12})$$

$$H^{SZ} = \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}_B) = \frac{1}{c} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}. \quad (\text{A.13})$$

Reemplazando  $\mathbf{A}_N$  por  $\mathbf{A}_B$  en los desarrollos anteriores, se obtienen las correcciones relativistas de menor orden, que serán:

$$H^{OZ-K} = -\frac{1}{4c^2} \{p^2, H^{OZ}\}, \quad (\text{A.14})$$

$$H^{SZ-K} = -\frac{1}{4c^3} [3\mathbf{S}p^2 - (\mathbf{S} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p}] \cdot \mathbf{B}, \quad (\text{A.15})$$

$$H^{B-SO} = \frac{1}{2c^3} [(\mathbf{r} \cdot \nabla) V_C \mathbf{S} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) \nabla V_C] \cdot \mathbf{B}. \quad (\text{A.16})$$

Estos resultados, combinados con los de la Sección 2.5.1, dan origen a la expansión semi-relativista de la componente (e-e) del apantallamiento magnético nuclear, reteniendo términos de los dos órdenes más bajos:

$$\begin{aligned} E^{\sigma(e-e)}(V_N, V_B) &= E^{(2)}(H^{PSO} + H^{FC/SD}, H^{OZ} + H^{SZ}) \\ &\quad + E^{(2)}(H^{PSO} + H^{FC/SD}, H^{OZ-K} + H^{SZ-K} + H^{B-SO}) \\ &\quad + E^{(2)}(H^{PSO-K} + H^{FC/SD-K}, H^{OZ} + H^{SZ}) \\ &\quad + E^{(3)}(H^{PSO} + H^{FC/SD}, D, H^{OZ} + H^{SZ}) \\ &= E^{(2)}(H^{PSO}, H^{OZ}) + E^{(2)}(H^{PSO-K}, H^{OZ}) \\ &\quad + E^{(2)}(H^{PSO}, H^{OZ-K}) + E^{(2)}(H^{FC/SD}, H^{SZ-K} + H^{B-SO}) \\ &\quad + E^{(3)}(H^{PSO}, H^{Mv/Dw}, H^{OZ}) \\ &\quad + E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, H^{OZ}) + E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, H^{SZ}). \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

donde el operador monoeléctrico  $D$  contiene las correcciones relativistas de menor orden al Hamiltoniano de Schrödinger:  $H^{Mv/Dw}$  y  $H^{SO}$ .

La misma expresión se puede escribir explícitamente en función del campo magnético externo,  $\mathbf{B}$ , como

$$\begin{aligned}
 E^{\sigma(e-e)}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N, \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_B) = & E^{(2)}(H^{PSO}, \frac{1}{2c} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}) \\
 & + E^{(2)}(H^{PSO-K}, \frac{1}{2c} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}) + E^{(2)}(H^{PSO}, H^{OZ-K}) \\
 & + E^{(2)}(H^{FC/SD}, H^{SZ-K} + H^{B-SO}) \\
 & + E^{(3)}(H^{PSO}, H^{Mv/Dw}, \frac{1}{2c} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}) \\
 & + E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, \frac{1}{2c} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}) \\
 & + E^{(3)}(H^{FC/SD}, H^{SO}, \frac{1}{2c} \mathbf{2S} \cdot \mathbf{B}).
 \end{aligned}
 \tag{A.18}$$