

Efectos Relativistas y de Correlación sobre el Parámetro ' J ' de la RMN.

Tesis Doctoral

Por: Patricio Federico Provasi ¹

Departamento de Física, Universidad Nacional del Nordeste,
Av. Libertad 5500, W 3404 AAS Corrientes, Argentina

9 de Diciembre de 2002

¹E-mail : patricio@rec.unne.edu.ar

para C. E. K.

... “Es una gran cosa tener un propósito preciso, saber lo que se quiere. Es mucho más importante de lo que los más imaginan. Pero son muy contados los hombres que realmente saben lo que quieren en la vida; algunos creen saberlo, pero se equivocan. Confunden los fines con los medios que usan, y a veces sucede que los medios son su verdadera finalidad. Pero como los ven como medios, porque no pueden ver más ni mejor, utilizan grandes y sublimes medios para fines bastante mezquinos. Así es como se prostituye el conocimiento.”...

Armando Cosani

El vuelo de la serpiente emplumada

Editorial YUG - México - 3^o edición (1984)

- ▷ Director: **Gustavo A. Aucar**
Departamento de Física, Universidad Nacional del Nordeste,
Av. Libertad 5500, W 3404 AAS Corrientes, Argentina

- ▷ Co-director: **Stephan P. A. Sauer**
Departamento de Química, Universidad de Copenhagen,
Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen Ø, Dinamarca

Prefacio

Esta tesis consiste de una introducción teórica propiamente dicha correspondiente al capítulo 1 y compuesta por cinco secciones, dedicadas a los propósitos principales de esta tesis, es decir, la optimización de bases, el estudio de las inestabilidades y cuasi inestabilidades de Hartree-Fock la evaluación de los efectos de la correlación electrónica y el desarrollo de la aproximación de segundo orden del propagador de polarización relativista. Así, los primeros tres puntos se desarrollan en el Capítulo 2 y el cuarto en el Capítulo 3, conteniendo cada uno sus propias conclusiones y perspectivas futuras. También hay siete artículos, algunos publicados, en prensa o aceptados y otros en su versión preliminar.

Esta tesis es el resultado del trabajo hecho bajo la supervisión del *Dr. Gustavo A. Aucar* en el Departamento de Física, Universidad Nacional del Nordeste (UNNE) Argentina y el trabajo en colaboración con el *Dr. Stephan P. A. Sauer* del Departamento de Química, Universidad de Copenhagen, Dinamarca a quienes quiero expresar mi gratitud por todo lo que supervisar un doctorando significa. Aunque los profesores Gustavo y Stephan me han enseñado mucho sobre ciencia, ellos fueron más lejos enseñándome cómo desenvolverse en el mundo científico. Valiosa es la financiación de SGCyT-UNNE por lo que estoy agradecido.

Quiero expresar mi gratitud a *Claudia E. Komarofsky* a quien le debo su apoyo y ayuda que fue y actualmente va más allá del solo entender mi profundo amor por la Física y descubrir sus secretos, ella solo pospone su carrera para seguirme y ayudarme donde quiera que yo estuviese. También agradezco tremendamente el apoyo de mis padres que nunca se detuvo un minuto.

Mi reconocimiento a mis compañeros en el grupo de trabajo por ser serviciales y siempre dispuestos a colaborar en resolver los problemas que aparecen en cualquier momento durante el desarrollo de la vida del grupo.

Finalmente quiero agradecer a toda la gente que me ayudó mucho esperando muy poco o nada y me gustaría mencionar entre ellos a Jens Oddershede y Rubén H. Contreras.

Índice general

Prefacio	3
1. Introducción	7
1.1. Objetivos de la tesis	9
1.2. Parámetros de la RMN	9
1.3. Conjuntos Base	12
1.4. Correlación Electrónica	14
1.5. Aproximación del Propagador de Polarización	15
2. La Constante de Acoplamiento de Espín Nuclear Indirecto	19
2.1. Optimización de Conjuntos Bases	19
2.2. Inestabilidades y Cuasi inestabilidades Triplete	20
2.3. Bases Localmente Densas	22
2.4. Efectos de Correlación Electrónica	26
2.5. Efectos de Sustituyentes	29
2.6. Conclusiones y Perspectivas	31
3. Teoría del Propagador de Polarización Relativista	35
3.1. Definición del Propagador de Polarización Relativista	36
3.2. Simetría de Inversión Temporal y Ecuación de Movimiento	38
3.3. Cálculos Explícitos de J en la Aproximación SOPPA Relativista	40
3.4. Límite No relativista	41
3.5. Conclusiones y Perspectivas	43
4. Apéndices	45
4.1. Apéndice I: Unidades, Notación y Constantes	45
4.1.1. Unidades y Notación	45
4.1.2. Constantes	46
4.2. Apéndice II: Bases	46
4.2.1. Bases: aug-cc-pVTZ-J	46
4.2.2. Bases: sad-J	54
4.3. Apéndice III: Algunas Definiciones y Conmutadores	60
4.4. Apéndice IV: Operadores Acoplados	61
4.4.1. Los operadores R forman un $SU(2)$	64
4.4.2. Los Operadores Acoplados S y T son Operadores Tensoriales:	64
4.4.3. Algunas Identidades	64
4.4.4. Conmutadores de R	65
4.5. Apéndice V: Algunas Consideraciones Básicas	66
4.5.1. Funciones de Onda	66
4.5.2. Matrices Densidad	67
4.6. Apéndice VI: Publicaciones	69
4.6.1. Publicación 1	69

4.6.2. Publicación 2	69
4.6.3. Publicación 3	69
4.6.4. Publicación 4	69
4.6.5. Publicación 5	69
4.6.6. Publicación 6	69
4.6.7. Publicación 7	69

Capítulo 1

Introducción

La mayoría de las propiedades químicas de las moléculas, es decir, aquellas que envuelven la formación y rotura de los enlaces químicos, y varias propiedades físicas de moléculas formadas por, digamos, elementos de la primera y segunda fila de la tabla periódica pueden ser explicados con una buena aproximación por la teoría autoconsistente de Hartree-Fock (HF) [1, 2, 3, 4, 5] no relativista. Un ejemplo típico es el potencial de ionización de la molécula H_2 , para el cual la teoría de HF predice un valor de 0.595 Hartrees [6] respecto de su valor experimental de 0.584 Hartrees.

Sin embargo existen otras propiedades magnéticas muy sensibles, como son los parámetros espectroscópicos de la resonancia magnética nuclear (RMN): σ o *apantallamiento magnético nuclear* y J o *constante de acoplamiento indirecto entre espines nucleares*. Para su reproducción teórica se requiere utilizar generalmente un nivel superior al random phase approximation (RPA) [7], aunque se pueden obtener algunos resultados precisos dentro de esta aproximación. Cabe mencionar, por ejemplo, el caso de la constante de acoplamiento indirecto vecinal 3J en C_2H_6 . Así, para el acoplamiento ${}^3J_{H-H}$ uno obtiene un valor promedio de 10.58 Hz [8] al nivel RPA, en comparación con el valor experimental 8.02 Hz [9] y el valor calculado con la aproximación de segundo orden del propagador de polarización SOPPA [10, 11, 12] de 7.91 Hz [8].

Conviene remarcar que el ejemplo previo es un caso muy particular y no corresponde a una situación general. Así, por ejemplo, el valor del acoplamiento isotrópico experimental ${}^1J_{C-C}$ en la molécula de etileno es 67.5 Hz [13], y se reproduce cuantitativamente sólo con los métodos SOPPA, SOPPA(CCSD) (donde los coeficientes utilizados son ‘coupled cluster’ simples y dobles) [12, 14], multiconfiguracional autoconsistente (MCSCF) [15, 16, 17, 18, 19] y DFT-(B3LYP) [20, 21]–[22, 23, 24] cuyos valores respectivos son 71.5 Hz [25], 70.3 Hz [25], 70.2 Hz [26] y 70.5 Hz [26].

La espectroscopía de RMN ha sido ampliamente desarrollada desde su descubrimiento hecho por los grupos de E. M. Purcell [27] y F. Bloch [28] trabajando en materia condensada. Ellos lograron detectar, en forma independiente, un espectro de resonancia magnética del protón dentro de una sustancia. La primera explicación teórica sobre el origen electrónico de los parámetros J y σ fue dada poco más tarde por N. F. Ramsey [29, 30]. Actualmente su área de aplicación e interés va desde la Física y Química a la Biología y Medicina. Sus parámetros espectroscópicos son altamente sensibles a varios factores intra- e inter-moleculares que hacen de la RMN una de las herramientas de análisis más potentes al nivel molecular.

Esta sensibilidad junto con la creciente disponibilidad de recursos computacionales permite la búsqueda de una más precisa, y por lo tanto más detallada, descripción de dichas propiedades moleculares. En particular, la dependencia de los parámetros J y σ con la estructura electrónica molecular, permite investigar la correlación electrónica y las correcciones relativistas que afectan estos parámetros, y por lo tanto, provee información más detallada de la estructura molecular y algunos de los factores que influyen sobre ella.

En la absoluta mayoría de los cálculos teóricos de propiedades moleculares se asume la validez de la aproximación de Born-Oppenheimer ^[31, 32]. Dentro de esta aproximación es posible tratar el movimiento de los electrones y núcleos independientemente; de esta manera se facilita la solución aproximada al problema electrónico de muchos cuerpos que, en principio, no puede ser resuelto exactamente. Esta solución aproximada se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger en la teoría no relativista, o la ecuación de Dirac en su contraparte relativista.

Sin embargo, para el estudio de algunas propiedades moleculares como J , muchos de los recientes trabajos tienen en cuenta el movimiento nuclear equivalente a introducir un rango de temperaturas ^[33, 34, 35, 36, 37].

En la búsqueda de una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger o de Dirac, en sistemas moleculares de tamaño pequeño ^I, digamos de hasta 10 átomos, conteniendo cualesquiera, elementos livianos (hasta la segunda fila de la tabla periódica) o elementos pesados (desde la tercera fila hacia abajo), los métodos *ab initio* tienen una amplia aceptación en la comunidad científica del mundo y han alcanzado una madurez tal que pueden reproducir cuantitativamente propiedades como J . Diferentes métodos están implementados en varios de los software disponibles. Digamos por ejemplo, Gaussian ^[38], Dalton ^[39], etc. para modelos no relativistas y Dirac ^[40], MolDir ^[41, 42], etc. para modelos relativistas ^{II}.

Dentro de los métodos *ab initio* los conjuntos de funciones base de utilizados, con que se aproximan los orbitales atómicos (AOs) o los orbitales moleculares (OMs) inherentes al sistema estudiado, desempeñan un papel muy importante; en particular para el cálculo de parámetros como J . La obtención de bases optimizadas que permitan su reproducción cuantitativa es otro de los factores de análisis de reciente interés ^[43, 44, 12, 8].

Se puede afirmar que la reproducción teórica cuantitativa y confiable de algunas propiedades moleculares tales como J comparables con sus resultados experimentales, requiere en principio, de bases altamente optimizadas para dichos cálculos. Además si las moléculas no contienen átomos pesados, se necesita del uso de métodos post HF para explicar y reproducir esos observables físicos. Del mismo modo, para moléculas que contienen átomos pesados, se deben considerar las teorías tipo Dirac-Hartree-Fock (DHF) ^[45] (ver también Ref. [46]), mientras que su reproducción cuantitativa estaría dada por una teoría post DHF. Otro aspecto a considerar en la reproducción cuantitativa de resultados experimentales es el movimiento nuclear.

A partir de los últimos desarrollos de formalismos y códigos computacionales para el cálculo de la constante J de sustancias en fase gaseosa con métodos *ab initio* ^[47, 48, 49], se puede afirmar que se requiere considerar adecuadamente los siguientes aspectos:

- i) Bases de funciones optimizadas.
- ii) Correlación electrónica.
- iii) Efectos relativistas.
- iv) Efectos de movimientos rovibracionales.

Con el fin de profundizar en el estudio de la mayoría de estos factores que condicionan la reproducción precisa de J , se plantearon los objetivos que se mencionan abajo.

^ILos tamaños pequeño, mediano y grande de las moléculas mencionadas en esta tesis se refieren a moléculas conteniendo < 10 , entre 10 y 50 y > 50 átomos diferentes de hidrógeno.

^{II}Los paquetes de programas mencionados son aquellos con los que el autor de esta tesis está más familiarizado, pero un catálogo más completo del software disponible basado en métodos *ab initio* como también semiempíricos, se puede hallar en: <http://zeus.polsl.gliwice.pl/nikodem/linux4chemistry.html>, entre algunos otros sitios

1.1. Objetivos de la tesis

El propósito de esta tesis está principalmente enfocado hacia tres aspectos:

- ▷ Primero, dentro del tipo de cálculos *ab initio* y para los niveles de aproximación RPA, SOPPA y SOPPA(CCSD), se pretende: a) Analizar la sensibilidad del acoplamiento indirecto, J , con la base de funciones gaussianas empleada. b) Diseñar bases pequeñas optimizadas para el cálculo de la constante de acoplamiento indirecto a partir de bases estándar de modo de maximizar la relación reproducción cuantitativa / tamaño de la base. c) Estudiar la importancia de los efectos de la correlación electrónica sobre la constante de acoplamiento J y analizar la influencia de los sustituyentes sobre dicha constante en moléculas de tamaño pequeño, dentro de la aproximación no relativista y con teoría de respuesta.
- ▷ Segundo, dentro del esquema de cálculo semiempírico y al nivel modified neglect of differential overlap (MNDO) ^[50] de aproximación se busca: Estudiar las inestabilidades y cuasi-inestabilidades no singulete y buscar una forma alternativa de afrontarlas; esto de manera diferente a lo previamente aplicado en la bibliografía que consiste en el aumento o disminución del nivel de correlación electrónica incorporado al cálculo.
- ▷ Tercero, dentro del formalismo de propagadores de polarización se busca: Desarrollar un esquema SOPPA full-relativista usando los operadores de Kramers, presentando las fórmulas finales de manera explícita.

De los cuatro aspectos mencionados más arriba se consideran en esta tesis, los tres primeros.

Este primer capítulo tiene la intención de explicar brevemente, la definición de los parámetros de la RMN, los conjuntos base de funciones y la correlación electrónica junto con una descripción del método de propagadores de polarización. Este último en el régimen no relativista y hasta el nivel SOPPA de aproximación.

El capítulo 2 se dedica al propósito específico de optimizar una base estándar de funciones gaussianas y se analiza la dependencia de J con la base. También se presenta un modo alternativo de superar las inestabilidades o cuasi-inestabilidades no singulete y la importancia de los efectos de la correlación electrónica sobre la constante de acoplamiento indirecto en la molécula H_3CCH_2X ($X = H, F, Cl, Br, I$). Finalmente, se presenta un análisis de los efectos de sustituyente para el acoplamiento indirecto a un enlace en las moléculas tipo $XYCNZ$ ($X, Y = H$ y CH_3 , $Z = H, OH$).

El capítulo 3 se orienta a desarrollar un formalismo para el cálculo de J completamente relativista que incluya correlación electrónica hasta el segundo orden de aproximación en el potencial de fluctuación, es decir, un esquema SOPPA relativista.

En el capítulo 4 se presenta la notación y el sistema de unidades usado en esta tesis como también las bases optimizadas y algunos cálculos auxiliares y definiciones particulares. Además, las publicaciones fruto de esta tesis se incluyen al final de este capítulo.

1.2. Parámetros de la RMN

La existencia de un momento magnético nuclear no nulo $\vec{\mu}_M = \gamma_M \vec{I}_M$ en algunos núcleos atómicos permite a los mismos interactuar con un campo magnético \vec{B} produciendo la separación de los niveles de energía nuclear de la molécula, es decir, el efecto Zeeman nuclear. De esta manera, es posible producir transiciones entre estos niveles de energía con un pulso de radiofrecuencia proveniente de otro campo magnético perpendicular al primero. La repetición de este experimento está limitada por el tiempo de relajación τ de tal sistema ^[51].

Debido a que el campo magnético neto, cerca de la región del núcleo, depende no sólo de la composición de los dos campos magnéticos externos mencionados previamente, sino también de

las características de la densidad electrónica en dicha región, se puede extraer mucha información estructural acerca de la molécula analizada a través del estudio de propiedades tales como J y σ . Dichas propiedades son algunas de las así llamadas *propiedades de respuesta* debido a que el momento magnético nuclear “responde” a un campo perturbativo externo.

Como se mencionó previamente, a principios de la década de los 50 Ramsey explicó en forma teórica los parámetros de la RMN. Primero el conocido como *apantallamiento magnético* [52, 29], que ocurre debido a la interacción de los momentos magnéticos nucleares con la corriente electrónica inducida por el campo \vec{B} externo. Más tarde, formuló la teoría no relativista de la *constante de acoplamiento indirecto entre espines nucleares* [30], J_{MN} . El acoplamiento entre espines nucleares pertenecientes a los núcleos M y N se produce por la interacción indirecta entre dichos espines vía los electrones de valencia de la molécula. Uno de los núcleos perturba los electrones y estos a su vez producen un campo magnético en el otro núcleo. La energía de interacción depende linealmente de ambos espines nucleares. Esta interacción se explica por medio de dos mecanismos:

1. el momento magnético nuclear interactúa con el momento magnético debido al espín de los electrones. Esto produce las contribuciones denominadas contacto de Fermi (FC) y espín dipolar (SD).
2. El momento magnético nuclear interactúa con el momento magnético debido al momento angular orbital de los electrones. Esto genera las contribuciones orbital paramagnética (OP) y orbital diamagnética (OD).

Por otro lado, otra propiedad de la RMN ligada en alguna medida a J es el tensor de acoplamiento dipolar “directo”, D_{MN} , entre los núcleos M y N . Corresponde a la interacción dipolar directa, es decir la que se produce sin electrones como mediadores.

La expresión de las propiedades mencionadas más arriba, J y σ se pueden obtener como derivadas de la energía electrónica molecular. Debido a la perturbación proveniente del campo magnético externo y del momento magnético nuclear, esta energía se puede expandir, de acuerdo con la teoría de perturbaciones. Por lo tanto, para propiedades independientes del tiempo, la expansión de la energía electrónica molecular en una serie de Taylor se puede escribir como,

$$\begin{aligned}
 E(\vec{B}, \vec{I}_M) &= E^{(0)} + \frac{\partial E}{\partial B_\alpha} \Big|_{\vec{B}=0} B_\alpha + \frac{\partial E}{\partial I_\alpha^M} \Big|_{\vec{I}^M=0} I_\alpha^M \\
 &+ \frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial B_\beta} \Big|_{\vec{B}=0} B_\alpha B_\beta + \frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial I_\beta^M} \Big|_{\vec{B}=\vec{I}=0} B_\alpha B_\beta \\
 &+ \frac{\partial^2 E}{\partial I_\alpha^M \partial I_\beta^N} \Big|_{\vec{I}^M=0} I_\alpha^M I_\beta^N + \dots
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

donde α y $\beta = x, y, z$ y la suma sobre índices repetidos está implícita.

El hamiltoniano magnético molecular, o hamiltoniano de RMN se puede escribir como un hamiltoniano no perturbado H^0 más la perturbación H' .

$$\hat{H}(\vec{B}, \vec{I}_M) = \hat{H}^0 + \hat{H}'(\vec{B}, \vec{I}_M) \tag{1.2}$$

donde

$$\hat{H}^0 = \frac{1}{2m_e} \sum_i \vec{p}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{iM} \frac{Z_M}{|\vec{r}_{iM}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{MN} \frac{Z_M Z_N}{|\vec{r}_{MN}|}$$

(1.3)

$$\begin{aligned} \hat{H}'(\vec{B}, \vec{I}_M) &= \frac{e}{m_e} \sum_i \vec{A}_{total}(\vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i + \frac{e^2}{2m_e} \sum_i \vec{A}_{total}^2(\vec{r}_i) + \frac{g_e e}{2m_e} \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{B}_{total} \\ &\quad - \sum_M \hbar \gamma_M \vec{I}_M \cdot \vec{B}_{total}(r_M) + \sum_{M < N} \gamma_M \gamma_N \hbar^2 \vec{I}_M \cdot \vec{D}_{MN} \cdot \vec{I}_N \end{aligned} \quad (1.4)$$

El campo magnético dependiente de la perturbación se puede expresar como

$$\vec{B}_{total}(\vec{r}_i) = \vec{\nabla}_i \times \vec{A}_{total}(\vec{r}_i) \quad (1.5)$$

donde

$$\vec{B}_{total}(\vec{r}_i) = \vec{B}_{ext} + \sum_M \frac{\mu_0 \gamma_M \hbar}{4\pi} \left\{ 3 \vec{I}_M \cdot \frac{\vec{r}_{iM} \cdot \vec{r}_{iM}}{r_{iM}^3} - \frac{\vec{I}_M}{r_{iM}} + \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}_{iM}) \vec{I}_M \right\} \quad (1.6)$$

y

$$\vec{A}_{total}(r_i) = \frac{1}{2} \vec{B}_{ext} \times \vec{r}_i + \sum_M \frac{\mu_0 \gamma_M}{4\pi} \vec{I}_M \times \frac{\vec{r}_{iM}}{r_{iM}^3} \quad (1.7)$$

Considerando el gauge de Coulomb, es decir, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ y para un origen O arbitrario del gauge, el primer término del potencial vector se anula en ese punto,

$$A_O(r_i) = \frac{1}{2} B \times r_{iO} = 0 \quad (1.8)$$

De esta manera es posible obtener las derivadas sucesivas del hamiltoniano de RMN con respecto a la inducción magnética \vec{B} y el operador de espín nuclear \vec{I}_M . Después de alguna manipulación simple, el apantallamiento σ y la constante de acoplamiento nuclear indirecta J se pueden escribir como,

$$\begin{aligned} \sigma_K &= \sum_{\alpha=x,y,z} \langle 0 | \left(\vec{\partial}_{BK}^{DIA} \right)_{\alpha\alpha} | 0 \rangle \\ &\quad - \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n_{sing} \neq 0} \frac{1}{\epsilon_0 - \epsilon_{n_{sing}}} \left[\langle 0 | \left(\vec{\partial}_B^{ORB} \right)_{\alpha} | n_{sing} \rangle \langle n_{sing} | \left(\vec{\partial}_K^{OP} \right)_{\alpha} | 0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle 0 | \left(\vec{\partial}_K^{OP} \right)_{\alpha} | n_{sing} \rangle \langle n_{sing} | \left(\vec{\partial}_B^{ORB} \right)_{\alpha} | 0 \rangle \right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} J_{MN} &= \frac{1}{3} \frac{\gamma_M \gamma_L}{\hbar} \sum_{\alpha=x,y,z} \langle 0 | \left(\vec{\partial}_{MN}^{OD} \right)_{\alpha\alpha} | 0 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{3} \frac{\gamma_M \gamma_N}{\hbar} \left\{ \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n_{sing} \neq 0} \frac{\langle 0 | \left(\vec{\partial}_M^{OP} \right)_{\alpha} | n_{sing} \rangle \langle n_{sing} | \left(\vec{\partial}_N^{OP} \right)_{\alpha} | 0 \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_{n_{sing}}} \right. \\ &\quad + 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n_{trip}} \left[\frac{\langle 0 | \left(\vec{\partial}_M^{SD} \right)_{\alpha} | n_{trip} \rangle \langle n_{trip} | \left(\vec{\partial}_N^{SD} \right)_{\alpha} | 0 \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_{n_{trip}}} \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\langle 0 | \left(\vec{\partial}_M^{FC} \right)_{\alpha} | n_{trip} \rangle \langle n_{trip} | \left(\vec{\partial}_N^{FC} \right)_{\alpha} | 0 \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_{n_{trip}}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.10)$$

donde, $|n_{sing}\rangle$ y $|n_{trip}\rangle$ son los estados excitados singulete y triplete respectivamente. Las expresiones (1.9) y (1.10) representan la traza de los respectivos tensores σ y J , donde los términos de σ son las contribuciones diamagnética y paramagnética respectivamente, y los cuatro términos de J son las contribuciones OD, OP, SD y FC, respectivamente. Además, cada operador se escribe como,

$$\left(\vec{\partial}_{BM}^{DIA}\right)_{\alpha\alpha} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{e^2}{2m_e}\right) \sum_i \frac{\vec{r}_{iO} \cdot \vec{r}_{iM} - (\vec{r}_{iO})_\alpha (\vec{r}_{iM})_\alpha}{r_{iM}^3} \quad (1.11)$$

$$\left(\vec{\partial}_M^{OP}\right)_\alpha = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{e\hbar}{m_e}\right) \sum_i \frac{(\vec{l}_{iM})_\alpha}{r_{iM}^3} \quad (1.12)$$

$$\left(\vec{\partial}_B^{ORB}\right)_\alpha = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{e}{m_e}\right)^2 \sum_i \vec{l}_{iO} \quad (1.13)$$

$$\left(\vec{\partial}_M^{OD}\right)_{\alpha\alpha} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{e^2\hbar^2}{m_e}\right) \sum_i \frac{\vec{r}_{iM} \cdot \vec{r}_{iN} - (\vec{r}_{iM})_\alpha (\vec{r}_{iN})_\alpha}{r_{iM}^3 r_{iN}^3} \quad (1.14)$$

$$\left(\vec{\partial}_M^{SD}\right)_\alpha = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{g_e e\hbar}{2m_e}\right) \sum_i \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{iN}) (\vec{r}_{iM})_\alpha - r_{iM}^2 (\vec{s}_i)_\alpha}{r_{iM}^5} \quad (1.15)$$

$$\left(\vec{\partial}_{BM}^{FC}\right)_\alpha = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{4\pi g_e e\hbar}{3m_e}\right) \sum_i (\vec{s}_i)_\alpha \delta(\vec{r}_{iM}) \quad (1.16)$$

donde el supraíndice de los operadores indica el nombre de la contribución a la que da lugar ese operador y el subíndice indica con respecto a qué variable se efectuó la derivada de la expresión de la energía electrónica molecular (1.1). Además, $\alpha = x, y, z$. Los demás símbolos están especificados en la sección 4.1 y corresponden a sus significados usuales [53].

Otra forma de obtener estas propiedades moleculares es vía la expansión de momentos que es una manera natural de usar funciones de respuesta, es decir, la función retardada de Green de tiempo doble [54] o la así llamada ecuación del movimiento (EOM) [55].

A partir de las expresiones de Ramsey (1.9) y (1.10) uno puede obtener diferentes esquemas para calcular estas propiedades de RMN. En este sentido, cuando las propiedades surgen de las derivadas de la energía a primer orden u órdenes más altos, hay dos aproximaciones diferentes para calcularlas. Ellas son el *método de campo finito* [56, 57] y el *método de derivadas analíticas*, y varios esquemas *ab initio* para lograr un cálculo aproximado dentro de cada método.

Dentro del primer método, uno incluye el operador correspondiente a la propiedad bajo estudio en el hamiltoniano; por ejemplo a primer orden, el operador O_M^{OP} para cualquiera σ or J multiplicado por el campo de inducción magnética finito \vec{B} en el hamiltoniano de RMN, y la propiedad se evalúa mediante derivadas numéricas del valor esperado $O_M^{OP} \vec{B}$ con respecto a \vec{B} para varios valores del campo de inducción magnética \vec{B} .

Dentro del segundo método, uno deriva explícitamente la expresión aproximada para la propiedad dada, o más bien la energía con respecto a un parámetro de la perturbación y luego se calcula directamente dentro de un esquema específico (ec. 1.1).

1.3. Conjuntos Base

El obtener la solución de la ecuación de Schrödinger es la pieza maestra de la mayoría de los cálculos *ab initio* de propiedades moleculares. Para hacer esto, en la mayoría de las aproximaciones algebraicas, se tiene que aproximar los OAs o los OMs inherentes al sistema molecular bajo estudio, por medio de un conjunto de funciones monoeléctricas u orbitales tipo Slater (STO)

o gaussianos (GTO) ^{III}. Es valioso mencionar que las dificultades asociadas con la evaluación de integrales conteniendo orbitales STO fueron superadas al representar cada STO como una combinación lineal fija de GTOs ^[58, 59].

Así, la generación de grandes conjuntos de GTO de excelente calidad y de GTO contraídos (CGTO) para los propósitos de lograr:

- i) amplia aplicabilidad al nivel SCF y que incluya cierta correlación electrónica ^[60, 61, 62, 63, 64]
- ii) la obtención de conjuntos más pequeños (pero también de excelente calidad) de GTO y de CGTO para un propósito específico ^[65, 66, 67, 68]

representan las dos mayores tendencias desarrolladas desde los comienzos, para cálculos realizados en sistemas moleculares ^{IV}. Por ejemplo, el desarrollado por Kutzelnigg y colaboradores ^[69] para el cálculo de propiedades, como σ y J , cercanas a la convergencia basado en las bases de Huzinaga y colaboradores ^[70].

La optimización de los exponentes de dichas funciones gaussianas es un problema no lineal con múltiples soluciones y múltiples mínimos locales. Sin embargo, cuando esta optimización se realiza por medio de un método variacional se observa que la razón entre dos exponentes sucesivos es aproximadamente constante. Esto produce las así llamadas funciones base *even-tempered*, que fueron propuestas por Reeves y Harrison ^[71]; la base completa se logra a partir de la determinación de solo dos números: uno de los exponentes, o sea el mayor α , y la razón entre dos exponentes sucesivos: $\beta = \frac{\zeta_i}{\zeta_{i-1}}$. Los otros $N - 1$ exponentes que conforman la base vendrán dados por,

$$\zeta_i = \alpha\beta^{i-1} \quad (1.17)$$

donde $i = 1, 2, \dots, N$. N es el tamaño de la base y los parámetros a optimizar son α y β .

Otra forma alternativa, más elaborada, de optimizar bases se denomina *well-tempered* y fue propuesta por Huzinaga y otros ^[72, 73, 74]

$$\zeta_i = \alpha\beta^{i-1} \left[1 + \gamma \left(\frac{i}{N} \right)^\delta \right] \quad (1.18)$$

donde $i = 1, 2, \dots, N$. N es otra vez el tamaño de la base y los parámetros a optimizar son α , β , γ y δ .

En los dos casos mencionados la optimización de los parámetros se realiza con respecto a la energía atómica.

Debido a que en esta tesis se presenta la optimización de la base aug-cc-pVTZ, un aspecto importante a tener en cuenta aquí es la nomenclatura que se utiliza para describir a las distintas bases dentro de la familia cc-pVXZ (y aug-cc-pVXZ) con $X = D, T, Q, 5, \dots$

Así, la letra Z viene del exponente de las funciones GTO que se denota con la letra griega ζ , y se puede optimizar por medio de las formas descritas en las ecs. (1.17) y (1.18). De modo que, por ejemplo, doble zeta (DZ) indica que el hidrógeno y helio tienen 2 funciones tipo-*s*, los elementos de la primera fila de la tabla periódica tienen 4 funciones tipo-*s* y 2 funciones tipo-*p*, los elementos de la segunda fila tienen 6 funciones tipo-*s*, 4 funciones tipo-*p* y 2 funciones tipo-*d*, etc. Para las VXZ (valence XZ), en cambio, sólo se multiplican por X las funciones correspondientes a la valencia y no las correspondientes al core. Las funciones de polarización ('p'VXZ) incorporan funciones con momentos angulares más altos que el mínimo para cada elemento lo cual describe mejor los efectos de polarización.

^{III} Históricamente los STO fueron implementados primero, alrededor de 1960

^{IV} Para referencias más recientes, ver Ref. [8], y también ver la colección de publicaciones sobre "Medium-size polarized (MSP) basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties" de A. Sadlej y coautores en la Theor. Chim. Acta

La correlación consistente ('cc'-pVXZ) proviene de incluir funciones de polarización con contribuciones similares a la energía de correlación. Esto es, para un elemento de la primera fila de la tabla periódica el orden de incorporación es: la primera función d , luego la segunda función d que contribuye con una caída de la energía similar a la primera función f , luego la tercera función d que tiene una contribución similar a la segunda f y primera función g , etc.

Con la abreviatura aug (augmented) se incorporan funciones difusas, es decir con exponentes pequeños en todos los orbitales.

Por otro lado, la base MSP de Sadlej [75], que también se presenta optimizada en esta tesis, es una base orientada para un propósito definido, conveniente para calcular algunas propiedades atómicas o moleculares. En particular esta base es una base compacta de tamaño mediano que está orientada al cálculo de propiedades eléctricas. Detalles sobre el método de polarización utilizado en la generación de esta base puede hallarse en la colección de artículos de Sadlej y coautores en la Theor. Chim. Acta. ya mencionada más arriba.

1.4. Correlación Electrónica

Un campo importante de interés de la física molecular teórica moderna es la descripción precisa de la estructura electrónica. Para ello se debe considerar la así llamada correlación electrónica, es decir, la descripción adecuada de la interacción entre los electrones en un sistema modelo; por ejemplo, una molécula.

Un primer paso en esta dirección, es la correlación electrónica que surge del principio de exclusión de Pauli. Esta correlación es conocida como correlación de Fermi. Tal correlación se logra por la antisimetrización de la función de onda que describe estas partículas, denominadas entonces como *fermiones* y se aplica en el nivel de aproximación de HF. Sin embargo, esta correlación de Fermi todavía no se refiere con el término 'correlación' debido a que aún falta el efecto de los $n - 1$ electrones sobre el electrón de interés.

Un concepto importante que es conveniente introducir aquí es el de configuración, el cual describe la forma en que los diferentes estados o capas electrónicas en un átomo o molécula están ocupados por electrones [76, 77]. De modo que una 'configuración espín orbital' dada por $\phi_N(r \cdot s)$ (donde r representa la coordenada espacial y s la de espín de un dado electrón) es una especificación completa de todos los espín-orbitales que definen un producto antisimétrico denominado determinante de Slater $|\phi_N(r \cdot s)|$.

Dos son los tipos de correlación que pueden distinguirse:

1. La que se presenta cuando la interacción entre varias configuraciones cercanas a la degeneración son importantes. Así, el ejemplo común es el rompimiento del enlace químico de la molécula H_2 , que es mejor descrita por la teoría de HF no restringida (UHF) [78] que por la aproximación de HF restringida (RHF). Esta clase de correlación se conoce como correlación *estructural*^V.
2. La que resulta importante cuando se tiene en cuenta las distancias muy pequeñas. En este caso se debe cumplir la condición de cúspide (cusp) de la distancia interelectrónica r_{ij} , lo que evita singularidades en la energía. Esta se denomina correlación *dinámica*^{VI}.

La correlación electrónica normalmente se define como la diferencia existente entre el valor exacto (no relativista) ε de la energía electrónica y el obtenido por la teoría SCF, E_{HF} [1, 2, 3, 4, 5].

^Vtambién llamada correlación *no-dinámica*, *estática* o referida como correlación de *largo alcance*

^{VI}también conocida como correlación de *corto alcance*

$$E_{\text{correl.}} = \varepsilon - E_{\text{HF}} \quad (1.19)$$

Esencialmente hay dos maneras de incluir la correlación electrónica: mediante un procedimiento *variacional* o uno *perturbativo*.

Dentro de la primera uno puede mencionar el esquema de interacción de configuración (CI) [58] como también su extensión natural: el esquema MCSCF, que difiere de la aproximación CI en que no sólo los coeficientes de expansión son optimizados sino que también lo son los coeficientes de los orbitales atómicos.

Dentro de la segunda uno tiene procedimientos como el de la teoría de perturbaciones (PT) de Brillouin-Wigner (BW) (donde cada término de la expansión perturbativa depende de la energía exacta) y la de Rayleigh-Schrödinger (RS) (donde no aparece la dependencia con la energía). Eligiendo el hamiltoniano de HF como el correspondiente al orden cero uno tiene la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT)^[79]. Esta última opción es la adecuada para averiguar, en la expansión perturbativa de la energía, las correcciones a la energía de HF que son las de interés para esta tesis (ec. 1.36).

Un cálculo CI puede describir apropiadamente tanto la correlación dinámica como la correlación estructural. Aunque el método MCSCF es frecuentemente usado para recobrar la mayor parte de la correlación estructural, variantes de éste, como el CASSCF (espacio activo completo) [80, 81], y RASSCF (espacio activo restringido) [82, 83] también pueden considerar la mayor parte de la correlación dinámica, eligiendo adecuadamente los diferentes subespacios y las excitaciones permitidas. La correlación dinámica se puede describir muy bien y con un menor costo computacional por medio de métodos perturbativos como el MPPT^{VII}.

1.5. Aproximación del Propagador de Polarización

Siendo que todos los artículos incluidos en esta tesis están basados en la teoría de la función de respuesta o más específicamente, la aproximación del propagador de polarización [86, 87] a primero y segundo orden, y dado que en el capítulo 3 se describe el esquema SOPPA relativista, se describe aquí el algebra de propagadores de polarización hasta el segundo orden de aproximación.

El método de propagadores de polarización fue introducido en la física molecular por M. A. Ball and A. D. McLachlan en 1964 [88, 89]. Su primera aplicación se refirió al cálculo del estado fundamental y la energía de correlación de un sistema molecular. Previamente fue usado extensamente en física del estado sólido. Luego, se aplicó exitosamente a la resolución de propiedades moleculares de respuesta. Así, entre una amplia variedad de propagadores, uno puede encontrar los propagadores de polarización o funciones de Green de doble tiempo apropiados para resolver propiedades como la constante de acoplamiento indirecto entre espines nucleares y el apantallamiento magnético nuclear, entre otras.

El método de propagadores de polarización fue aplicado a átomos y moléculas para cálculos al nivel RPA usando esquemas *ab initio* y semiempíricos, por T. H. Dunning y V. McKoy [90], y P. Jørgensen y J. Linderberg [91] respectivamente.

El método de funciones de respuesta lineal o de propagadores de polarización es un método poderoso para determinar energías de excitación y probabilidades de transición mediante el cálculo de los autovectores y autovalores de la inversa de la función de respuesta lineal.

Por lo tanto, se pueden obtener inmediatamente las propiedades de respuesta dentro de la teoría de perturbaciones de Raileigh-Schrödinger (RSPT) o la de Møller-Plesset (MPPT) como una integral de la función de Green retardada de doble tiempo y considerando que, en este marco de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, el propagador de polarización retardado

^{VII}Más y excelentes lecturas en este tema pueden ser encontradas en Ref. [84, 59, 85]

coincide con la función de Green del sistema ^[92, 93, 94]. Entonces, el propagador de los operadores $P(t)$ y $Q(t')$ puede ser escrito como

$$G(t, t') = \langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle = \Theta(t - t') \frac{1}{i\hbar} \langle 0 | [P(t), Q(t')] | 0 \rangle \quad (1.20)$$

donde $\Theta(t - t')$ es la función escalón y $\langle 0 | [P(t), Q(t')] | 0 \rangle$ es el valor esperado del conmutador de P y Q para el estado de referencia $| 0 \rangle$. Esta expresión se puede transformar al dominio de energías o frecuencias mediante la transformación de Fourier de la ec. (1.20).

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t') G(t, t') e^{\frac{-i}{\hbar} H^0 t} \quad (1.21)$$

La representación espectral de la función de respuesta lineal es entonces

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_{\omega} = \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0 | P | n \rangle \langle n | Q(\omega) | 0 \rangle}{\hbar\omega + \omega_0 - \omega_n} - \frac{\langle 0 | Q(\omega) | n \rangle \langle n | P | 0 \rangle}{-\hbar\omega + \omega_0 - \omega_n} \right\} \quad (1.22)$$

donde la suma se extiende sobre todos los estados excitados del sistema. H^0 es el Hamiltoniano no perturbado y los operadores P y Q dependen de t como

$$P(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H^0 t} P e^{\frac{-i}{\hbar} H^0 t} \quad (1.23)$$

En estas ecuaciones $| 0 \rangle$ se refiere al estado fundamental exacto.

Una forma alternativa, orientada a cálculos explícitos del propagador de polarización es ^[95]

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_{\omega} = \left(P | \tilde{\mathbf{h}} \right) \left(\mathbf{h} | \hbar\omega \hat{I} - \hat{H}^0 | \tilde{\mathbf{h}} \right)^{-1} \left(\mathbf{h} | Q \right) \quad (1.24)$$

donde \mathbf{h} es un conjunto completo de operadores adaptados al espín consistente de excitaciones y desexcitaciones simples, $\mathbf{h}_2 = \{q^\dagger, q\}$, y dobles $\mathbf{h}_4 = \{q^\dagger q^\dagger, qq\}$, con respecto al estado de Hartree-Fock $| HF \rangle$ y tomando $| 0 \rangle = | HF \rangle + | DE(1) \rangle + | SE(2) \rangle$ ^{VIII}.

Así, el propagador de polarización de un operador P en la presencia de una perturbación estática Q está dado por ^[92]

$$\begin{aligned} \langle\langle P; Q \rangle\rangle_{\omega=0} &= \begin{pmatrix} \langle 0 | [P, \tilde{q}^\dagger] | 0 \rangle^{(0,2)} \\ \langle 0 | [P, \tilde{q}] | 0 \rangle^{(0,2)} \\ \langle 0 | [P, \tilde{q}^\dagger \tilde{q}^\dagger] | 0 \rangle^{(1)} \\ \langle 0 | [P, \tilde{q} \tilde{q}] | 0 \rangle^{(1)} \end{pmatrix}^T \times \\ &\left[\omega \hbar \begin{pmatrix} S^{(0,2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S^{(0,2)*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} A^{(0,1,2)} & B^{(1,2)*} & \tilde{C}^{(1)} & 0 \\ B^{(1,2)} & A^{(0,1,2)*} & 0 & \tilde{C}^{(1)*} \\ C^{(1)} & 0 & D^{(0)} & 0 \\ 0 & C^{(1)*} & 0 & D^{(0)0} \end{pmatrix} \right]^{-1} \\ &\times \begin{pmatrix} \langle 0 | [q^\dagger, Q] | 0 \rangle^{(0,2)} \\ \langle 0 | [q, Q] | 0 \rangle^{(0,2)} \\ \langle 0 | [q^\dagger q^\dagger, Q] | 0 \rangle^{(0,2)} \\ \langle 0 | [qq, Q] | 0 \rangle^{(0,2)} \end{pmatrix} \quad (1.25) \end{aligned}$$

^{VIII}Esta expansión viene del hecho que uno puede escribir $| 0 \rangle$ como: $| 0 \rangle = | 0^{(0)} \rangle + | 0^{(1)} \rangle + | 0^{(2)} \rangle + \dots$ donde $| 0^{(0)} \rangle \equiv | HF \rangle$ (el estado de referencia de HF), $| 0^{(1)} \rangle \equiv | DE(1) \rangle$ (la excitación doble mono-electrónica con respecto al estado de referencia de HF) y $| 0^{(2)} \rangle \equiv | SE(2) \rangle + | DE(2) \rangle + | TE(2) \rangle + | QE(2) \rangle$ (la excitación simple, doble, triple y cuadruple bielectrónica con respecto al estado de referencia de HF). Para la contribución a la corrección de segundo orden a la función de onda sólo las excitaciones simples son consideradas.

donde los supraíndices denotan el orden al cual cada término individual tiene que evaluarse.

Se puede expresar el hamiltoniano no perturbado como,

$$\hat{H}^0 = F + V \quad (1.26)$$

donde F y V representan la parte de un cuerpo y la parte de dos cuerpos del Hamiltoniano no perturbado, respectivamente. Se puede describir F mediante operadores p-h (partícula-agujero), y V por operadores pp-hh (dos partículas-dos agujeros).

Entonces, las matrices S , A , B , C y D están dadas por

$$S_{aibj}^{(0)} = \langle HF | [q_{ai}, q_{bj}^\dagger] | HF \rangle = \delta_{ab} \delta_{ij} \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} S_{aibj}^{(2)} &= \langle 0^1 | [q_{ai}, q_{bj}^\dagger] | 0^1 \rangle + \langle 0^2 | [q_{ai}, q_{bj}^\dagger] | HF \rangle + \langle HF | [q_{ai}, q_{bj}^\dagger] | 0^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\delta_{ab} \rho_{ij}^{(2)} - \delta_{ij} \rho_{ab}^{(2)}] \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$A_{aibj}^{(0)} = \langle HF | [q_{ai}, [F, q_{bj}^\dagger]] | HF \rangle = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} \quad (1.29)$$

$$A_{aibj}^{(1)} = \langle HF | [q_{ai}, [V, q_{bj}^\dagger]] | HF \rangle = 2(ai | jb) - (ab | ji) \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned} A_{aibj}^{(2)} &= \langle 0^1 | [q_{ai}, [F, q_{bj}^\dagger]] | 0^1 \rangle + \langle 0^1 | [q_{ai}, [V, q_{bj}^\dagger]] | HF \rangle \\ &\quad + \langle HF | [q_{ai}, [V, q_{bj}^\dagger]] | 0^1 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (\epsilon_b - \epsilon_j) (\delta_{ab} \rho_{ij}^{(2)} - \delta_{ij} \rho_{ba}^{(2)}) \right. \\ &\quad \left. - \delta_{ab} \sum_{cdk} (jc | kd) \tilde{\kappa}_{ik}^{cd} - \delta_{ij} \sum_{ckl} (kb | lc) \tilde{\kappa}_{kl}^{ac} \right\} \end{aligned} \quad (1.31)$$

$$B_{aibj}^{(1)} = \langle HF | [q_{ai}, [V, q_{bj}^\dagger]] | HF \rangle = (aj | bi) - 2(ai | bj) \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned} B_{aibj}^{(2)} &= \langle 0^2 | [q_{ai}, [F, q_{bj}^\dagger]] | HF \rangle + \langle HF | [q_{ai}, [F, q_{bj}^\dagger]] | 0^2 \rangle \\ &\quad + \langle 0^1 | [q_{ai}, [F, q_{bj}^\dagger]] | 0^1 \rangle + \langle 0^1 | [q_{ai}, [V, q_{bj}^\dagger]] | HF \rangle \\ &\quad + \langle HF | [q_{ai}, [V, q_{bj}^\dagger]] | 0^1 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{ck} ((aj | kc) \tilde{\kappa}_{ik}^{bc} + (bi | kc) \tilde{\kappa}_{jk}^{ac} + (ac | kj) \tilde{\kappa}_{ki}^{bc} + (bc | ki) \tilde{\kappa}_{kj}^{ac}) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{kl} (ki | lj) \tilde{\kappa}_{kl}^{ab} - \sum_{cd} (ac | bd) \tilde{\kappa}_{ij}^{cd} \right\} \end{aligned} \quad (1.33)$$

$$C_{aibj,ck}^{(1)} = \tilde{C}_{ai,bjck}^{(1)*} = \langle HF | [S_{aibj}^1(I), [V, q_{ck}^\dagger]] | HF \rangle \quad (1.34)$$

$$C_{aibj,ck}^{(1)*} = \tilde{C}_{ai,bjck}^{(1)} = \langle HF | [S_{aibj}^1(I), [V, q_{ck}^\dagger]] | HF \rangle \quad (1.35)$$

$$D_{aibj,ckdl}^{(0)} = D_{iajb,ckdl}^{(0)*} = \langle HF | [S_{aibj}^1(I), [F, S_{ckdl}^1(I)]] | HF \rangle \quad (1.36)$$

donde cada matriz individual tiene que ser evaluada al orden expresado por el supraíndice y para $I = 1, 2$, y $\rho_{pq}^{(2)}$ es la matriz densidad de segundo orden (ver la sección de apéndices 4.5.2). Expresiones explícitas de cada término se encuentran en la Ref. [92] y una corrección a esta implementación se puede consultar en la Ref. [12]. Otra implementación que usa la aproximación de la transformación directa fue dada por Packer y otros [96].

Capítulo 2

La Constante de Acoplamiento de Espín Nuclear Indirecto

Los resultados de los cálculos *ab initio* de la constante de acoplamiento nuclear indirecto, J , dependen críticamente de la precisión en la descripción de la estructura electrónica.

La cantidad de correlación electrónica que se incluye en los cálculos es importante para obtener resultados precisos y por lo tanto representa una parte esencial en orden a extraer una más precisa información de la estructura electrónica de la molécula bajo estudio y los valores de J calculados. Sin embargo, no menos importante es la base de funciones gaussianas utilizadas para expandir los orbitales moleculares (OMs). Como se verá más adelante, el conjunto seleccionado de funciones gaussianas juega un rol bastante importante en la obtención de un buen acuerdo con los acoplamientos medidos debido a que la transmisión de los acoplamientos indirectos, J , ocurre a través de los electrones. En particular, uno puede mencionar el caso de la contribución del mecanismo denominado de contacto de Fermi (FC), que muy amenudo da la contribución más importante y tiene una fuerte dependencia con la estructura electrónica cercana a los núcleos acoplados. De aquí que un análisis teórico de la relación entre la constante J y las características estereoelectrónicas moleculares requiere de un conocimiento preciso de la función de onda en la zona próxima a los núcleos. Este hecho hace que los cálculos *ab initio* de J sean computacionalmente muy caros.

2.1. Optimización de Conjuntos Bases

Un procedimiento inteligente para obtener conjuntos bases de excelente calidad, tan pequeños como sea posible, para la reproducción precisa de J , consiste en la adición de cuatro funciones gaussianas tipo- s con exponentes muy grandes ^[6] (también investigadas por Helgaker y otros ^[43] y Enevoldsen y otros ^[12]) en un conjunto expandido de funciones gaussianas monoeléctricas. Estas cuatro funciones adicionadas se obtienen por medio del procedimiento *even-tempered* visto en la sección 1.3. Así, una vez que se obtienen estas bases relativamente grandes es posible luego recontraerlas por medio de la utilización de sus propios coeficientes de OMs. La eficacia de este procedimiento, sugerido primero por Geertsen y otros ^[97] y Guilleme y San Fabián ^[44] para el cálculo de la constante de acoplamiento J en la molécula de metano se debe al hecho que las funciones estrechas tipo- s son muy importantes, como también lo son las funciones de primera y segunda polarización; luego sólo se requiere aplicar un modesto esquema de contracciones. Tal esquema de contracción fue generalizado por Provasi y otros ^[25] de la siguiente manera: la optimización del esquema de contracción fue hecho para CH₂O basado en las bases descontraídas existentes, aug-cc-pVTZ ^[62, 64, 98, 99] y MSP de Sadlej ^[75], y denominadas luego como aug-cc-pVTZ-J y sad-J, respectivamente. Como coeficientes de contracción se usaron los coeficientes de orbitales moleculares de los cálculos SCF en

- a) CH₂O
- b) CH₄, H₂O and H₂.

Siendo que no se observó ninguna diferencia significativa en todos los acoplamientos de CH₂O cuando se usaron alternativamente a) o b), se incluyen sólo los resultados del caso b). Los resultados del estudio de contracciones de las bases realizados en H₂CX (con X = O, S, NH, CH₂) se presentan en los apéndices 4.2.1 y 4.2.2. La obtención de tales bases (ver sección 4.2), constituye uno de los resultados de esta tesis.

Otro intento reciente en esta línea de trabajo es el hecho por Lantto y Vaara ^[100] dentro de la aproximación MCSCF, que consiste en la adición de cuatro conjuntos de funciones primitivas tipo-*s* para el hidrógeno y ambas funciones primitivas tipo-*s* y *p* para átomos que van desde el carbono al fluor y desde el silicio al cloro, donde los exponentes estrechos fueron obtenidos multiplicando sucesivamente los exponentes más grandes en una capa dada por un factor tres.

2.2. Inestabilidades y Cuasi inestabilidades Triplete

Otro importante aspecto a tener en cuenta cuando se buscan resultados convergidos y confiables en los cálculos de *J*, es el problema de la estabilidad de la función de onda de RHF. La condición para esa estabilidad es que la matriz hessiana (derivada segunda de la energía) debe ser definida positiva. Esta matriz hessiana coincide, salvo por un factor constante, con la matriz del propagador principal al nivel RPA ^[101, 102, 103].

De aquí que se obtiene un autovalor negativo en la matriz del propagador principal cuando una inestabilidad de la función de onda RHF está presente. De la misma forma, un muy pequeño pero positivo autovalor de la matriz del propagador principal surge de una cuasi inestabilidad de la función de onda RHF ^[104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111].

La primera condición imposibilita el cálculo. La segunda condición, por otro lado, conduce a valores artificialmente grandes o pequeños de alguna propiedad de segundo orden dependiente del espín; como ser las contribuciones triplete al acoplamiento indirecto entre espines nucleares, es decir, FC y SD (ver ecs. 1.14 y 1.15).

Es también posible distinguir entre inestabilidades singulete y triplete sobre los operadores adaptados al espín (parámetros de rotación orbital) que genera ese problema ^[102, 103].

Las inestabilidades o cuasi inestabilidades de HF no singulete o triplete ocurren debido a la existencia de un estado triplete con energía más baja o cercana al menor estado singulete (estado fundamental), y usualmente están relacionadas a las estructuras electrónicas π para compuestos no saturados y OM ‘tipo- π ’ en algunos compuestos saturados. Es también valioso mencionar que un factor importante e influyente en un sistema electrónico π , como el que aparece en los compuestos H₂C=X (con X = CH₂, NH, O, S), es la presencia o no del par libre en el sustituyente X ^[112].

Una vez que el problema ha sido establecido, se puede trabajar en su solución, cuando ésta es posible, o más bien digamos eludirlo cuando ésta es la única forma de superarlo. Tres son los posibles caminos que han sido propuestos hasta el presente ^[12, 104, 107, 109, 111, 113]. Uno consiste en remover algo de la correlación electrónica; por ejemplo, considerando la aproximación de Tamm-Dancoff (TDA) ^[114]. La segunda forma es adicionar más correlación en orden a obtener una mejor descripción de los estados excitados como también del estado fundamental, o sea la aproximación de segundo orden del propagador de polarización (SOPPA) o cálculos superiores. La tercera, y más reciente manera, consiste en “modificar” el elemento de la matriz del propagador principal que causa el problema, es decir, la remoción de la integral de intercambio o de Coulomb o ambas simultáneamente de tal elemento.

Por supuesto, las últimas dos opciones son las más convenientes. En particular, cuando se quiere reproducir en forma cuantitativa los valores experimentales en cálculos de *J* la opción de

agregar correlación (la segunda mencionada arriba) es la más conveniente, aunque, algunas veces esto llega a ser muy caro.

Una manera de afrontar el problema de requerimientos computacionales muy costosos para el cálculo de, digamos J , se logra por medio del uso de bases localmente densas (LDBS), que es otro de los desarrollos fruto de esta tesis y que se expone en mayor detalle en la sección 2.3.

Otro logro de esta tesis es la implementación de una nueva forma en que las inestabilidades o cuasi inestabilidades triplete pueden ser eludidas. Este procedimiento está basado en el algoritmo desarrollado por C. A. Gómez y otros ^[115, ?], que consiste en el cálculo de la inversa del propagador principal como una serie de potencias en la siguiente forma:

Sea $P_{ia,jb} = (A \pm B)_{ia,jb}^{-1}$ la matriz del propagador principal para cualquier propiedad tipo singulete o triplete al nivel RPA de aproximación, donde el signo $+$ ($-$) vale para singulete (triplete) y A y B son matrices que dependen de las integrales bielectrónicas. Luego,

$$\begin{aligned} (P)_{ia,jb} &= \left[E^{-1} (I - NE^{-1}) \right]_{ia,jb} = \left[E^{-1} \sum_{i=0}^{\infty} (NE^{-1})^i \right]_{ia,jb} \\ &\approx \left[E^{-1} \sum_{i=0}^n (NE^{-1})^i \right]_{ia,jb} \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde E es la matriz diagonal construida con las diferencias de energía de los OMs y N contiene las integrales bielectrónicas. El elemento de matriz del producto $(NE^{-1})_{ia,jb}$ se expresa como $v_{ia,jb}$. Se sigue de aquí que la serie converge sólo si para todo elemento de matriz se cumple que $|v_{ia,jb}| < 1$. El código computacional para generar P está basado en las sumas parciales

$$S_n = \sum_{i=0}^n X^i \quad (2.2)$$

Siendo X la matriz que surge del producto NE^{-1} ; entonces

$$\begin{aligned} S_1 &= I + X^1 I \\ S_2 &= S_1 + X^2 S_1 \\ S_3 &= S_2 + X^4 S_2 \\ \dots &\dots \dots \\ S_n &= S_{n-1} + X^{2(n-1)} S_{n-1} \\ \dots &\dots \dots \end{aligned} \quad (2.3)$$

Con el objeto de decidir cómo minimizar el efecto de la cuasi inestabilidad triplete es conveniente separar el valor absoluto de $v_{ia,jb}$ en dos partes, que son $\frac{\langle aj|bi \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_i)C}$ y $\frac{\langle ab|ji \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_i)C}$, donde C es diferente de 1 para OMs localizados. Luego, anulando una de estas partes del elemento de matriz de ese propagador triplete, no solo disminuye drásticamente dicho elemento sino también toda la matriz del propagador y por lo tanto las constantes de acoplamiento, de tal forma que, para los ejemplos mencionados en la Ref. [?] ($H_2C = X$ con $X = O, NH$ y CH_2), la mayoría de los valores de J se aproximan al cálculo SOPPA(CCSD). Por supuesto, los acoplamientos que dependen fuertemente del elemento de matriz modificado no son reproducidos muy bien luego de la modificación. Por ejemplo, en los compuestos modelo analizados, el OM π es el que resulta modificado, y la constante de acoplamiento C-X no se reproduce adecuadamente.

2.3. Bases Localmente Densas

El obtener bases relativamente pequeñas pero altamente optimizadas y confiables para lograr resultados precisos en el cálculo de parámetros computacionalmente muy exigentes como J , es un primer paso en la búsqueda de superar algunas dificultades como las inestabilidades y cuasi inestabilidades mencionadas en la sección previa 2.2. A partir de tales bases uno puede adicionar, por ejemplo correlación electrónica sin elevar demasiado el costo computacional. Esto es especialmente cierto para moléculas conteniendo alrededor de 20 o 25 átomos ^[116, 117]. Cálculos *ab initio* que incluyan correlación electrónica, por ejemplo SOPPA o SOPPA(CCSD), para moléculas grandes, digamos con un tamaño de más de 25 átomos, es tal vez una tarea aún imposible en estos días.

Por otro lado es posible también definir una base altamente optimizada sólo para las regiones más críticas de la molécula, por ejemplo, los núcleos acoplados ^[8], y tratar las otras regiones con menor precisión. Este es el rasgo sobresaliente del esquema de bases localmente densas (LDBS), que permite incrementar el tamaño de la moléculas modelo factibles de estudiar de una forma considerable ^[117].

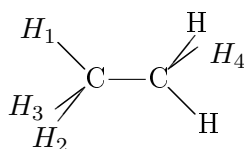


Figura 2.1: Geometría de C_2H_6

A esta altura, es conveniente analizar en más detalle lo que se está exponiendo aquí. Para hacer esto, tomemos por ejemplo el acoplamiento vecinal $^3J_{H-H}$ en C_2H_6 , cuadro 2.1 (ver nota al pie del cuadro 2.1 y también la figura 2.1 para los detalles de la geometría). Se muestran dos tipos muy diferentes de bases, basados respectivamente en aug-cc-pVTZ ^[62, 64], de A a D, y en MPS de Sadlej ^[75], de E a M. D y M son, respectivamente, las bases aug-cc-pVTZ y Sadlej propiamente dichas. Se considera en esta tesis a la base A, propuesta por Enevoldsen y otros ^[12], como la mejor y las bases N y O, de otro modo, sólo una referencia, ya que fue demostrado por Guilleme y San Fabián ^[44] que la parte hidrogénica de estas bases subestima los acoplamientos. Un resultado importante surge de estas últimas dos bases y es: la ausencia de cambios para todas las contribuciones cuando se remueven las funciones estrechas tipo- s del carbono.

El análisis del cuadro 2.1 muestra que, por lejos, la contribución más importante, que es la contribución FC, no cambia significativamente (menos del 1%) cuando se incluyen las funciones tipo- s estrechas, en el sitio de los hidrógenos acoplados y se hacen cambios drásticos en la base del carbono (ver nota al pie en el cuadro 2.1).

Además, la variación de los términos OD es despreciable al cambiar la base. El término SD muestra cambios de alrededor de un orden de magnitud más pequeños que los correspondientes al FC. Finalmente, los cambios más grandes del término OP, cuando se usan diferentes tipos de bases, es decir, bases A y E, es alrededor de un 2,5% y corresponde a la inclusión de funciones tipo- d en la base A. Además, el término OP tiene un valor muy pequeño aunque de signo contrario al término OD; así su contribución neta al acoplamiento total es despreciable.

Cuadro 2.1: Estudio de bases^a y correlación para ${}^3J_{1H-1H}$ (en Hz) en C_2H_6 ^b, donde ${}^3J_{1H-1H}$ fue calculado como $({}^3J_{1H_1-1H_4} + {}^3J_{1H_2-1H_4} + {}^3J_{1H_3-1H_4})/3$ (ver figura 2.1).

Método	Base	#	${}^3J_{1H-1H}^{OD}$	${}^3J_{1H-1H}^{OP}$	${}^3J_{1H-1H}^{SD}$	${}^3J_{1H-1H}^{FC}$	${}^3J_{1H-1H}$
SCF	A	254	-1.64	1.60	0.07	10.58	10.61
	B	222	-1.64	1.40	0.08	10.58	10.42
	C	210	-1.64	1.40	0.08	10.58	10.42
	D	190	-1.64	1.30	0.07	10.61	10.34
	E	228	-1.64	1.57	0.07	10.59	10.59
	F	200	-1.64	1.57	0.07	10.59	10.59
	G	182	-1.64	1.57	0.07	10.59	10.59
	H	172	-1.64	1.56	0.07	10.59	10.58
	I	200	-1.64	1.25	0.07	10.55	10.24
	J	180	-1.64	1.23	0.07	10.55	10.22
	K	144	-1.64	1.22	0.07	10.56	10.21
	L	156	-1.64	1.23	0.07	8.69	8.35
	M	102	-1.62	1.16	0.06	8.48	8.09
	N	162	-1.64	1.56	0.08	10.59	10.58
	O	162	-1.64	1.56	0.08	10.59	10.58
SOPPA	A	254	-1.65	1.61	0.06	7.89	7.91
	B	222	-1.64	1.41	0.06	7.91	7.73
	D	190	-1.64	1.29	0.06	8.01	7.72
	G	182	-1.64	1.56	0.05	7.95	7.93
	H	172	-1.64	1.55	0.05	7.95	7.92
	J	180	-1.63	1.22	0.06	8.02	7.66
	K	144	-1.63	1.20	0.05	8.02	7.65
N	162	-1.64	1.56	0.06	7.94	7.91	
EXP.							8.02 ^c

^a Por referencias ver texto de la sección 2.3

- A : C [15s6p3d1f|15s6p3d1f] : aug-cc-pVTZ descontraida, difusa 2 (función polarización) removida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas;
 H [10s3p1d|10s3p1d] : aug-cc-pVTZ descontraida, difusa 2 (función polarización) removida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- B : C [11s6p3d1f|5s4p3d1f] : aug-cc-pVTZ, difusa 2 (función polarización) removida;
 H [10s3p1d|10s3p1d] : aug-cc-pVTZ descontraida, difusa 2 (función polarización) removida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- C : C [11s6p3d1f|5s4p3d1f] : aug-cc-pVTZ, difusa 2 (función polarización) removida;
 H [6s3p1d|4s3p1d] : aug-cc-pVTZ, difusa 2 (función polarización) removida;
 H (coupled) [10s3p1d|10s3p1d] : aug-cc-pVTZ descontraida, difusa 2 (función polarización) removida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- D : C [10s5p2d|4s3p2d] : aug-cc-pVDZ;
 H [10s3p1d|10s3p1d] : aug-cc-pVTZ, descontraida, difusa 2 (función polarización) removida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- E : C [10s6p4d|10s6p4d] : base MSP descontraida;
 H [10s4p|10s4p] : base MSP descontraida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- F : C [10s6p3d|10s6p3d] : base MSP descontraida, la función tipo-d más difusa removida;
 H [10s3p|10s3p] : base MSP descontraida, la función tipo-p más difusa removida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- G : C [10s6p3d|10s6p3d] : base MSP descontraida, la función tipo-d más difusa removida;
 H [10s2p|10s2p] : base MSP descontraida, las dos funciones tipo-p más difusa removidas, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- H : C [10s6p2d|10s6p2d] : base MSP descontraida, las dos funciones tipo-d más difusa removidas;
 H [10s2p|10s2p] : base MSP descontraida, las dos funciones tipo-p más difusa removidas, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- I : C [10s6p4d|5s3p4d] : base MSP, funciones tipo-d descontraidas;
 H [10s4p|10s4p] : base MSP descontraida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- J : C [10s6p4d|5s3p2d] : base MSP;
 H [10s4p|10s4p] : base MSP descontraida, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- K : C [10s6p4d|5s3p2d] : base MSP;
 H [10s2p|10s2p] : base MSP descontraida, las dos funciones tipo-p más difusa removidas, 4 funciones estrechas tipo-s adicionadas
- L : C [10s6p4d|5s3p2d] : base MSP;
 H [6s4p|6s4p] : base MSP descontraida
- M : C [10s6p4d|5s3p2d] : base MSP;
 H [6s4p|3s2p] : base MSP
- N : C [15s7p4d|10s5p4d] : Ref. [34];
 H [9s2p|6s2p] : Ref. [34]
- O : C [11s7p4d|10s5p4d] : Ref. [34], 4 funciones estrechas tipo-s removidas;
 H [9s2p|6s2p] : Ref. [34]

^b $R_{CC} = 1.536 \text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.091 \text{ \AA}$, $\angle_{HCH} = 108.00^\circ$, $\angle_{HCC} = 110.905^\circ$ [118]

^c Ref. [9]

Se observa entonces que el usar el esquema LDBS permite reducir el tamaño de las bases para calcular la constante de acoplamiento nuclear indirecto en compuestos de tamaño pequeño, aunque esto se puede extender naturalmente a compuestos de mayor tamaño.

En el cuadro 2.2 se considera otro ejemplo de aplicación del esquema de LDBS para el compuesto 1,1,2-trifluoretileno (para detalles de la geometría ver nota al pie del cuadro 2.2 y también la figura 2.2).

Se considera a la base A ^[25], que consiste en la base mejorada aug-cc-pVTZ-J en todos los átomos, como la mejor y los cambios son referidos a ella. Las bases B y C, por otro lado, son combinaciones de diferentes bases que incluyen siempre la base aug-cc-pVTZ-J en los átomos acoplados (para más detalles ver la nota al pie en el cuadro 2.2).

El acoplamiento F-F para esta molécula particular muestra tres patrones diferentes de contribuciones: para el acoplamiento *cis*-³ J_{F-F} , la contribución más importante es la SD, mientras que OP da la mayor contribución para el acoplamiento *trans*-³ J_{F-F} y FC lo hace para el acoplamiento geminal ² J_{F-F} . Para los dos acoplamientos vecinales, es decir *cis*-³ J_{F-F} y *trans*-³ J_{F-F} , los cambios en el acoplamiento indirecto total son menores que 0.5 Hz lo que significa que no tiene gran relevancia la base empleada en los átomos intermedios para obtener resultados precisos.

Cuadro 2.2: Cálculos SOPPA de ² J_{F-F} y ³ J_{F-F} en 1,1,2-trifluoretileno (ver figura 2.2), usando LDBS.

Acoplamiento	Base	J^{OD}	J^{OP}	J^{SD}	J^{FC}	J	Exp. ^a
<i>cis</i> - ³ J_{F-F}	A	-0.28	5.60	30.92	2.31	38.55	33.0
	B	-0.28	5.68	31.17	2.41	38.98	
	C	-0.28	5.31	30.86	2.22	38.11	
<i>trans</i> - ³ J_{F-F}	A	-1.81	-128.12	18.78	-8.31	-119.46	118.0
	B	-1.81	-128.87	18.76	-7.85	-119.77	
	C	-1.81	-128.54	18.70	-8.10	-119.76	
² J_{F-F}	A	-1.12	-17.59	26.61	52.30	60.21	82.0
	B	-1.12	-15.66	26.53	52.95	62.71	
	C	-1.12	-16.38	26.88	52.81	62.18	

^a Ref. [119]

A : Para todos los átomos : aug-cc-pVTZ-J [25].

B : C₁, C₂ y H : cc-pVTZ
F₁, F₂ y F₃ : aug-cc-pVTZ-J [25].

C : H : cc-pVDZ
C₂: cc-pVTZ
C₁, F₁, F₂ y F₃ : aug-cc-pVTZ-J [25].

^b Geometría Optimizada [38] : R_{C₁C₂} = 1.0745 Å, R_{C₁F₁} = 1.3259 Å,
R_{C₁F₃} = 1.3167 Å, R_{C₂F₂} = 1.3381 Å, R_{C₂H} = 1.3115 Å,
∠_{F₁C₁C₂} = 122,696 °, ∠_{F₃C₁C₂} = 125,166 °,
∠_{F₂C₂C₁} = 122,560 °, ∠_{HC₂C₁} = 120,607 °

Resulta evidente que el cambio más grande se observa para la contribución OP al acoplamiento geminal total ² J_{F-F} con la base B y es cercano a 2.5 Hz. Esta diferencia se compensa parcialmente en el acoplamiento total, por la disminución de alrededor de 1 Hz en el término FC. Por supuesto, este acoplamiento geminal se aparta del valor experimental de una manera considerable, ~ 24 %, aunque los efectos rovibracionales no están considerados en estos cálculos.

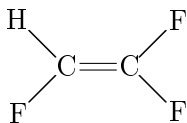


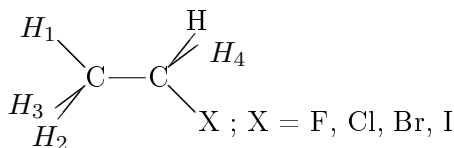
Figura 2.2: Geometría del 1,1,2-trifluoretileno

Estos análisis muestran que se requiere algún cuidado al configurar un esquema apropiado para usar LDBS. Así, para lograr resultados más precisos del acoplamiento ${}^2J_{X-Y}$ se requiere de una buena base en el átomo intermedio.

Las bases optimizadas designadas como ‘aug-cc-pVTZ-J’ y ‘sad-J’ basadas respectivamente en las bases “aug-cc-pVTZ” y MSP Sadlej, están dadas explícitamente en el apéndice 4.2.

2.4. Efectos de Correlación Electrónica

La descripción de la correlación electrónica por medio de métodos post HF para reproducir resultados precisos de J es muy bien conocida y a veces su inclusión es imprescindible para obtener valores confiables ^[13, 25], como se vio en la sección 2.2 para sistemas como el $H_2C=X$. En la literatura se encuentran resultados con un buen acuerdo con los valores experimentales para acoplamientos a uno y dos enlaces a nivel SOPPA ^[12, 120, 121]. Como se mencionó antes, otro tema no menos importante para lograr resultados precisos, es la base. En esta materia es muy importante lograr una buena descripción de los orbitales atómicos aunque el tamaño de esa base juegue en contra del aumento del nivel de aproximación debido a la necesidad de requerimientos computacionales mayores. Tal inconveniente se puede resolver para propiedades como J aplicando las bases diseñadas específicamente para ese parámetro específico y mostradas en el apéndice 4.2.

Figura 2.3: Geometría del modelo molecular C_2H_5X

Cuadro 2.3: Efectos de bases^a y correlación en ${}^3J_{1H-1H}$ para C_2H_5F ^b, donde ${}^3J_{1H-1H}$ fue calculado como $({}^3J_{1H_1-1H_4} + {}^3J_{1H_2-1H_4} + {}^3J_{1H_3-1H_4})/3$. Todos los valores de J están en Hz.

Método	Base	#	${}^3J_{1H-1H}^{OD}$	${}^3J_{1H-1H}^{OP}$	${}^3J_{1H-1H}^{SD}$	${}^3J_{1H-1H}^{FC}$	${}^3J_{1H-1H}$
SCF	D	189	-1.48	1.15	0.09	9.52	9.28
	J	182	-1.48	1.09	0.08	9.46	9.16
SOPPA	D	189	-1.48	1.15	0.07	7.20	6.93
	J	182	-1.47	1.08	0.07	7.20	6.88
EXP.							7.00 ^c

^a Por referencias ver sección 2.3. Por detalles de las bases del carbono e hidrógeno ver la nota al pie del cuadro 2.1.

D : F [10s5p2d|4s3p2d] : aug-cc-pVDZ

J : F [10s6p4d|5s3p2d] : base MSP

^b $R_{CC} = 1.512 \text{ \AA}$, $R_{C_2F} = 1.387 \text{ \AA}$, $\angle_{FC_2C_1} = 109.567^\circ$, $R_{C_1H_1/2/3} = 1.093 \text{ \AA}$, $\angle_{H_1C_1C_2} = 109.717^\circ$, $\angle_{H_2/3C_1C_2} = 110.267^\circ$, $\angle_{H_1C_1H_2/3} = 108.833^\circ$, $\angle_{H_2C_1H_3} = 108.889^\circ$, $R_{C_2H_4/5} = 1.094 \text{ \AA}$, $\angle_{H_4/5C_2C_1} = 112.233^\circ$, $\angle_{H_4/5C_2F} = 106.817^\circ$, $\angle_{H_4C_2H_5} = 108.891^\circ$ [122]

^c Ref. [9]

Cuadro 2.4: Efectos de bases^a y correlación en ${}^3J_{1H-1H}$ para C_2H_5Cl ^b, donde ${}^3J_{1H-1H}$ fue calculado como $({}^3J_{1H_1-1H_4} + {}^3J_{1H_2-1H_4} + {}^3J_{1H_3-1H_4})/3$. Todos los valores de J están en Hz.

Método	Base	#	${}^3J_{1H-1H}^{OD}$	${}^3J_{1H-1H}^{OP}$	${}^3J_{1H-1H}^{SD}$	${}^3J_{1H-1H}^{FC}$	${}^3J_{1H-1H}$
SCF	D	193	-1.34	1.17	0.09	9.95	9.86
	J	190	-1.34	1.09	0.09	9.91	9.75
SOPPA	D	193	-1.33	1.16	0.07	7.39	7.29
	J	190	-1.33	1.08	0.07	7.41	7.23
EXP.							7.26 ^c

^a Por referencias ver sección 2.3. Por detalles de las bases del carbono e hidrógeno ver la nota al pie del cuadro 2.1.

D : Cl [13s9p2d|5s4p2d] : aug-cc-pVDZ

J : Cl [14s10p4d|7s5p2d] : base MSP

^b $R_{CC} = 1.520 \text{ \AA}$, $R_{C_2Cl} = 1.789 \text{ \AA}$, $\angle_{ClC_2C_1} = 111.000^\circ$, $R_{C_1H_1/2/3} = 1.092 \text{ \AA}$, $\angle_{H_1C_1C_2} = 109.267^\circ$, $\angle_{H_2/3C_1C_2} = 110.433^\circ$, $\angle_{H_1C_1H_2/3} = 109.217^\circ$, $\angle_{H_2C_1H_3} = 108.247^\circ$, $R_{C_2H_4/5} = 1.089 \text{ \AA}$, $\angle_{H_4/5C_2C_1} = 111.600^\circ$, $\angle_{H_4/5C_2Cl} = 106.550^\circ$, $\angle_{H_4C_2H_5} = 109.291^\circ$ [123]

^c Ref. [9]

Cuadro 2.5: Efectos de bases^a y correlación en ${}^3J_{1H-1H}$ para C_2H_5Br ^b, donde ${}^3J_{1H-1H}$ fue calculado como $({}^3J_{1H_1-1H_4} + {}^3J_{1H_2-1H_4} + {}^3J_{1H_3-1H_4})/3$. Todos los valores de J están en Hz.

Método	Base	#	${}^3J_{1H-1H}^{OD}$	${}^3J_{1H-1H}^{OP}$	${}^3J_{1H-1H}^{SD}$	${}^3J_{1H-1H}^{FC}$	${}^3J_{1H-1H}$
SCF	D	209	-1.04	1.02	0.09	10.21	10.28
	J	222	-1.03	0.75	0.09	10.19	10.00
SOPPA	D	209	-1.03	1.01	0.07	7.53	7.58
	J	222	-1.02	0.74	0.07	7.53	7.32
EXP.							7.35 ^c

^a Por referencias ver sección 2.3. Por detalles de las bases del carbono e hidrógeno ver la nota al pie del cuadro 2.1.

D : Br [17s14p8d1f|6s5p3d1f] : aug-cc-pVDZ Ref. [98]

J : Br [15s12p9d4f|9s7p4d2f] : base MSP

^b $R_{CC} = 1.519 \text{ \AA}$, $R_{C_2Br} = 1.950 \text{ \AA}$, $\angle_{BrC_2C_1} = 111.050^\circ$, $R_{C_1H_1/2/3} = 1.092 \text{ \AA}$, $\angle_{H_1C_1C_2} = 108.833^\circ$, $\angle_{H_2/3C_1C_2} = 110.617^\circ$, $\angle_{H_1C_1H_2/3} = 109.267^\circ$, $\angle_{H_2C_1H_3} = 108.217^\circ$, $R_{C_2H_4/5} = 1.087 \text{ \AA}$, $\angle_{H_4/5C_2C_1} = 112.333^\circ$, $\angle_{H_4/5C_2Br} = 105.417^\circ$, $\angle_{H_4C_2H_5} = 109.848^\circ$ [124]

^c Ref. [9]

 Cuadro 2.6: Efectos de bases^a y correlación en ${}^3J_{1H-1H}$ para C_2H_5I ^b, donde ${}^3J_{1H-1H}$ fue calculado como $({}^3J_{1H_1-1H_4} + {}^3J_{1H_2-1H_4} + {}^3J_{1H_3-1H_4})/3$. Todos los valores de J están en Hz.

Método	Base	#	${}^3J_{1H-1H}^{OD}$	${}^3J_{1H-1H}^{OP}$	${}^3J_{1H-1H}^{SD}$	${}^3J_{1H-1H}^{FC}$	${}^3J_{1H-1H}$
SCF	D	218	-0.84	1.00	0.09	10.44	10.70
	J	240	-0.83	0.68	0.09	10.65	10.59
SOPPA	D	218	-0.83	1.01	0.06	7.62	7.86
	J	240	-0.82	0.67	—	7.73	7.59 ^c
EXP.							7.47 ^d

^a Por referencias ver sección 2.3. Por detalles de las bases del carbono e hidrógeno ver la nota al pie del cuadro 2.1.

D : I [34s14p9d1f|7s6p4d1f] : aug-cc-pVDZ Ref. [98]

J : I [19s15p12d4f|11s9p6d2f] : base MSP

^b $R_{CC} = 1.521 \text{ \AA}$, $R_{C_2I} = 2.151 \text{ \AA}$, $\angle_{IC_2C_1} = 111.617^\circ$, $R_{C_1H_1/2/3} = 1.093 \text{ \AA}$, $\angle_{H_1C_1C_2} = 108.600^\circ$, $\angle_{H_2/3C_1C_2} = 110.800^\circ$, $\angle_{H_1C_1H_2/3} = 109.317^\circ$, $\angle_{H_2C_1H_3} = 107.985^\circ$, $R_{C_2H_4/5} = 1.086 \text{ \AA}$, $\angle_{H_4/5C_2C_1} = 112.567^\circ$, $\angle_{H_4/5C_2I} = 104.833^\circ$, $\angle_{H_4C_2H_5} = 109.879^\circ$ [125]

^c sin la contribución SD

^d Ref. [9]

Se puede dar un paso más en esta investigación si se analiza, para cada una de las dos bases modelo, el efecto de la correlación electrónica, considerando los niveles RPA y SOPPA sobre el acoplamiento vecinal hidrógeno-hidrógeno del compuesto modelo H_3C-CH_2X con $X = F, Cl, Br, I$ (por detalles de la geometría ver nota al pie en los cuadros 2.3 - 2.6 y también figura 2.3).

Se sabe que las contribuciones FC y SD dependen de la descripción adecuada de la correlación electrónica. En esta investigación se reconfirma este hecho, siendo las contribuciones de esos términos las más afectadas cuando el nivel de correlación se mejora, de RPA a SOPPA.

Además, sus porcentajes de variación son casi los mismos, es decir, menos de 30 % para ambos, aunque el término SD es, en valor absoluto, alrededor de dos órdenes de magnitud más pequeño que el FC.

Para la correlación electrónica los términos del mecanismo orbital, OP y OD, son despreciables: aproximadamente 1 %. El insignificante efecto de la correlación electrónica en el OD es también conocido [12, 126, 127, 128]. Sin embargo, se sabe que el término OP depende del tipo de acoplamiento considerado y en general también depende de la molécula bajo estudio [12, 120].

Por otro lado, en los cuadros 2.3 - 2.6 se muestra que los efectos de la correlación electrónica sobre la constante de acoplamiento vecinal en H_3CCH_2X (con $X = , F, Cl, Br, I$) son básicamente independientes del sustituyente.

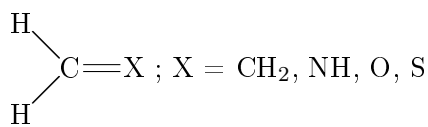


Figura 2.4: Geometría del compuesto modelo H_2CX (con $X = CH_2, NH, O$ y S).

Otro ejemplo de los efectos de la inclusión de correlación en el cálculo del término OP se da en el compuesto modelo correspondiente a la figura 2.4 para $^1J(C-H)$ con un cambio de 0.3 Hz. Para $^1J(C-X)$ con $X = CH_2, NH, O$, su valor cambia 0.5 Hz aproximadamente y 1.5 Hz para $X = S$ (por más detalles ver Ref. [25]).

2.5. Efectos de Sustituyentes

Una precisión mayor en el cálculo de propiedades moleculares, como J o equivalentemente la constante de acoplamiento reducida K , permite alcanzar conclusiones más finas. En este sentido la disponibilidad de bases pequeñas pero de alta calidad juega un rol muy importante en ese tema como se mencionó previamente. La relación entre J y K viene dada por ¹

$$K_{MN} = \frac{J_{MN}}{\hbar} \frac{2\pi}{\gamma_M \gamma_N} \quad (2.4)$$

donde, γ_M es la razón giromagnética del núcleo M (ver apéndice 4.1). Por lo tanto, debido a que K no depende de la razón giromagnética esto permite comparar el mismo acoplamiento para diferentes pares de núcleos.

En el cuadro 2.7, se muestran cálculos SOPPA(CCSD) del acoplamiento reducido a un enlace en metanimina, (Z)/(E)-etanimina, metanaloxima and (Z)/(E)-etanaloxima [116] (por detalles de la conformación ver figura 2.5). De nuevo, la mayor contribución a todos los acoplamientos es FC, que en todos los casos excepto en $^1K_{C-N}$, es por lejos la más grande. El acoplamiento total

¹Por brevedad se denomina a la relación $[10^{19} T^3 J^{-1}]$ =[unidades-K]

${}^1K_{C-N}$ tiene una gran contribución OP, en valor absoluto, comparable al término FC pero con signo diferente. Sin embargo, OP cambia muy poco de un compuesto a otro: sólo ~ 0.3 Hz para todos excepto en metanimina donde la variación es cercana a 1.0 Hz con respecto a los otros.

Por otro lado, sólo el término FC es sensible al sustituyente en la posición X o Y (ver Fig. 2.5). Su variación al pasar de la conformación (Z) a la (E) es de alrededor de 4.5 Hz. La contribución SD cambia en un factor de ~ 2 cuando el hidrógeno situado en la posición Z es reemplazado por OH (ver Fig. 2.5), lo que significa que el sustituyente OH en la posición Z modifica fuertemente el término SD. Este efecto es menos importante para la conformación (Z) que para la (E).

Comparando el acoplamiento ${}^1K_{C-N}$ en metanimina con respecto al mismo acoplamiento en metanaloxima la diferencia observada es bastante grande: 4.95 unidades-K, de las cuales 3.61 unidades-K se deben al término SD.

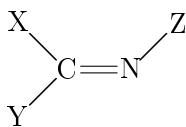


Figura 2.5: Geometría de las moléculas sustituidas, donde Z = H para metan- y etan-imina y Z = O-H, H apuntando lejos del sustituyente Y, para metanal- y etanal-oxima. X = H y Y = CH₃ para (Z)-etanimina y (Z)-etanaloxima, mientras que X = CH₃ e Y = H para el correspondiente isómero *trans* o (E) (ver cuadro 2.7).

Para la conformación (E), tanto ${}^1K_{N-C}$ como ${}^1K_{N-H_Z}$ son los más grandes, y las diferencias $\Delta^1K_{N-C} = 4.23$ unidades-K para (Z)/(E)-etanimas y 6.35 unidades-K para (Z)/(E)etanaloximas, y también $\Delta^1K_{N-H_Z} = 1.46$ unidades-K para (Z)/(E)etanimina, que parecen estar relacionadas a un efecto puramente electrónico y podrían ser relacionados en parte con un efecto electro-donador del CH₃ apareado con el PL. Hay también una buena reproducción de las tendencias experimentales para ${}^1K_{N-C}$ en etanaloxima: $\Delta^1K_{C-N_{X/Y}}^{Teor/Exp} = 6.35/5.55$ unidades-K.

Es sabido que el PL contribuye positivamente al acoplamiento ${}^1K_{C-C_Y}$ y negativamente al acoplamiento ${}^1K_{C-C_X}$ (ver patrón A.3 en Ref. [112]). Este hecho genera diferencias de $\Delta^1K_{C-C_{X/Y}}^{Teor} = 11.70$ unidades-K para etaniminas y 11.29 unidades-K para etanaloximas. Sin embargo, el efecto de intercambio de sustituyente Z, sobre este acoplamiento, es decir, H por OH, produce una diferencia mayor que 5.00 unidades-K para ambos: etaniminas y etanaloximas. Esto significa que el sustituyente -OH generaría un efecto adicional electrónico o estereoespecífico que no depende del enlace C-C en cualquier conformación *cis* o *trans* con respecto al PL. Sin embargo, Gil y Philipsborn [112] sugieren que para la conformación *cis* el efecto debería ser (+), y (-) para la conformación *trans*.

Considerando ahora el acoplamiento ${}^1K_{C-H}$, $\Delta^1K_{C-H_{X/Y}}^{Teor(Exp)} = 3.90$ (3.00) unidades-K para CH₂NH, mientras que para las etaniminas es $\Delta^1K_{C-H_{X/Y}}^{Teor} = 3.30$ unidades-K. Así, el efecto tipo Perlín electrónico, o el efecto de PL, en el acoplamiento C-H a un enlace es mayor para CH₂NH. Además, este efecto Perlín es más grande para el acoplamiento C-C donde la diferencia es $\Delta^1K_{C-C_{X/Y}}^{Th} = 11.70$ unidades-K.

Para ${}^1K_{C-H_{X/Y}}$ se observa, por otro lado, una disminución en su valor proporcional a $\Delta\Theta$ ($\Theta = \angle(NCH_{X/Y})$) [129]. Esto ocurre cuando el otro hidrógeno, es decir, $H_{Y/X}$ es reemplazado por el grupo CH₃, y esto es más pronunciado para Z = H que para Z = OH.

Además, ${}^1K_{C-H_X}$ crece 2.02 unidades-K de la metanimina a la metanaloxima, y 2.77 unidades-K de (Z)-etanimina a (Z)-etanaloxima. Se observa el mismo patrón, pero con valores aumentados, para ${}^1K_{C-H_Y}$ en sus (E)-contrapartes. Así, este acoplamiento crece 2.82 unidades-K desde la metanimina a la metanaloxime y 3.49 unidades-K de (E)-etanimina a (E)-etanaloxime. Estos números surgen porque ${}^1K_{C-H}$ llega a ser mucho mayor cuando el substituyente -OH está en la

posición *cis* con respecto al enlace acoplado. La variación es $\sim (+) 5\%$ en todos los casos. Pero el ángulo $\angle(XNC)$ o $\angle(YNC)$ es más pequeño, lo que debería reducir el valor de ${}^1K_{C-H_{X/Y}}$ como demostraron Contreras y Peralta [129].

Cuadro 2.7: Acoplamiento reducido K a un enlace en metanimina^a, (Z)/(E)-etanimina, metanaloxima y (Z)/(E)-etanaloxima (ver figura 2.5), en unidades de $[10^{19} \text{ T}^3 \text{ J}^{-1}]$ calculadas al nivel SOPPA(CCSD).

Coupling	Molecule	OD	OP	SD	FC	Total	Exp.
${}^1K_{13C-15N}$	methanimine	0.04	-28.07	4.59	30.75	7.30	
	(Z)-ethanimine	0.11	-26.70	4.49	28.51	6.41	
	(E)-ethanimine	0.11	-27.03	4.40	33.16	10.65	
	methanaloxime	0.14	-26.71	8.20	30.62	12.25	± 9.66
	(Z)-ethanaloxime	0.21	-26.68	7.69	27.88	9.10	± 7.51
	(E)-ethanaloxime	0.21	-26.83	8.53	33.54	15.45	± 13.06
${}^1K_{13C-13C_X}$	(E)-ethanimine	0.22	-1.64	0.97	63.51	63.06	
	(E)-ethanaloxime	0.24	-0.81	1.05	67.73	68.21	63.73
${}^1K_{13C-13C_Y}$	(Z)-ethanimine	0.22	-1.56	0.98	51.72	51.36	
	(Z)-ethanaloxime	0.26	-1.43	0.92	57.18	56.92	53.31
${}^1K_{15N-1H_Z}$	methanimine	0.11	0.43	-0.14	40.15	40.55	
	(Z)-ethanimine	0.15	0.72	-0.13	39.45	40.19	
	(E)-ethanimine	0.14	0.71	-0.11	40.92	41.65	
${}^1K_{13C-1H_X}$	methanimine	0.16	-0.12	0.04	56.80	56.89	57.2
	(Z)-ethanimine	0.25	-0.19	0.03	55.08	55.17	
	methanaloxime	0.20	-0.01	-0.01	58.72	58.90	
	(Z)-ethanaloxime	0.28	-0.09	-0.02	57.77	57.94	58 $\pm 1^c$
${}^1K_{13C-1H_Y}$	methanimine	0.16	-0.09	0.05	52.86	52.99	54.2
	(E)-ethanimine	0.25	-0.18	0.04	51.66	51.77	
	methanaloxime	0.22	-0.04	0.03	55.60	55.81	
	(E)-ethanaloxime	0.30	-0.12	0.01	55.07	55.26	53 $\pm 1^c$

^a Ref. [25]; ^b Ref. [130] in H₂O; signo indeterminado.

^c Ref. [131]; ^d Ref. [132]; ^e Ref. [133].

El efecto Perlin se reduce debido a los sustituyentes OH y CH₃. El sustituyente OH produce un incremento de las constantes de acoplamiento ${}^1K_{C-H}$ aunque esto es más pronunciado para los enlaces CH antiperiplanares al par libre del nitrógeno. El principal mecanismo electrónico subyacente en estos cambios se debe al efecto mesomérico +M del grupo OH.

2.6. Conclusiones y Perspectivas

Primero se investigó la constante de acoplamiento vecinal H-H en C₂H₆ (cuadro 2.1). Las cuatro contribuciones a estos acoplamientos, es decir, los términos FC, SD, OP y OD, se calcularon tanto al nivel RPA como también al nivel SOPPA. Se usaron grandes bases descontraidas. Ellas fueron construidas a partir de la base de correlación consistente aug-cc-pVTZ de Dunning y co-autores [64, 134] y de la base polarizada de tamaño medio (MSP) de Sadlej [66, 67, 68, 75]. Todas fueron aumentadas con cuatro funciones tipo-*s* muy estrechas. Además se estudió la posibilidad de usar el esquema de bases locales densas (LDBS), donde se usan bases muy optimizadas sólo en los átomos de interés y bases más pequeñas en los otros átomos, para el cálculo del acoplamiento

J.

Se confirmó nuevamente que el término FC da la contribución mayor y dominante a la constante de acoplamiento vecinal en esa molécula. Este es también el caso para la mayoría de las constantes de acoplamiento a un enlace donde participa el hidrógeno y no el Fluor. El SD es menor que 0.1 Hz y por lo tanto despreciable. También, la suma de los dos términos de momento angular es pequeña; da sólo 0.2 Hz como máximo.

Considerando la base, uno puede ver que las funciones estrechas tipo-*s* son imprescindibles en el sitio de los átomos para los que las constantes de acoplamiento son calculadas. Además, usando bases descontraidas de calidad cc-pVDZ solamente en los otros átomos, es decir usando LDBS, la constante de acoplamiento cambia alrededor de 0.3 Hz. Este efecto de base se debe casi completamente al término OP y es independiente de la correlación electrónica. En el caso estudiado, uno puede por lo tanto, estimar el resultado SOPPA que se obtendría con la base más grande a partir de ambos, cálculos SOPPA con LDBS y RPA con la base más grande. En general, uno puede concluir que los resultados para bases grandes pueden ser reproducidos bastante bien usando un LDBS correctamente diseñado. Esto permite la reducción del tamaño de la base en los casos donde las constantes de acoplamiento se calculan solo entre algunos pares de núcleos, un hecho que es importante para los cálculos *ab initio* de *J* en moléculas de tamaño medio o grande.

Segundo, en el cuadro 2.2 se presenta un análisis teórico de las cuatro contribuciones al nivel SOPPA para la constante de acoplamiento indirecto *J* en 1,1,2-trifluoretileno. Se observa un patrón complejo. Para el acoplamiento vecinal *cis*- $^3J_{F-F}$ en valor absoluto, se tiene $SD > OP > FC > OD$; $OP > SD > FC > OD$ para el acoplamiento vecinal *trans*- $^3J_{F-F}$ y finalmente, para el acoplamiento geminal $^2J_{F-F}$, se tiene $FC > SD > OP > OD$.

Se puede ver que la dependencia más sensible con la base se produce para el acoplamiento geminal $^2J_{F-F}$, ~ 2.5 Hz entre las bases A (considerada aquí la mejor) y la B. Esta variación principalmente proviene del término OP. Sin embargo, adicionando una buena base al carbono ligado a los átomos de fluor acoplados la discrepancia se reduce a 0.84 Hz. De aquí se concluye que para reproducir el acoplamiento geminal uno necesita incluir el ‘átomo del vértice’ en la lista de los sitios considerados con la base más grande, en orden a obtener un esquema LDBS apropiadamente diseñado.

Se sabe que el método SOPPA describe la mayor parte del efecto de correlación electrónica [12] en los acoplamientos entre espines nucleares. Para el acoplamiento vecinal H-H en C_2H_6 se observa que la correlación electrónica tratada al nivel SOPPA cambia el término FC en 2.6 Hz (o 25 %). El término SD cambia también en un 25 %, mientras que los otros dos términos no son afectados por la correlación electrónica. La comparación con los experimentos [9] muestra un muy buen acuerdo entre los resultados SOPPA 7.91 Hz / 7.92 Hz obtenidos con la base A / H, siendo el valor experimental de 8.02 Hz. El acuerdo entre el valor medido de 7.00 Hz para el acoplamiento H-H-vecinal en C_2H_5F y el resultado SOPPA de 7.12 Hz (calculado con la base H) es también muy bueno. Sin embargo, en este último caso la teoría predice una constante de acoplamiento mayor, contrariamente a lo que fue hallado para C_2H_6 . En el caso del C_2H_5Cl la diferencia es un poco más grande entre el valor experimental de 7.26 Hz y el resultado SOPPA de 7.45 Hz estimado para la base A a partir del resultado obtenido con la base H. La discrepancia llega a ser más grande para las otras dos moléculas donde 7.67 Hz fue estimado para la base H versus el medido de 7.35 Hz (C_2H_5Br) y el estimado de 7.97 Hz (base H) versus el experimental de 7.47 Hz (C_2H_5I). Sin embargo, el error en el estimado para la base A en C_2H_5Br y C_2H_5I es de 0.1 Hz. Además de la correlación electrónica remanente no incluida en el SOPPA y el error residual de la base, que se espera sea más bien pequeño, hay otras dos contribuciones que probablemente den cuenta de las diferencias. Todos los resultados teóricos, expuestos en esta parte de la tesis, fueron obtenidos para geometrías de equilibrio experimentales y no fue incluida ninguna contribución

debida al movimiento rotacional y vibracional de los núcleos. Además, se sabe [34, 121, 35, 135] que estos efectos son típicamente del orden de 5 % para constantes de acoplamiento a uno y dos enlaces. Para el acoplamiento vecinal en acetileno [37] la corrección del movimiento nuclear, a 300 K, es de 20.5 Hz o 24.4 %. Los cálculos están basados en la ecuación de Schrödinger y los efectos relativistas presentes en C_2H_5Br y C_2H_5I no son por lo tanto incluidos en estos resultados. El buen acuerdo con los datos experimentales sin embargo permite interpretar adecuadamente el corrimiento experimental observado en la constante de acoplamiento desde C_2H_5F y hasta C_2H_5I basados en resultados no relativistas. Se puede inferir entonces que los efectos relativistas indirectos, a través de los electrones de valencia, son muy pequeños. Se encontró que los cambios se deben a variaciones iguales en los términos FC y OD. La variación en el término OP, por otro lado, es más pequeña y tiene signo opuesto.

Un resultado importante, citado en la sección 2.5, está relacionado con el efecto *cis/trans* que proviene o de la electronegatividad del sustituyente o del PL en posición *cis/trans* con respecto al acoplamiento a un enlace. El efecto Perlin es tal que, la contribución al acoplamiento C-X a un enlace es positiva para la posición *cis* con respecto al PL y negativa cuando el PL está en *trans* al C-X. Los resultados expuestos en el cuadro 2.7 están en línea con ambas contribuciones del PL. Por otro lado, se encuentra que para el sustituyente -OH el efecto es tal que ambos acoplamientos tienen una contribución que es más importante para aquel en posición *cis* con respecto al sustituyente -OH. Estos efectos pueden racionalizarse al considerar el ángulo $\Theta = \angle(NCH_{X/Y})$ [129].

Para los acoplamientos $\Delta^1K_{C-H_{X/Y}}$ se observa que el efecto de PL es del orden de 3.90 (3.10) unidades-K para metanimina (metanaloxima); y el efecto -OH es del orden de 2.80 (2.02) unidades-K cuando se comparan ambos compuestos en la misma configuración. Se observa un efecto muy importante para el acoplamiento C-C donde el efecto Perlin es del orden de ~ 11 unidades-K para etanimina y etanaloxima, y el efecto -OH es la mitad de aquel valor: ~ 5.5 unidades-K. Esto significa que el acoplamiento C-C es más sensible que el C-H con respecto al efecto *cis/trans*. El efecto de PL varía en un factor ~ 4 cuando uno compara los acoplamientos C-C con C-H. El efecto -OH lo hace en un factor de ~ 2 .

Otro aspecto importante de este análisis está relacionado con el hecho de que el efecto de sustituyente -OH modifica mucho el término SD del $^1K_{C-N}$. Esto representa más del 75 % del cambio total en aquel acoplamiento. Ese cambio es grande (~ 4 unidades-K) y este mecanismo no fue reportado previamente en la literatura.

De lo expuesto hasta aquí en las secciones 2.1, y 2.3 al 2.5 se desprende que la utilización de bases optimizadas para el cálculo de J permite reproducir cuantitativamente los acoplamientos y por ende se puede alcanzar un mejor entendimiento de los mecanismos de transmisión de estos acoplamientos. Si se suma a esto el hecho que los esquemas LDBS bien diseñados reducen notablemente el tamaño de las bases de funciones requeridas para reproducir en forma precisa los acoplamientos, resulta inmediato la posibilidad de estudiar moléculas más grandes y con un nivel superior de aproximación para estos cálculos (ver Ref. [117, 136] adjuntadas a esta tesis).

El desarrollo de un esquema sencillo que permite superar las inestabilidades o cuasiinestabilidades abre nuevas perspectivas en el cálculo de J para compuestos no saturados. Si el tamaño de estos compuestos es tal que resulta prohibitivo el cálculo de J al nivel SOPPA de aproximación será posible hacerlo al nivel RPA con las prescripciones propuestas en esa tesis para superar las probables cuasiinestabilidades. Los valores así calculados servirán como estimaciones semicuantitativas para su comparación con resultados experimentales o predicciones confiables en los casos en que no existan aún estos últimos.

Capítulo 3

Teoría del Propagador de Polarización Relativista

En la sección 2.4 se puntualizó que la inclusión de la correlación electrónica hasta el segundo orden en la aproximación del propagador de polarización corrige los valores RPA del acoplamiento vecinal J_{H-H} , para el H_3C-CH_3 , en alrededor de un 25 %. Se espera que la corrección para los acoplamientos entre elementos de la primera y segunda fila de la tabla periódica también sean importantes.

Así, a pesar de las dificultades para conseguir bases saturadas al nivel SCF de aproximación, se encuentra en la literatura que un mejoramiento en los resultados de cálculos *ab initio* depende mucho de la introducción de la correlación electrónica. Un ejemplo de esto es el caso de la molécula de agua, expuesta por Fukui y otros [137], Perera y otros [138] y Wigglesworth y otros [35]; los cuales fueron resumidos por Helgaker y otros en un artículo review de reciente publicación (Ref. [47] pag. 334). En particular, en el cuadro 3.1, se confrontan cálculos SOPPA(CCSD) y CASSCF de ${}^1J_{O-H}$ y ${}^2J_{H-H}$ con datos experimentales. Se observa una mejor concordancia entre los cálculos SOPPA(CCSD) y los valores experimentales.

Cuadro 3.1: Cálculos SOPPA(CCSD) y CASSCF del ${}^1J_{O-H}$ y ${}^2J_{H-H}$ en agua.

Acoplamiento	CASSCF ^a	SOPPA(CCSD) ^a	Exp. ^b
${}^1J_{O-H}$	-83.934	-81.555	-80.6 ± 0.1
${}^2J_{H-H}$	-9.602	-8,589	-7.11 ± 0.03

^a : Tomado de Ref. [35].

^b : Tomado de Ref. [47].

Por otro lado, cuando se consideran compuestos modelo que contienen elementos pesados, se sabe que es necesario incluir los efectos de la relatividad en las ecuaciones para conseguir valores de la energía de formación más precisos y describir mejor la geometría de los compuestos [139, 140].

Algunos parámetros, como J , poseen una expresión teórica más simple dentro del esquema relativista que en el no relativista. Así, dentro del esquema relativista la expresión de J requiere de un solo operador, mientras que en el no relativista tiene cuatro [141]. Por otro lado, se realizaron algunos cálculos, usando una aproximación RPA relativista basados en el hamiltoniano de Dirac-Coulomb [142], aunque sin un buen acuerdo con los valores experimentales. Por último, dentro del formalismo del propagador de polarización sólo se desarrolló hasta ahora la teoría relativista para J al nivel RPA de aproximación [143, 144].

Para responder a la cuestión sobre si los efectos de la relatividad y la correlación electrónica son aditivos, se hicieron algunos estudios mediante diferentes formalismos, para tener en cuenta

estos efectos en forma conjunta. Algunos de ellos se realizaron con el método CI ^[145, 146] y otros con el método de ‘coupled cluster’ (CC) ^[147]. Otro formalismo relativista que incluye correlación es el MCSCF relativista ^[148] el cual se basa en los operadores restringidos de Kramers.

Visscher y otros ^[98, 99] demostraron que la aditividad entre los efectos relativista y de correlación electrónica es bastante clara para moléculas que sólo contienen átomos livianos (hasta la segunda fila de la tabla periódica) pero luego, para moléculas conteniendo elementos más pesados, el esquema expuesto refleja una relación más complicada ^[149]. Así, en principio, uno puede asumir que estos dos efectos no verifican el principio de superposición lineal; entonces, cabe mencionar la cita de Enevoldsen y otros en la Ref.[142] “las correcciones de ‘correlación’ son grandes y resulta evidente la necesidad de un programa relativista que incluya correlación para calcular acoplamientos indirectos entre espines nucleares en moléculas con átomos pesados”.

En esta sección se presenta el desarrollo de la versión relativista de la aproximación a segundo orden del propagador de polarización (SOPPA relativista) de una manera directa y semejante a la obtenida en el marco no relativista presentado en la sección 1.4. Para llevar a cabo la formulación de este SOPPA relativista se usaron los operadores pseudo-tensoriales de una partícula R ^[150] y sus correspondientes operadores de dos partículas RR^1 .

Puesto que los operadores R_{pq} están definidos mediante la simetría de inversión temporal, que también incluye a la simetría de espín, y que son expresables tanto en términos de los operadores de Kraemers X_{pq} como de los operadores adaptados al espín E_{pq} , es inmediato derivar *a posteriori* las expresiones SOPPA no relativistas previas de las ecs. (1.25-1.35). Estas se dieron en la sección 1.4 para un hamiltoniano no relativista y el correspondiente estado de referencia; se debe escribir el conjunto de operadores R_{pq} en términos de los operadores E_{pq} .

3.1. Definición del Propagador de Polarización Relativista

Dentro del régimen relativista, es todavía válida la expresión formal de la ec.(1.23); es decir,

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_{\omega\hbar} = (P | \tilde{\mathbf{h}}) (\mathbf{h} | \hbar\omega\hat{I} - \hat{H}^0 | \tilde{\mathbf{h}})^{-1} (\mathbf{h} | Q) \quad (3.1)$$

donde \mathbf{h} es ahora un conjunto completo de operadores relativistas de inversión temporal definida, consistente de operadores de excitaciones y desexcitaciones simples \mathbf{h}_2 y dobles \mathbf{h}_4 con respecto al estado de Dirac-Hartree-Fock $|DHF\rangle$, o por brevedad $|DF\rangle$. Así, esos operadores se pueden escribir en términos de los operadores pseudo tensoriales de inversión temporal definida R_{pq} ^[150]. El estado de referencia se escribe como: $|0\rangle = |DF\rangle + |DE(1)\rangle + |SE(2)\rangle$. Por lo tanto, el propagador de un operador P en la presencia de una perturbación Q se convierte en

$$\begin{aligned} \langle\langle P; Q \rangle\rangle_{\hbar\omega} &= \begin{pmatrix} \langle 0 | [P, \tilde{R}] | 0 \rangle^{(0,2)} \\ \langle 0 | [P, \tilde{R}\tilde{R}] | 0 \rangle^{(1)} \end{pmatrix}^T \\ &\times \left[\omega \begin{pmatrix} S'^{(0,2)} & 0 \\ 0 & S'^{(0,2)*} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -A'^{(0,1,2)} & -\tilde{C}'^{(1)*} \\ -C'^{(1)} & -D'^{(0)*} \end{pmatrix} \right]^{-1} \\ &\times \begin{pmatrix} \langle 0 | [R, Q] | 0 \rangle^{(0,2)} \\ \langle 0 | [RR, Q] | 0 \rangle^{(0,2)} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde las primas agregadas a las matrices internas indican que cada una de ellas contienen cuatro submatrices que son equivalentes a las que usualmente se emplean y los superíndices indican el

¹El prefijo “pseudo”, agregado aquí, se debe a los requerimientos a ser cumplimentados para que cualquier **operador** se convierta en un **operador tensorial** (ver apéndice 4.4). Estos están basados comúnmente en el operador de espín, el cual no es un buen número/operador cuántico en el marco de la teoría relativista. En vez de éstos, se usa una nueva álgebra de Lie basado en los operadores R que conforman un grupo doble

orden hasta el cual se debe evaluar cada una de las matrices individuales.

Se pueden luego escribir explícitamente las matrices individuales $S'^{(0,2)}$, $A'^{(0,1,2)}$, $C'^{(1)}$, $\tilde{C}'^{(1)*}$ y $D'^{(0)}$ como sigue

$$S'_{aibj}{}^{(0)} = \langle DF | [R_{ai}^{s_1}, R_{bj}^{s_2}] | DF \rangle \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} S'_{aibj}{}^{(2)} &= \langle 0^1 | [R_{ai}^{s_1}, R_{bj}^{s_2}] | 0^1 \rangle \\ &+ \langle 0^2 | [R_{ai}^{s_1}, R_{bj}^{s_2}] | DF \rangle + \langle DF | [R_{ai}^{s_1}, R_{bj}^{s_2}] | 0^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$A'_{aibj}{}^{(0)} = \langle DF | [R_{ai}^{s_1}, [F, R_{bj}^{s_2}]] | DF \rangle \quad (3.5)$$

$$A'_{aibj}{}^{(1)} = \langle DF | [R_{ai}^{s_1}, [V, R_{bj}^{s_2}]] | DF \rangle \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} A'_{aibj}{}^{(2)} &= \langle 0^1 | [R_{ai}^{s_1}, [F, R_{bj}^{s_2}]] | 0^1 \rangle \\ &+ \langle 0^2 | [R_{ai}^{s_1}, [F, R_{bj}^{s_2}]] | DF \rangle + \langle DF | [R_{ai}^{s_1}, [F, R_{bj}^{s_2}]] | 0^2 \rangle \\ &+ \langle 0^1 | [R_{ai}^{s_1}, [V, R_{bj}^{s_2}]] | DF \rangle + \langle DF | [R_{ai}^{s_1}, [V, R_{bj}^{s_2}]] | 0^1 \rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$C'_{aibj,ck}{}^{(1)} = \tilde{C}'_{ai,bjck}{}^{(1)*} = \langle DF | [S'_{aibj}{}^I(I), [V, R_{ck}^s]] | DF \rangle \quad (3.8)$$

$$D'_{aibj,ckdl}{}^{(0)} = \langle DF | [S'_{aibj}{}^I(I), [F, S'_{ckdl}{}^I(I)]] | DF \rangle \quad (3.9)$$

donde $I = 1, 2$.

En el formalismo de la segunda cuantización, el hamiltoniano de ‘no-pair’ (es decir aquel que contiene sólo la parte positiva del espectro de energía electrónica) se puede escribir en términos de los operadores partícula-hueco, como ^[151]:

$$\begin{aligned} H^0 &= \sum_{pq} h_{pq} p^\dagger q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (g_{pq,rs} + b_{pqrs}) p^\dagger r^\dagger s q - \sum_{\zeta pq} \langle p\zeta || q\zeta \rangle p^\dagger q \\ &= F + V \end{aligned} \quad (3.10)$$

donde b_{pqrs} representa el elemento de matriz de la interacción de Breit. Ahora, en términos de los operadores de Kramers, el hamiltoniano completamente relativista se escribe como sigue ^[152],

$$H^0 = F + V \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{pq} \left[h_{pq} X_{pq}^+ + \frac{1}{2} (h_{\bar{p}q} X_{\bar{p}q}^+ + h_{p\bar{q}} X_{p\bar{q}}^+) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{pq,rs} \left[g_{pq,rs} x_{pq,rs}^{++} + g_{\bar{p}q,rs} x_{\bar{p}q,rs}^{++} + g_{p\bar{q},rs} x_{p\bar{q},rs}^{++} \right] \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{pq,rs} g_{\bar{p}q,r\bar{s}} x_{\bar{p}q,r\bar{s}}^{++} + \frac{1}{8} \sum_{pq,rs} \left[g_{\bar{p}q,\bar{r}s} x_{\bar{p}q,\bar{r}s}^{++} + g_{p\bar{q},r\bar{s}} x_{p\bar{q},r\bar{s}}^{++} \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{pq,rs} \left[b_{pq,rs} x_{pq,rs}^{--} + b_{\bar{p}q,rs} x_{\bar{p}q,rs}^{--} + b_{p\bar{q},rs} x_{p\bar{q},rs}^{--} \right] \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{pq,rs} b_{\bar{p}q,r\bar{s}} x_{\bar{p}q,r\bar{s}}^{--} + \frac{1}{8} \sum_{pq,rs} \left[b_{\bar{p}q,\bar{r}s} x_{\bar{p}q,\bar{r}s}^{--} + b_{p\bar{q},r\bar{s}} x_{p\bar{q},r\bar{s}}^{--} \right] \\ &- \sum_{\zeta pq} \left(\langle p\zeta || q\zeta \rangle X_{pq}^+ + \frac{1}{2} (\langle \bar{p}\zeta || \rangle) q\zeta X_{\bar{p}q}^+ + \langle p\zeta || \bar{q}\zeta \rangle X_{p\bar{q}}^+ \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

3.2. Simetría de Inversión Temporal y Ecuación de Movimiento

En la teoría de respuesta dependiente del tiempo el propagador de polarización coincide con la función de Green de doble tiempo de este sistema ^[92, 93, 94]. Además, se sabe que dentro del esquema de la teoría relativista uno no puede tomar ventaja de la simetría de espín debido a que éste no es buen número cuántico; en vez de esto cada uno de los estados monoeléctricos ($t \rightarrow +$) está asociado a su par de Kramers ($t \rightarrow -$), es decir, se puede explotar con ventajas la simetría de inversión temporal. En esta sección la simetría de inversión temporal (T-symmetry) del propagador de polarización (PP) se analiza brevemente.

Para comenzar es conveniente definir el operador de inversión temporal T como el que cambia $t \rightarrow -t$ ^[150, 153] y su acción sobre una función como $|\phi\rangle$ dará

$$\begin{aligned} |\bar{\phi}\rangle &= T |\phi\rangle \\ -|\phi\rangle &= T |\bar{\phi}\rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

El operador de inversión temporal transformado es luego

$$O(-t) = TO(t)T^{-1} \quad (3.14)$$

Finalmente la transformación T aplicada sobre un número complejo a vendrá dada por

$$a^* = TaT^{-1} \quad (3.15)$$

El propagador de polarización causal, por otro lado, se puede escribir como sigue ^[92]

$$i\hbar\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle_E^c = \Theta(t' - t) \langle 0 | P(t) Q(t') | 0 \rangle \pm \Theta(t - t') \langle 0 | Q(t') P(t) | 0 \rangle \quad (3.16)$$

donde el signo $+$ ($-$) se aplica cuando ambos operadores P y Q son operadores de Bose (Fermi).

Las condiciones que ambos operadores P y Q deben cumplir para el cálculo de propiedades con propagadores de polarización en el régimen no relativista son ^[153] :

- i) deben tener la misma simetría de espín
- ii) deben ser puramente reales o imaginarios

Como fue demostrado por Aucar ^[153] estas dos restricciones se pueden resumir en una única condición: 'ellos deben tener la misma simetría T'. Luego, dado que el propagador causal, bajo una transformación de inversión temporal (transformación T), es par (o simétrico) se cumple que

$$T [i\hbar\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle_E^c] T^{-1} = i\hbar\langle\langle \bar{P}(-t); \bar{Q}(-t') \rangle\rangle_E^c = i\hbar\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle_E^c \quad (3.17)$$

Considerando ahora que debido a que la ecuación de movimiento contiene la derivada de un operador $O(\lambda)$ con respecto al parámetro λ y es igual al conmutador de tal operador con el hamiltoniano no perturbado H^0 , donde $H^0 \neq f(\lambda)$, se sigue que

$$i\hbar \frac{d}{d\lambda} O(\lambda) = [O(\lambda), H]$$

Debido al hecho que $P(t)$ y $Q(t')$ dependen del tiempo en la representación de Heisenberg, por aplicación de un cambio de variables al producto $P(t)Q(t')$, (ver ec. 3.16), este producto puede fácilmente reescribirse como $PQ(t' - t)$. Luego aplicando iterativamente la ecuación de movimiento al operador de Bose $PQ(t' - t)$, se tiene

$$\begin{aligned} \langle\langle P; Q \rangle\rangle_\omega^c &= \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right) \langle 0 | [P, Q] | 0 \rangle + \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^2 \langle 0 | [P, [H^0, Q]] | 0 \rangle \\ &+ \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^3 \langle 0 | [P, [H^0, [H^0, Q]]] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (3.18)$$

Cuando se aplica la transformación T a esta serie se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \langle \bar{P}; \bar{Q} \rangle \rangle_{\omega}^c &= \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right) \langle 0 | [Q, P] | 0 \rangle + \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^2 \langle 0 | [[Q, H^0], P] | 0 \rangle \\ &+ \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^3 \langle 0 | [[[Q, H^0], H^0], P] | 0 \rangle + \dots \end{aligned}$$

o

$$\begin{aligned} \langle \langle \bar{P}; \bar{Q} \rangle \rangle_{\omega}^c &= \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right) \langle 0 | [P, -Q] | 0 \rangle + \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^2 \langle 0 | [P, [H^0, Q]] | 0 \rangle \\ &+ \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^3 \langle 0 | [P, [H^0, [H^0, -Q]]] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (3.19)$$

Como P y Q son operadores de Bose se pueden escribir en términos de los operadores de Kramers o de simetría de inversión temporal. En tal caso la serie previa no tiene simetría de inversión temporal definida, par ni impar. Sin embargo, ésta debe ser simétrica.

Este comportamiento se puede explicar por la condición de ‘antisimetría’ agregada por la operación de conmutación. En otras palabras, es posible explicar tal comportamiento tomando en cuenta las relaciones de conmutación de los operadores de Kramers ^[154].

$$[X^{s_1}, X^{s_2}] \rightarrow f(X^{-s_1 s_2}) \quad (3.20)$$

$$[X^{s_3}, x^{s_1 s_2}] \rightarrow g(x^{-s_1 s_3, s_2} + x^{s_1, -s_2 s_3}) \quad (3.21)$$

Así, es posible definir un operador A (llamado aquí “ A ” porque este arregla la ‘antisimetría adicional’ impuesta por los conmutadores) con las siguientes propiedades:

$$TAT^{-1} = -I \quad (3.22)$$

$$A^{-1} = A \quad (3.23)$$

$$AA^{-1} = A^{-1}A = A^2 = I \quad (3.24)$$

Por lo tanto su correspondiente superoperador actuando sobre una función de operadores da,

$$\hat{A}f(X^s) = [A, f(X^s)] = f(X^{-s}) \quad (3.25)$$

Ahora es posible reescribir las expresiones del propagador (ec. 3.16) en una forma invariante bajo las transformaciones T ^{II}.

$$\begin{aligned} \langle \langle P; Q \rangle \rangle_{\omega}^c &= \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right) \langle 0 | [P, \hat{A}Q] | 0 \rangle + \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^2 \langle 0 | [P, \hat{A} [H^0, \hat{A}Q]] | 0 \rangle \\ &+ \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^3 \langle 0 | [P, \hat{A} [H^0, \hat{A} [H^0, \hat{A}Q]]] | 0 \rangle + \dots \\ &= \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right) \langle 0 | \left[P, \hat{A} \left\{ \hat{I} + \sum_n \left(\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} \hat{A} \right)^n \right\} Q \right] | 0 \rangle \\ &= \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right) \langle 0 | \left[P, \hat{A} \left(\hat{I} - \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} \hat{A} \right)^{-1} Q \right] | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | [P, (\hbar\omega \hat{I} \hat{A} - \hat{H}) Q] | 0 \rangle \end{aligned} \quad (3.26)$$

donde los superoperadores \hat{I} y \hat{H} actúan sobre un operador de la manera usual ^[95]

$$\begin{aligned} \hat{I}f(X^s) &= f(X^s) \\ \hat{H}f(X^s) &= [H, f(X^s)] = f'(X^{-s}) \end{aligned} \quad (3.27)$$

^{II}Basado en el hecho que $r = f(X^-)$ y $p = g(X^+)$ ^[153] es también posible demostrar que el operador $\hat{I}' = \hat{I}A$ es una función de X^+

Luego, no sólo se puede intentar un análisis a frecuencia cero sino también puede realizarse un análisis dependiente de la frecuencia ^{III}.

3.3. Cálculos Explícitos de J en la Aproximación SOPPA Relativista

Escribiendo el conjunto de operadores R_{pq} y el hamiltoniano de Dirac-Breit en términos de los operadores de simetría temporal definida X_{pq} , como fue hecho en la Ref. [150], de la ec. (3.2) surge que será posible expresar fácilmente cada una de las matrices individuales explícitamente,

$$\begin{aligned} S'_{ai,bj}{}^{(0)} &= \langle 0 | [R_{ia}^{s_1}(0,0), R_{bj}^{s_2}(0,0)] | 0 \rangle^{(0)} \\ &= \langle DF | [R_{ia}^{s_1}(0,0), R_{bj}^{s_2}(0,0)] | DF \rangle \\ &= 2\sqrt{2}\delta_{ab}\delta_{ij}(1 - s_1s_2) \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} S'_{ai,bj}{}^{(2)} &= \langle 0 | [R_{ia}^{s_1}(0,0), R_{bj}^{s_2}(0,0)] | 0 \rangle^{(2)} \\ &= \langle 0^{(1)} | [R_{ia}^{s_1}(0,0), R_{bj}^{s_2}(0,0)] | 0^{(1)} \rangle \\ &+ \langle 0^{(2)} | [R_{ia}^{s_1}(0,0), R_{bj}^{s_2}(0,0)] | DF \rangle + \langle DF | [R_{ia}^{s_1}(0,0), R_{bj}^{s_2}(0,0)] | 0^{(2)} \rangle \\ &= 2\sqrt{2}(\delta_{ab}\rho_{ij}^{(2)} - \delta_{ij}\rho_{ba}^{(2)}) \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} A'_{ai,bj}{}^{(0)} &= \langle 0 | [R_{ia}^{s_1}(0,0), [H, R_{bj}^{s_2}(0,0)]] | 0 \rangle^{(0)} \\ &= \langle DF | [R_{ia}^{s_1}(0,0), [F, R_{bj}^{s_2}(0,0)]] | DF \rangle \\ &= \{(1 + s_1s_2)(\varepsilon_a - \varepsilon_i)\delta_{ab}\delta_{ij}\} \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} A'_{ai,bj}{}^{(1)} &= \langle 0 | [R_{ia}^{s_1}(0,0), [H, R_{bj}^{s_2}(0,0)]] | 0 \rangle^{(1)} \\ &= \langle DF | [R_{ia}^{s_1}(0,0), [V, R_{bj}^{s_2}(0,0)]] | DF \rangle \\ &= \frac{1}{2}\{2\langle aj | ib \rangle - \langle aj | bi \rangle + s_1(-2\langle ij | ab \rangle + \langle ji | ab \rangle) \\ &+ s_2(-2\langle ab | ij \rangle + \langle ab | ji \rangle) + s_1s_2(2\langle ib | aj \rangle - \langle bi | aj \rangle)\} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} A'_{ai,bj}{}^{(2)} &= \langle 0 | [R_{ia}^{s_1}(0,0), [H, R_{bj}^{s_2}(0,0)]] | 0 \rangle^{(2)} \\ &= \langle 0^{(1)} | [R_{ia}^{s_1}(0,0), [V, R_{bj}^{s_2}(0,0)]] | 0^{(1)} \rangle \\ &+ \langle 0^{(2)} | [R_{ia}^{s_1}(0,0), [V, R_{bj}^{s_2}(0,0)]] | DF \rangle \\ &+ \langle DF | [R_{ia}^{s_1}(0,0), [V, R_{bj}^{s_2}(0,0)]] | 0^{(2)} \rangle \\ &= \frac{1}{2}\left\{(\varepsilon_a - \varepsilon_i)(\delta_{ab}\rho_{ij}^{(2)} - \delta_{ij}\rho_{ab}^{(2)}) - \delta_{ab}\sum_{cdk}\langle jk | cd \rangle\tilde{\kappa}_{ik}^{cd} - \delta_{ij}\sum_{ckl}\langle kl | bc \rangle\tilde{\kappa}_{kl}^{ac}\right. \\ &+ \sum_{ck}\left(\langle ak | jc \rangle\tilde{\kappa}_{ik}^{bc} + \langle bk | ic \rangle\tilde{\kappa}_{jk}^{ac} + \langle ak | cj \rangle\tilde{\kappa}_{ki}^{bc} + \langle bk | ci \rangle\tilde{\kappa}_{kj}^{ac}\right) \\ &\left. - \sum_{kl}\langle kl | ij \rangle\tilde{\kappa}_{kl}^{ab} - \sum_{cd}\langle ab | cd \rangle\tilde{\kappa}_{ij}^{cd} + CC\right\} \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} (S^1)C'_{aibj,ck}{}^{(1)} &= \langle 0 | [S'_{jbia}{}^{(1)}, [H, R_{ck}^s(0,0)]] | 0 \rangle^{(1)} \\ &= \langle DF | [S'_{jbia}{}^{(1)}, [V, R_{ck}^s(0,0)]] | DF \rangle \end{aligned}$$

^{III}Estos argumentos se establecen para el caso de los operadores de transformación $U(\lambda) = U(0)e^{i\lambda\hat{H}}$, donde $\hat{H} = [H, \]$ y $H \neq H(\lambda)$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{(1+\delta_{ij})(1+\delta_{ab})}} [\delta_{ik}(\langle ab | jc \rangle + \langle ab | cj \rangle) + \delta_{jk}(\langle ab | ic \rangle + \langle ab | ci \rangle) \\
&\quad - \delta_{ac}(\langle kb | ji \rangle + \langle kb | ij \rangle) - \delta_{bc}(\langle ak | ij \rangle + \langle ak | ji \rangle) + CC] \quad (3.33) \\
(S^{(1)})D'_{aibj,ckdl}{}^{(0)} &= \langle 0 | [S'_{jbia}{}^{(1)}, [H, S'_{ckdl}{}^{(1)}]] | 0 \rangle^{(0)} \\
&= \langle DF | [S'_{jbia}{}^{(1)}, [F, S'_{ckdl}{}^{(1)}]] | DF \rangle \\
&= \frac{1}{2(1+\delta_{ij})(1+\delta_{ab})} [(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \\
&\quad (\delta_{ac}\delta_{ik}\delta_{bd}\delta_{jl} + \delta_{ac}\delta_{il}\delta_{bd}\delta_{jk} + \delta_{ad}\delta_{ik}\delta_{bc}\delta_{jl} + \delta_{ad}\delta_{il}\delta_{bd}\delta_{jk}) + CC] \quad (3.34)
\end{aligned}$$

Los elementos matriciales de los términos de gradiente vienen expresados como

$$\langle 0 | [P, R_{ai}^s(0,0)] | 0 \rangle^{(0)} = \langle DF | [P, R_{ai}^s(0,0)] | DF \rangle = \frac{4}{\sqrt{2}} (P_{ia} - P_{ai}) \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned}
\langle 0 | [P, R_{ai}^s(0,0)] | 0 \rangle^{(2)} &= \langle 0^{(1)} | [P, R_{ai}^s(0,0)] | 0^{(1)} \rangle \\
&\quad + \langle DF | [P, R_{ai}^s(0,0)] | 0^{(2)} \rangle \\
&\quad + \langle 0^{(2)} | [P, R_{ai}^s(0,0)] | DF \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sum_j (P_{ja}\rho_{ji}^{(2)} - P_{ij}\rho_{aj}^{(2)} + CC) \right. \\
&\quad \left. + \sum_b (P_{ba}\rho_{bi}^{(2)} - P_{ib}\rho_{ab}^{(2)} + CC) \right\} \quad (3.36)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle 0 | [P, S'_{ai,bj}{}^{(1)}] | 0 \rangle^{(1)} &= \langle 0 | [P, S'_{ai,bj}{}^{(1)}(0,0)] | 0 \rangle^{(1)} \\
&= \langle DF | [P, S'_{ai,bj}{}^{(1)}(0,0)] | 0^{(1)} \rangle + \langle 0^{(1)} | [P, S'_{ai,bj}{}^{(1)}(0,0)] | DF \rangle \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \sum_c (P_{ca}\pi_{cibj}^{(1)} + P_{cb}\pi_{aicj}^{(1)} + P_{ca}\pi_{cjb i}^{(1)} + P_{cb}\pi_{ajci}^{(1)} + CC) \right. \\
&\quad \left. - \sum_k (P_{ik}\pi_{akbj}^{(1)} + P_{jk}\pi_{aibk}^{(1)} + P_{jk}\pi_{akbi}^{(1)} + P_{ik}\pi_{ajbk}^{(1)} + CC) \right\} \quad (3.37)
\end{aligned}$$

donde se expresa el operador P como una función de los operadores R_{pq} .

De la forma explícita de las matrices individuales $A'^{(0,1,2)}$, $C'^{(1)}$ y $D'^{(0)}$ es fácil ver que si los operadores R al igual que el hamiltoniano son escritos en términos de los operadores E , los mismos producen la siguiente combinación de matrices individuales

$$\begin{aligned}
A'^{(0)} &= A^{(0)} + A^{(0)*} \\
A'^{(1,2)} &= A^{(1,2)} + B^{(1,2)} + A^{(1,2)*} + B^{(1,2)*} \\
C'^{(1)} &= C^{(1)} + C^{(1)*} \\
D'^{(0)} &= D^{(0)} + D^{(0)*} \quad (3.38)
\end{aligned}$$

las cuales se corresponden con las matrices SOPPA no relativistas.

3.4. Límite No relativista

Para obtener el límite no relativista de la constante de acoplamiento J relativista, se considera como punto de partida las funciones de onda electrónicas de 4 componentes. Se puede entonces obtener la teoría no relativista mediante el uso de la aproximación ‘no-pair’ [155] por el hecho que en este caso el hamiltoniano relativista perturbado de Dirac-Coulomb-Breit (DCB) tiende

al hamiltoniano no relativista sin perturbar de Breit-Pauli (BP) más la perturbación, lo cual coincide con el usado por Ramsey ^[30].

El hamiltoniano DCB se lee, en la aproximación ‘no-pair’ ^[156], como sigue

$$\begin{aligned}
 H_{DCB} &= F + V \\
 F &= \sum_i (c\vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + V(r_{iK})) + (\beta - 1) m_0 c^2 + \sum_{i < j} \Lambda_+ U(r_{ij}) \Lambda_+ \\
 V &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \Lambda_+ g_{ij} \Lambda_+ - \sum_{i < j} \Lambda_+ U(r_{ij}) \Lambda_+
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

donde, $V(r_{iK})$ es el potencial de interacción entre el núcleo K y el electrón i , $U(r_{ij})$ es la energía potencial promedio en el electrón i debido a los otros electrones, $\Lambda_+ = \sum_n |n\rangle\langle n|$ es el operador proyección el cual proyecta solo la parte positiva del espectro de energía electrónica y α y β son dados por

$$\beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & I_2 \end{pmatrix} \quad y \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0_2 \end{pmatrix} \tag{3.40}$$

donde el subíndice 2 indica que ésta es una matriz de 2×2 .

Luego, para obtener el límite no relativista (ver Ref. [141, 143, 157]) se puede considerar la ecuación de Dirac de dos componentes,

$$\begin{pmatrix} V - \varepsilon & c(\sigma \cdot \pi) \\ c(\sigma \cdot \pi) & V - \varepsilon - 2m_0 c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = 0 \tag{3.41}$$

donde el nivel cero de energía fue corrido hacia el correspondiente a la masa en reposo del electrón, es decir, $m_0 c^2$. V corresponde a la energía potencial y los supraíndices L y S se refieren a las funciones de onda espinoriales grandes $\psi^L = \begin{pmatrix} \psi_1^L \\ \psi_2^L \end{pmatrix}$ y pequeñas $\psi^S = \begin{pmatrix} \psi_1^S \\ \psi_2^S \end{pmatrix}$. Y todos los otros símbolos tienen su significado usual (ver sección 4.1).

Teniendo en cuenta la relación exacta entre las componentes pequeña y grande que surge de la segunda línea de la ec. (3.41),

$$\psi^S = \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m_0 c^2}\right)^{-1} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2m_0 c} \psi^L \tag{3.42}$$

y siempre que $(\varepsilon - V) \ll 2m_0 c^2$, el término entre paréntesis tiende a 1 cuando $c \rightarrow \infty$. En tal caso se obtiene la relación de balance cinético ^[158],

$$\psi^S = \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2m_0 c} \psi^L \tag{3.43}$$

con la cual es posible reescribir la primera línea de la ec. (3.41) en términos de ψ^L únicamente.

$$\left[(V - \varepsilon) + \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m_0} \right] \psi^L = 0 \tag{3.44}$$

Haciendo uso de la identidad

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$$

se tiene

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 = \left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + i\vec{\sigma} \cdot \left[\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right) \times \left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)\right]$$

Así, la ec. (3.44) se puede escribir como sigue

$$\left[\left(\frac{1}{2m_0} \vec{p}^2 + V \right) + \frac{e}{2m_0c} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) - i \frac{e}{2m_0c} (\vec{p} \times \vec{A} + \vec{A} \times \vec{p}) + \frac{e^2}{2m_0c^2} \vec{A}^2 - \varepsilon \psi^L \right] = 0 \quad (3.45)$$

donde $\left(\frac{1}{2m_0} p^2 + V \right) = H^0$ y los otros tres términos están incluidos en la perturbación H' , la cual se usa para derivar la teoría no relativista ^[30, 141]. Luego este hamiltoniano se parece más a la ec.(1.3). De esta manera, es posible reescribir la ec. (3.39), o bien (3.45) usando los operadores de creación-aniquilación ^[92].

$$\begin{aligned} H_{BP} &= F + V \\ F &= \sum_{pq} \left[h_{pq} E_{pq} + \frac{1}{2} (h_{\bar{p}q} E_{\bar{p}q} + h_{p\bar{q}} E_{p\bar{q}}) \right] \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{pq,rs} [g_{pq,rs} e_{pq,rs} + g_{\bar{p}q,rs} e_{\bar{p}q,rs} + g_{p\bar{q},rs} e_{p\bar{q},rs}] \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{pq,rs} g_{\bar{p}q,r\bar{s}} e_{\bar{p}q,r\bar{s}} + \frac{1}{8} \sum_{pq,rs} [g_{\bar{p}q,\bar{r}s} e_{\bar{p}q,\bar{r}s} + g_{p\bar{q},r\bar{s}} e_{p\bar{q},r\bar{s}}] \\ &- \sum_{\zeta pq} \left(\langle p\zeta \parallel q\zeta \rangle E_{pq} + \frac{1}{2} (\langle \bar{p}\zeta \parallel \rangle) q\zeta E_{\bar{p}q} + \langle p\zeta \parallel \bar{q}\zeta \rangle E_{p\bar{q}} \right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Habiendo llegado a este punto se puede ver que no sólo el hamiltoniano relativista tiende a su límite no relativista, sino también la ecuación de autovalores es ahora una función de las componentes ψ^L , las que pueden ser reemplazadas directamente por la función de onda no relativista.

Para completar este análisis es todavía necesario cambiar el conjunto de los operadores R s por los no relativistas adaptados al espín Q s.

3.5. Conclusiones y Perspectivas

Como otro resultado de esta tesis se presenta un nuevo esquema SOPPA full-relativista (o de cuatro componentes) para el cálculo de la constante de acoplamiento indirecto entre espines nucleares que también puede aplicarse a los casos $\omega \neq 0$ y posee características similares a las expuestas por Aucar y Oddershede ^[143] para el nivel RPA de aproximación.

Se uso un nuevo conjunto de operadores tensoriales, (R s), los cuales conforman un álgebra de Lie que constituyen un grupo unitario $S(2N)$ usado para realizar esta aproximación (ver apéndice 4.4). Este conjunto de operadores tensoriales posee simetría de inversión temporal y por lo tanto contiene también la simetría de espín.

Finalmente, es relevante mencionar que en el límite no relativista, ($c \rightarrow \infty$) el hamiltoniano relativista se convierte en el no relativista, e intercambiando los operadores R por los Q , las nuevas ecuaciones 3.28 - 3.34 se convierten en las ya conocidas no relativistas.

Además de lo expuesto en este capítulo es importante remarcar el hecho que se conoce la necesidad de incluir correlación electrónica en los cálculos de J ^[142] y que se sabe que aproximación SOPPA, basada en la MPPT, produce resultados muy precisos comparados con los experimentales ^[12] sin la necesidad de realizar muchos cálculos de prueba como es el caso de la aproximación MCSCF. Así que se desprende de esto que, la aproximación SOPPA resulta un método que ofrece una muy buena performance para introducir correlación electrónica en los

cálculos relativistas de la constante de acoplamiento entre espines nucleares debido a que permitiría obtener resultados cuantitativamente comparables a los valores experimentales al igual que costos computacionales menores comparados con otros métodos.

La implementación de este formalismo en un código computacional adecuado es una tarea pendiente que demandará un gran esfuerzo. Sin embargo, será necesario hacerlo para incluir de manera apropiada los efectos relativistas y de correlación electrónica en los cálculos de propiedades moleculares de respuesta lineal y no lineal. Esta línea de trabajo se encuentra en gran sintonía con lo hecho dentro del régimen no relativista a fines de los 80 y principios de los 90.

Capítulo 4

Apéndices

Este capítulo trata sobre la notación y las unidades utilizadas en secciones previas como también los cálculos auxiliares necesarios para el capítulo 3.

4.1. Apéndice I: Unidades, Notación y Constantes

En esta tesis se usa el sistema SI en todas las ecuaciones. Las unidades fundamentales y constantes son:

4.1.1. Unidades y Notación

- Longitud, $[\vec{r}]$: metro $[m]$
- Tiempo, $[t]$: segundo $[s]$
- Masa, $[m]$: kilogramo $[kg]$
- Temperatura, $[T]$: Kelvin $[K]$
- Corriente Eléctrica, $[\vec{I}]$: Ampere $[A]$
- Frecuencia, $[\nu, f]$: Hertz $[Hz] = \left[\frac{1}{s}\right]$
- Carga Eléctrica, $[q]$: Coulomb $[C] = [As]$
- Momento Canónico, $[\vec{p}]$: $\left[\frac{kg \cdot m}{s}\right]$
- Momento Cinético, $[\vec{\pi} = \vec{p} + e\vec{A}]$: $\left[\frac{kg \cdot m}{s}\right]$
- Fuerza, $[\vec{F}]$: Newton $[N] = \left[\frac{kgm}{s^2}\right]$
- Energía, $[E]$: Joule $[J] = \left[\frac{kgm^2}{s^2}\right]$
- Potencial Eléctrico, $[V]$: volt $[V] = \left[\frac{J}{C}\right]$
- Intensidad del Campo Eléctrico, $[\vec{E}]$: $\left[\frac{V}{m}\right]$
- Inducción de campo magnético, $[\vec{B}]$: tesla $[V] = \left[\frac{Vs}{m^2}\right]$
- Intensidad de campo magnético, $[\vec{H}]$: $\left[\frac{A}{m}\right]$

- Momento angular nuclear de spin, $[\vec{I}_K]: [\hbar]$
- Momento angular nuclear, $[\vec{L}_K]: \left[\frac{kg \cdot m^2}{s}\right]$
- Momento dipolar nuclear magnético, $[\vec{M}_K]: \left[\frac{A}{m^2}\right]$
- Momento angular electrónico de espín, $[\vec{s}_i]: \left[\frac{1}{2}\hbar\right]$
- Momento angular electrónico, $[\vec{l}_i]: \left[\frac{kg \cdot m^2}{s}\right]$
- Momento dipolar electrónico magnético, $[\vec{m}_i]: \left[\frac{A}{m^2}\right]$
- Razon giromagnética, $[\gamma]: \left[\frac{1}{Ts}\right]$
- Constante de acoplamiento de espín-espín, $[\vec{J}_{N,M}]: \text{hertz } [Hz]$
- Constante de acoplamiento nuclear reducida espín-espín, $[\vec{K}_{N,M}] = \left[\frac{4\pi^2 J_{N,M}}{h\gamma_N\gamma_M}\right]: \left[\frac{N}{A^2 m^3}\right]$
- función delta de Dirac, $\delta(r)$:
- Matriz espinor de Pauli, σ_i whit $i = x, y, z$

4.1.2. Constantes

- Velocidad de la luz en el vacio, $c: 2,997925 \times 10^8 \frac{m}{s}$
- Permeabilidad del vacio, $\mu_0: 4\pi \times 10^{-7} \frac{Js^2}{C^2m}$
- Permitividad del vacio, $\epsilon_0: 8,854188 \times 10^{-12} \frac{C^2}{Jm}$
- Masa del proton, $m_p: 1,672623 \times 10^{-27} kg$
- Masa del electron, $m_0 \equiv m_s: 9,109390 \times 10^{-31} kg$
- Magnetón nuclear, $\mu_K: \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,050787 \times 10^{-27} \frac{J}{T}$
- Magnetón de Bohr, $\mu_B: \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274015 \times 10^{-24} \text{frac} JT$
- Factor-g de Landé del electron libre, $g_e: 2.002319$
- Carga elemental, $e: 1,602177 \times 10^{-19} C$
- Constante de Planck, $h: 6,626075 \times 10^{-34} Js$
- Constante de Planck reducida, $\hbar = \frac{h}{2\pi}: 1,054573 \times 10^{-34} Js$

4.2. Apéndice II: Bases

Mayores detalles sobre la construcción de las siguientes bases, se describen en la sección 2.1

4.2.1. Bases: aug-cc-pVTZ-J

Las referencias apropiadas válidas para todas las cuadro en esta sección son las correspondientes a la Ref. [25, 62, 64]

Cuadro 4.1: Hydrogen aug-cc-pVTZ-J Basis-set.

```

$ aug-cc-pVTZ-J
$
a 1
$ HYDROGEN (9s,2p,1d) ->[5s,2p,1d]
$ HYDROGEN Diffuse (1s,1p)
$ S-TYPE FUNCTIONS
  10   6   0
66145.0000000  0.4137D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
9950.0000000  0.3097D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1496.0000000  0.00004256  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
225.0000000  0.0003665  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
33.8700000  0.004709  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
5.0950000  0.03745  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1.1590000  0.1536  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.3258000  0.2868  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.1027000  0.0  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.0252600  0.0  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ P-TYPE FUNCTIONS
  3   3   0
1.4070000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.3880000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.1020000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ D-TYPE FUNCTIONS
  1   1   0
1.0570000  1.00000000

```

Cuadro 4.2: Carbon aug-cc-pVTZ-J Basis-set.

```

$ aug-cc-pVTZ-J
$
a 6
$ CARBON (14s,5p,2d,1f) ->[8s,4p,2d,1f]
$ CARBON Diffuse (1s,1p,1d)
$ S-TYPE FUNCTIONS
  15   9   0
16289729.00000  0.4196D-07  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
2442668.000000  0.3147D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
366281.0000000  0.4349D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
54924.00000000  0.00003761  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
8236.00000000  0.0004893  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1235.00000000  0.004143  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
280.80000000  0.02103  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
79.27000000  0.08187  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
25.59000000  0.2345  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
8.99700000  0.4340  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
3.31900000  0.3446  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.90590000  0.04465  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.36430000  -0.01577  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.12850000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.04402000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ P-TYPE FUNCTIONS
  6   5   0
18.710000  0.00964100  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  4.133000  0.05747000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  1.200000  0.19090000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.382700  0.29730000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.120900  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.0356900  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ D-TYPE FUNCTIONS
  3   3   0
1.0970000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.3180000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.1000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ F-TYPE FUNCTIONS
  1   1   0
0.7610000  1.00000000

```


Cuadro 4.3: Nitrogen aug-cc-pVTZ-J Basis-set.

```

$ aug-cc-pVTZ-J
$
a 7
$ NITROGEN (14s,5p,2d,1f) ->[8s,4p,2d,1f]
$ NITROGEN Diffuse (1s,1p,1d)
$ S-TYPE FUNCTIONS
  15   9   0
22610777.00000  0.4127D-07  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
3389636.000000  0.3096D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
508148.0000000  0.4282D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 76177.0000000  0.00003702  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
11420.00000000  0.0004820  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1712.00000000  0.004081  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 389.30000000  0.02073  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
110.00000000  0.08078  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 35.57000000  0.2329  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
12.54000000  0.4335  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 4.64400000  0.3464  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 1.29300000  0.04417  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.51180000  -0.01177  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 1.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.17870000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.00000000  1.00000000  0.00000000
 0.05760000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ P-TYPE FUNCTIONS
  6   5   0
26.6300000  0.01039000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 5.9480000  0.06324000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 1.7420000  0.20550000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.5550000  0.30680000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.1725000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
 0.0491000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ D-TYPE FUNCTIONS
  3   3   0
1.6540000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.4690000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.1510000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ F-TYPE FUNCTIONS
  1   1   0
1.0930000  1.00000000

```

Cuadro 4.4: Oxigen aug-cc-pVTZ-J Basis-set.

```

$ aug-cc-pVTZ-J
$
a 8
$ OXYGEN (14s,5p,2d,1f) ->[8s,4p,2d,1f]
$ OXYGEN Diffuse (1s,1p,1d)
$ S-TYPE FUNCTIONS
  15   9   0
30307833.00000  0.4018D-07  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
4545186.000000  0.3012D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
681629.0000000  0.4163D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
102222.0000000  0.00003599  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
15330.00000000  0.0004683  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
2299.00000000  0.003965  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
522.40000000  0.02020  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
147.30000000  0.07923  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
47.55000000  0.2305  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
16.76000000  0.4332  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
6.20700000  0.3495  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1.75200000  0.04488  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.68820000  -0.01119  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.23840000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.07376000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ P-TYPE FUNCTIONS
  6   5   0
34.460000  0.01193000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  7.749000  0.07277000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  2.280000  0.22880000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.715600  0.33740000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.214000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.059740  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ D-TYPE FUNCTIONS
  3   3   0
2.314000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.645000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.214000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ F-TYPE FUNCTIONS
  1   1   0
1.428000  1.00000000

```

Cuadro 4.5: Fluorine aug-cc-pVTZ-J Basis-set.

```

$ aug-cc-pVTZ-J
$
a 9
$ FLUORINE (14s,5p,2d,1f) ->[8s,4p,2d,1f]
$ FLUORINE Diffuse (1s,1p,1d)
$ S-TYPE FUNCTIONS
  15   9   0
38624049.00000  0.4002D-07  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
5789645.000000  0.3000D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
867853.0000000  0.4152D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
130088.0000000  0.00003589  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
19500.00000000  0.0004675  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
2923.00000000  0.003959  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
664.50000000  0.02016  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
187.50000000  0.07907  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
60.62000000  0.2303  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
21.42000000  0.4331  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
7.95000000  0.3493  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
2.25700000  0.04507  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.88150000  -0.01112  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.30410000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.09158000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ P-TYPE FUNCTIONS
  6   5   0
43.8800000  0.01602000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  9.9260000  0.10050000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  2.9300000  0.30270000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.9132000  0.47140300  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.2672000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.0736100  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ D-TYPE FUNCTIONS
  3   3   0
3.1070000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.8550000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.2920000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

$ F-TYPE FUNCTIONS
  1   1   0
1.9170000  1.00000000

```

Cuadro 4.6: Sulfur aug-cc-pVTZ-J Basis-set.

```

$ aug-cc-pVTZ-J
$
a 16
$ SULFUR (16s,9p,5d,1f) ->[9s,6p,5d,1f]
$ SULFUR Diffuse (1s,1p,1d)
$ S-TYPE FUNCTIONS
  17  10  0
742396769.0000  0.4264D-08  -0.1178D-08  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
111230523.0000  0.3185D-07  -0.8783D-08  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
16665252.00000  0.4429D-06  -0.1224D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
2496892.000000  0.3819D-05  -0.1053D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
374100.0000000  0.00004994  -0.00001380  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
56050.00000000  0.0004247   -0.0001172  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
12760.00000000  0.002203    -0.0006101  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
3615.00000000  0.009197    -0.002554  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1183.00000000  0.03211     -0.009080  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
428.80000000  0.09468     -0.02770  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
167.80000000  0.2236      -0.07195  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
69.47000000  0.3744      -0.1464  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
29.84000000  0.3291      -0.1949  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
12.72000000  0.08477     0.007788  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
5.24400000  0.0003640   0.5167  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
2.21900000  0.001773    0.5411  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.77670000  -0.0008605  0.07188  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.34900000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.13220000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.04970000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

```

\$ P-TYPE FUNCTIONS

10	7	0					
574.40000000	0.002426	-0.0005919	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
135.80000000	0.01930	-0.004707	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
43.19000000	0.08869	-0.02222	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
15.87000000	0.2550	-0.06525	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
6.20800000	0.4348	-0.1186	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
2.48300000	0.3543	-0.09134	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
0.86880000	0.06134	0.2150	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
0.32290000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
0.10980000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000
0.00000000							
0.03510000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
1.00000000							

\$ D-TYPE FUNCTIONS

6	6	0					
23.1142000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
7.5918000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2.4935000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.2690000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.8190000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000
0.1010000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000

\$ F-TYPE FUNCTIONS

1	1	0
0.5570000	1.00000000	

4.2.2. Bases: sad-J

Las referencias apropiadas para todos los cuadros de esta sección son las correspondientes a:
Ref. [25, 75, 66].

Cuadro 4.7: Hydrogen sad-J Basis-set.

```

$ sad-J
$
a 1
$ HYDROGEN (10s,4p) ->[6s,4p]
$ S-TYPE FUNCTIONS
  10   6   0
64369.3600000  0.4290D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 9735.7312000  0.3152D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1472.5090000  0.00004345  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 222.7139100  0.0003685  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  33.6850140  0.004744  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
   5.0947880  0.03714  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
   1.1587860  0.1561  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
   0.3258400  0.2850  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
   0.1027410  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
   0.0324000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ P-TYPE FUNCTIONS
  4   4   0
1.1588000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.3258000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.1027000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.0324000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

```

Cuadro 4.8: Carbon sad-J Basis-set.

```

$ sad-J
$
a 6
$ CARBON (14s,5p,4d) ->[9s,5p,4d]
$ S-TYPE FUNCTIONS
  14   9   0
10559364.00000  0.7243D-07  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1576065.70000  0.5439D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
235239.8300000  0.7599D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
35111.33900000  0.00006578  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 5240.63530000  0.0008644  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 782.20480000  0.007289  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
178.35083000  0.03624  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 50.81594200  0.1306  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
16.82356200  0.3185  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 6.17577600  0.4379  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 2.41804900  0.2150  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.51190000  0.01366  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 1.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.15659000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.00000000  1.00000000  0.00000000
 0.04790000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ P-TYPE FUNCTIONS
  6   5   0
18.8418000  0.009572  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 4.1592400  0.05688  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 1.2067100  0.1904  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.3855400  0.3126  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
 0.1219400  0.000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
 0.0385680  0.000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ D-TYPE FUNCTIONS
  4   4   0
1.2067100  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.3855400  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.1219400  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.0385680  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

```

Cuadro 4.9: Nitrogen sad-J Basis-set.

```

$ sad-J
$
a 7
$ NITROGEN (14s,5p,2d) ->[9s,5p,4d]
$ S-TYPE FUNCTIONS
  14   9   0
15986424.00000  0.6461D-07  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
2398773.900000  0.4664D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
359937.6600000  0.6681D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
54008.89400000  0.00005595  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
8104.07160000  0.0007481  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1216.02150000  0.006131  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
277.23428000   0.03202  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
76.90402300   0.1176  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
25.87441900   0.2934  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
9.34676700    0.4510  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
3.57979400    0.2422  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.73961000    0.01667  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.22261700   0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.06700600   0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ P-TYPE FUNCTIONS
  6   5   0
26.8689870  0.01025  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
5.9912270  0.06293  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1.7508420  0.2029  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.5605110  0.3292  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.1759480  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.0552310  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ D-TYPE FUNCTIONS
  4   4   0
1.7508420  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.5605110  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.1759480  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.0552310  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

```


Cuadro 4.10: Nitrogen sad-J Basis-set.

```

$ sad-J
$
a 8
$ OXYGEN (14s,5p,4d) ->[9s,5p,4d]
$ S-TYPE FUNCTIONS
  14   9   0
21041985.00000  0.6340D-07  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
3157022.000000  0.4746D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
473661.9500000  0.6562D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
71065.59400000  0.00005664  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
10662.28500000  0.0007370  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1599.70970000  0.006210  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 364.72526000  0.03108  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
103.65179000  0.1157  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
 33.90580500  0.3012  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
12.28746900  0.4453  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  4.75680500  0.2421  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  1.00427100  0.01646  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.30068600  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.09003000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ P-TYPE FUNCTIONS
  6   5   0
34.8564630  0.01170  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  7.8431310  0.07193  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  2.3062490  0.2251  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.7231640  0.3590  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.2148820  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.0638500  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
$ D-TYPE FUNCTIONS
  4   4   0
2.3062000  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.7232000  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
0.2149000  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
0.0639000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000

```

Cuadro 4.11: Sulfur sad-J Basis-set.

```

$ sad-J
a 16
$ SULFUR (17s,10p,6d) ->[9s,7p,6d]
$ S-TYPE FUNCTIONS
  17   9   0
255547377.0000  0.1678D-07 -0.4654D-08  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
35889284.00000  0.1332D-06 -0.3655D-07  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
5040320.700000  0.2069D-05 -0.5736D-06  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
707866.8100000  0.00001879 -0.5162D-05  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
99413.40000000  0.0002739 -0.00007591  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
13961.70000000  0.002435 -0.0006702  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
3169.90000000  0.01231 -0.003451  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
902.46000000  0.04909 -0.01382  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
297.16000000  0.1509 -0.04600  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
108.70200000  0.3319 -0.1127  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
43.15500000  0.4085 -0.2054  1.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
18.10800000  0.1856 -0.09117  0.00000000  1.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
5.57050000  0.01241 0.5311  0.00000000  0.00000000  1.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
2.14270000 -0.001590 0.5853  0.00000000  0.00000000  0.00000000  1.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.43400000  0.00000000 0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
1.00000000  0.00000000 0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  0.00000000
0.15700000  0.00000000 0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  1.00000000 0.00000000
0.05680000  0.00000000 0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000  0.00000000
  0.00000000  0.00000000 1.00000000

```

\$ P-TYPE FUNCTIONS

10	7	0					
495.04000000	0.003123	-0.0007635	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
117.22000000	0.02425	-0.005903	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
37.50700000	0.1061	-0.02676	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
13.91000000	0.2830	-0.07236	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
5.50450000	0.4394	-0.1225	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
2.24330000	0.3139	-0.07018	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
0.77620000	0.04541	0.2614	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
0.29190000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000000							
0.10290000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000
0.00000000							
0.03630000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
1.00000000							

\$ D-TYPE FUNCTIONS

6	6	0					
5.4885000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2.0640000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.7762000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.2919000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.1029000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000
0.0363000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000

4.3. Apéndice III: Algunas Definiciones y Conmutadores

El uso de simetrías, en la segunda cuantización, conduce a un importante ahorro en el cálculo computacional tanto como a un mejor entendimiento de los mecanismos del fenómeno físico. Así, se usaron los generadores de los grupos unitarios $U(n)$, es decir los operadores partícula-hueco E y los operadores 2partículas-2huecos e , los cuales se leen como sigue

$$E_{pq} = p^\dagger q + \bar{p}^\dagger \bar{q} \quad (4.1)$$

$$E_{\bar{p}q} = \bar{p}^\dagger q - p^\dagger \bar{q} \quad (4.2)$$

y

$$e_{pq,rs} = p^\dagger r^\dagger s q + \bar{p}^\dagger r^\dagger s \bar{q} + p^\dagger \bar{r}^\dagger s q + \bar{p}^\dagger \bar{r}^\dagger s \bar{q} \quad (4.3)$$

Por otro lado, la simetría de espín no puede ser explotada en la relatividad porque el espín no es un buen número cuántico. La extensión natural al esquema relativista es la utilización de los operadores de simetría temporal o los así llamados operadores de inversión temporal adaptados de Kramers.

De aquí que, los operadores de permutación de Kramers T_{pq} cuya acción se da por el intercambio no solo de los operadores p y q sino también por el intercambio de espines, es decir, $T_{pq} p^\dagger q = \bar{q}^\dagger \bar{p}$ y $T_{pq} \bar{p}^\dagger q = \bar{q}^\dagger p$.

De otra manera, los operadores de Kramers de reemplazo simple vienen definidos por

$$X_{pq}^s = (1 + sT_{pq}) p^\dagger q \quad (4.4)$$

$$X_{\bar{p}q}^s = (1 + sT_{pq}) \bar{p}^\dagger q \quad (4.5)$$

$$X_{p\bar{q}}^s = (1 + sT_{pq}) p^\dagger \bar{q} \quad (4.6)$$

y los operadores de Kramers de reemplazo doble por

$$x_{pq,rs}^{s_1, s_2} = (1 + s_1 T_{pq})(1 + s_2 T_{pq}) p^\dagger r^\dagger s q \quad (4.7)$$

$$x_{\bar{p}q,rs}^{s_1, s_2} = (1 + s_1 T_{pq})(1 + s_2 T_{pq}) \bar{p}^\dagger r^\dagger s q \quad (4.8)$$

$$x_{p\bar{q},rs}^{s_1, s_2} = (1 + s_1 T_{pq})(1 + s_2 T_{pq}) p^\dagger r^\dagger s \bar{q} \quad (4.9)$$

$$x_{\bar{p}q,r\bar{s}}^{s_1, s_2} = (1 + s_1 T_{pq})(1 + s_2 T_{pq}) \bar{p}^\dagger \bar{r}^\dagger s q \quad (4.10)$$

$$x_{\bar{p}q,r\bar{s}}^{s_1, s_2} = (1 + s_1 T_{pq})(1 + s_2 T_{pq}) \bar{p}^\dagger r^\dagger s \bar{q} \quad (4.11)$$

$$x_{p\bar{q},r\bar{s}}^{s_1, s_2} = (1 + s_1 T_{pq})(1 + s_2 T_{pq}) p^\dagger r^\dagger s \bar{q} \quad (4.12)$$

Habiendo considerado las definiciones de los operadores X , se podría escribir los operadores R ^[150] en términos de un operador de permutación P_{pq} , el cual tiene las propiedades de intercambio de roles de p por q y vice versa sin cambios en sus espines, es decir, $P_{pq} p^\dagger q = q^\dagger p$, $P_{pq} \bar{p}^\dagger \bar{q} = \bar{q}^\dagger \bar{p}$ y $P_{pq} \bar{p}^\dagger q = q^\dagger \bar{p}$. Así,

$$R_{pq}^s(0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + sP_{pq}) X_{pq}^s \quad (4.13)$$

$$R_{pq}^s(1, 1) = -X_{p\bar{q}}^s \quad (4.14)$$

$$R_{pq}^s(1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - sP_{pq}) X_{pq}^s \quad (4.15)$$

$$R_{pq}^s(1, -1) = X_{\bar{p}q}^s \quad (4.16)$$

o en términos de los E 's, se leen

$$R_{pq}^s(0,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+sP_{pq})E_{pq}^+ \quad (4.17)$$

$$R_{pq}^s(1,1) = -\frac{1}{2}(1+sT_{pq})(E_{pq}^+ - E_{pq}^-) = -\frac{1}{2}(1+sT_{pq})(E_{pq}^+ + E_{pq}^-) \quad (4.18)$$

$$R_{pq}^s(1,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1-sP_{pq})E_{pq}^- \quad (4.19)$$

$$R_{pq}^s(1,-1) = \frac{1}{2}(1+sT_{pq})(E_{pq}^+ + E_{pq}^-) = \frac{1}{2}(1+sT_{pq})(E_{pq}^+ - E_{pq}^-) \quad (4.20)$$

Por lo tanto, de los conmutadores de los operadores X_{pq}^\pm [154, 148] podemos generalizar directamente a los operadores R_{pq}^\pm . Para cada caso ellos se leen,

$$\begin{aligned} [R_{pq}^{s_1}(0,0), R_{rs}^{s_2}(0,0)] &= (1+s_1T_{pq})(1+s_2P_{rs}) \\ &\times [\delta_{rq}R_{ps}^{-s_1s_2}(0,0) - \delta_{ps}R_{rq}^{-s_1s_2}(0,0)] \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} [R_{pq}^{s_1}(1,0), R_{rs}^{s_2}(1,0)] &= (1-s_1T_{pq})(1-s_2P_{rs}) \\ &\times [\delta_{rq}R_{ps}^{-s_1s_2}(0,0) - \delta_{ps}R_{rq}^{-s_1s_2}(0,0)] \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$[R_{pq}^{s_1}(1,1), R_{rs}^{s_2}(1,1)] = 0 \quad (4.23)$$

$$[R_{pq}^{s_1}(1,-1), R_{rs}^{s_2}(1,-1)] = 0 \quad (4.24)$$

y los conmutadores cruzados,

$$\begin{aligned} [R_{pq}^{s_1}(0,0), R_{rs}^{s_2}(1,0)] &= (1+s_1T_{pq})(1-s_2P_{rs}) \\ &\times (\delta_{rq}R_{ps}^{-s_1s_2}(1,0) - \delta_{ps}R_{rq}^{-s_1s_2}(1,0)) \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$[R_{pq}^{s_1}(0,0), R_{rs}^{s_2}(1,1)] = (1+s_1P_{pq})(1-s_2T_{rs})\delta_{rq}R_{ps}^{-s_1s_2}(1,1) \quad (4.26)$$

$$[R_{pq}^{s_1}(0,0), R_{rs}^{s_2}(1,-1)] = -(1+s_1P_{pq})(1-s_2T_{rs})\delta_{ps}R_{rq}^{-s_1s_2}(1,-1) \quad (4.27)$$

$$[R_{pq}^{s_1}(1,0), R_{rs}^{s_2}(1,1)] = (1-s_1P_{pq})(1-s_2T_{rs})\delta_{rq}R_{ps}^{-s_1s_2}(1,1) \quad (4.28)$$

$$[R_{pq}^{s_1}(1,0), R_{rs}^{s_2}(1,-1)] = -(1-s_1P_{pq})(1-s_2T_{rs})\delta_{ps}R_{rq}^{-s_1s_2}(1,-1) \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} [R_{pq}^{s_1}(1,1), R_{rs}^{s_2}(1,-1)] &= -(1-s_1P_{pq})(1-s_2P_{rs}) \\ &\times \delta_{rq}[R_{ps}^{-s_1s_2}(0,0) + R_{ps}^{-s_1s_2}(1,0)] \end{aligned} \quad (4.30)$$

Aun faltan los conmutadores entre R y ambas X y x . Sin embargo para los propósitos de esta tesis es suficiente considerar el conmutador entre los operadores singulete $R_{pq}^s(0,0)$, X_{pq}^s y $x_{pq,rs}^{s_1,s_2}$

$$[R_{pq}^{s_1}(0,0), X_{tu}^{s_2}] = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+s_1P_{pq})(1+s_1T_{pq})(\delta_{pu}X_{tq}^{-s_1s_2} - \delta_{tq}X_{pu}^{-s_1s_2}) \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} [R_{tu}^{s_3}(0,0), x_{pq,rs}^{s_1,s_2}] &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1+s_3P_{tu})(1+s_3T_{tu}) \\ &(\delta_{pu}x_{tq,rs}^{-s_1s_3,s_2} - \delta_{tq}x_{pu,rs}^{-s_1s_3,s_2} + \delta_{ru}x_{pq,ts}^{s_1,-s_2s_3} - \delta_{ts}x_{pq,ru}^{s_1,-s_2s_3}) \end{aligned} \quad (4.32)$$

4.4. Apéndice IV: Operadores Acoplados

Se muestra aquí una breve descripción de los operadores tensoriales acoplados adaptados al espín, es decir, $\{R_{pq}(0,0), R_{pq}(1,1), R_{pq}(1,0), R_{pq}(1,-1)\}$.

Un operador esférico tensorial acoplado X_Q^K se puede obtener por ^[151],

$$X_Q^K = \left\{ \bar{t}^{k_1}(1) \bar{u}^{k_2}(2) \right\}_Q^K = \sum_{q_1 q_2} t_{q_1}^{k_1}(1) u_{q_2}^{k_2}(2) \langle k_1 q_1, k_2 q_2 | K Q \rangle \quad (4.33)$$

donde, \bar{t}^{k_1} y \bar{u}^{k_2} opera sobre las diferentes partes de un sistema, por el momento estos pueden actuar sobre diferentes electrones, o el primero sobre el espín y el último sobre la órbita de un dado electrón. El producto escalar de los dos tensors se define por,

$$\bar{t}^k(1) \cdot \bar{u}^k(2) = \sum_q (-1)^q t_q^k(1) u_{-q}^k(2)$$

Los operadores $t_{q_1}^{k_1}$ y $u_{q_2}^{k_2}$ se transforman sobre las rotaciones como las autofunciones del momento angular $|k_1 q_1\rangle$ y $|k_2 q_2\rangle$

$$\begin{aligned} \langle k_1 q_1, k_2 q_2 | K Q \rangle &= \delta_{(q_1+q_2, Q)} \\ & \left[\frac{(2K+1)(k_1+k_2-K)!(k_1-q_1)!(k_2-q_2)!(K+Q)!(K+Q)!}{(k_1+k_2+K+1)!(K+k_1-k_2)!(K+k_2-k_1)!(k_1+q_1)!(k_1+q_1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \sum_r (-1)^{k_1-q_1+r} \frac{(k_1+q_1+r)!(k_2+K-q_1-r)!}{r!(K-Q-r)!(k_1-q_1-r)!(k_2-K+q_1+r)!} \end{aligned} \quad (4.34)$$

que tienen que cumplir las siguientes reglas de conmutación con los operadores adaptados a la inversión temporal, R ,

$$[\pm R, X_Q^K] = [K(K+1) - Q(Q+1)] \cdot X_{Q\pm 1}^K \quad (4.35)$$

$$[{}_0R, X_Q^K] = Q \cdot X_Q^K \quad (4.36)$$

Estos también tienen que transformarse bajo el operador de inversión temporal como,

$$X_Q^K = \pm (-1)^Q \cdot X_{-Q}^K \quad (4.37)$$

Todos los operadores siguientes son los de excitación como en el caso no relativista.

Usando estas ecuaciones para generar los operadores 2p-2h encontramos cinco operadores linealmente independientes con dos operadores singletes

$$S_{pqrs}'^1(0,0) = 1 \cdot R_{pq}^s(0,0) R_{rs}^s(0,0) + 1 \cdot R_{ps}^s(0,0) R_{rq}^s(0,0) \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} S_{pqrs}'^2(0,0) &= \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot \left(-R_{pq}^s(1,0) R_{rs}^s(1,0)\right) + \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot R_{ps}^s(1,0) R_{rq}^s(1,0) \\ &- \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot R_{pq}^s(1,1) R_{rs}^s(1,-1) + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot R_{ps}^s(1,1) R_{rq}^s(1,-1) \\ &- \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot R_{pq}^s(1,-1) R_{rs}^s(1,1) + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot R_{ps}^s(1,-1) R_{rq}^s(1,1) \end{aligned} \quad (4.39)$$

y tres tripletes

$$\begin{aligned} T_{pqrs}'^1(1,0) &= \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \left[1 \cdot \left(-R_{pq}^s(1,0) R_{rs}^s(0,0)\right) + 1 \cdot \left(R_{ps}^s(0,0) R_{rq}^s(1,0)\right) \right. \\ &\quad \left. + 1 \cdot \left(-R_{pq}^s(0,0) R_{rs}^s(1,0)\right) + 1 \cdot \left(R_{ps}^s(1,0) R_{rq}^s(0,0)\right) \right] \end{aligned} \quad (4.40)$$

$$T_{pqrs}'^2(1,0) = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \left[1 \cdot \left(R_{pq}^s(1,0) R_{rs}^s(0,0)\right) + 1 \cdot \left(-R_{ps}^s(0,0) R_{rq}^s(1,0)\right) \right]$$

$$+1 \cdot \left(-R_{pq}^s(0,0) R_{rs}^s(1,0) \right) + 1 \cdot \left(R_{ps}^s(1,0) R_{rq}^s(0,0) \right) \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} T_{pqrs}^{j3}(1,0) &= \left(\frac{1}{2} \right) \cdot \left[1 \cdot \left(R_{pq}^s(1,0) R_{rs}^s(0,0) \right) + 1 \cdot \left(R_{ps}^s(1,0) R_{rq}^s(0,0) \right) \right. \\ &\quad \left. + 1 \cdot \left(-R_{pq}^s(0,0) R_{rs}^s(1,0) \right) + 1 \cdot \left(-R_{ps}^s(0,0) R_{rq}^s(1,0) \right) \right] \quad (4.42) \end{aligned}$$

Luego, ellos pueden ser escritos en términos de cualquiera los X_{pq}^\pm o los E_{pq}^\pm :

$$\begin{aligned} S_{abj}^{j1}(0,0) &= \frac{1}{2} [(1 + \delta_{ij})(1 + \delta_{ab})]^{-\frac{1}{2}} \left[\left(X_{ai}^s X_{bj}^s + X_{aj}^s X_{bi}^s \right) + \left(X_{jb}^s X_{ia}^s + X_{ib}^s X_{ja}^s \right) \right. \\ &\quad \left. + s \left(X_{ai}^s X_{jb}^s + X_{aj}^s X_{ib}^s \right) + s \left(X_{ia}^s X_{bj}^s + X_{ja}^s X_{bi}^s \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} [(1 + \delta_{ij})(1 + \delta_{ab})]^{-\frac{1}{2}} \left[\left(E_{ai}^+ E_{bj}^+ + E_{aj}^+ E_{bi}^+ \right) + \left(E_{jb}^+ E_{ia}^+ + E_{ib}^+ E_{ja}^+ \right) \right. \\ &\quad \left. + s \left(E_{ai}^+ E_{jb}^+ + E_{aj}^+ E_{ib}^+ \right) + s \left(E_{ia}^+ E_{bj}^+ + E_{ja}^+ E_{bi}^+ \right) \right] \quad (4.43) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{abj}^{j2}(0,0) &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ab}) \left[\left(X_{ai}^s X_{bj}^s + X_{ia}^s X_{jb}^s \right) - s \left(X_{ai}^s X_{jb}^s + X_{ia}^s X_{bj}^s \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(X_{aj}^s X_{bi}^s + X_{ja}^s X_{ib}^s \right) + s \left(X_{aj}^s X_{ib}^s + X_{ja}^s X_{bi}^s \right) \right. \\ &\quad \left. + 2 \left(X_{ai}^s X_{bj}^s - X_{aj}^s X_{bi}^s \right) + 2 \left(X_{ia}^s X_{jb}^s - X_{ja}^s X_{ib}^s \right) \right] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ab}) \left[\left(E_{ai}^+ E_{bj}^+ - E_{aj}^+ E_{bi}^+ \right) + \left(E_{jb}^+ E_{ia}^+ - E_{ib}^+ E_{ja}^+ \right) \right. \\ &\quad \left. - s \left(E_{ai}^+ E_{jb}^+ - E_{aj}^+ E_{ib}^+ \right) - s \left(E_{ia}^+ E_{bj}^+ - E_{ja}^+ E_{bi}^+ \right) \right] \quad (4.44) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{abj}^{j1}(1,0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ab}) \left[\left(X_{aj}^s X_{bi}^s - X_{ai}^s X_{bj}^s \right) - \left(X_{ja}^s X_{ib}^s - X_{ia}^s X_{jb}^s \right) \right] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ab}) \left[\left(E_{aj}^+ E_{bi}^- + E_{bi}^+ E_{aj}^- \right) - \left(E_{ib}^+ E_{ja}^- + E_{ja}^+ E_{ib}^- \right) \right. \\ &\quad \left. + s \left(E_{aj}^+ E_{ib}^- - E_{aj}^+ E_{ib}^- \right) - s \left(E_{ja}^+ E_{bi}^s + E_{ja}^+ E_{bi}^s \right) \right] \quad (4.45) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{abj}^{j2}(1,0) &= (1 - \delta_{ab})(1 + \delta_{ij})^{-\frac{1}{2}} s \left[\left(X_{ai}^s X_{jb}^s - X_{aj}^s X_{ib}^s \right) - \left(X_{ia}^s X_{bj}^s - X_{ja}^s X_{bi}^s \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} (1 - \delta_{ab})(1 + \delta_{ij})^{-\frac{1}{2}} \left[\left(E_{bj}^+ E_{ai}^- + E_{aj}^+ E_{bi}^- \right) - \left(E_{jb}^+ E_{ia}^- + E_{ja}^+ E_{ib}^- \right) \right. \\ &\quad \left. + s \left(E_{jb}^+ E_{ai}^- - E_{aj}^+ E_{ib}^- \right) - s \left(E_{bj}^+ E_{ia}^- - E_{ja}^+ E_{bi}^- \right) \right] \quad (4.46) \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} T_{abj}^{j3}(1,0) &= (1 - \delta_{ij})(1 + \delta_{ab})^{-\frac{1}{2}} s \left[\left(X_{ai}^s X_{jb}^s + X_{aj}^s X_{ib}^s \right) - \left(X_{ia}^s X_{bj}^s + X_{ja}^s X_{bi}^s \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} (1 - \delta_{ij})(1 + \delta_{ab})^{-\frac{1}{2}} \left[\left(E_{bj}^+ E_{ai}^- + E_{bi}^+ E_{aj}^- \right) - \left(E_{jb}^+ E_{ia}^- + E_{ib}^+ E_{ja}^- \right) \right. \\ &\quad \left. + s \left(E_{ai}^+ E_{jb}^- + E_{aj}^+ E_{ib}^- \right) - s \left(E_{ia}^+ E_{bj}^- + E_{ja}^+ E_{bi}^- \right) \right] \quad (4.47) \end{aligned}$$

En cada caso ocurre que $S_{pqrs}^{ji}(0,0) = S_{srqp}^{ji}(0,0)$ y $T_{pqrs}^{j1}(1,0) = T_{srqp}^{j1}(0,0)$, donde $i = 1, 2$ y $j = 1, 2, 3$

Se ve que cada operador acoplado S_{pqrs}^{ji} o T_{pqrs}^{j1} escrito en términos de los operadores E_{qp} adaptados al espín se convierte en combinación lineal de cuatro operadores, los cuales son los ya conocidos, de excitación S_{pqrs}^i y T_{pqrs}^i , de la teoría no relativista [92, 96], y los correspondientes operadores de desexcitación más dos términos que se anulan cuando se aplican al estado de referencia de Hartree-Fock.

4.4.1. Los operadores R forman un $SU(2)$

Brevemente, los operadores de momento de inversión temporal adaptadas, R , son definidos por,

$${}_x R_{pq}^s = -\frac{1}{2} (X_{p\bar{q}}^s + X_{\bar{p}q}^s) \quad (4.48)$$

$${}_y R_{pq}^s = \frac{i}{2} (X_{p\bar{q}}^s - X_{\bar{p}q}^s) \quad (4.49)$$

$${}_z R_{pq}^s = -\frac{1}{2} (X_{pq}^s - sX_{qp}^s) \quad (4.50)$$

De las relaciones de conmutación de las ecs.(4.50), estos cumplimentan un álgebra de Lie [159, 160].

$$\left[\sum_p iR_{pp}^{s_1}, jR_{rs}^{s_2} \right] = -i2_k R_{rs}^{-s_1 s_2} \quad (4.51)$$

con $i, j, k = x, y, z$.

Donde los operadores de subida, bajada y cero coinciden con los operadores ya vistos R y son,

$$\pm R_{pq}^s = \pm ({}_x R_{pq}^s \pm i{}_y R_{pq}^s) \equiv R_{pq}^s (1, \pm 1) \quad (4.52)$$

$${}_0 R_{pq}^s = \frac{{}_z R_{pq}^s}{\sqrt{2}} \equiv R_{pq}^s (1, 0) \quad (4.53)$$

4.4.2. Los Operadores Acoplados S y T son Operadores Tensoriales:

Los operadores tensoriales acoplados cumplen las condiciones para ser operadores tensoriales. Así, para los dos operadores singuletes tenemos

$$\left[{}_0 R, S_{pqrs}^i (0, 0) \right] = 0 \quad (4.54)$$

$$\left[\pm R, S_{pqrs}^i (0, 0) \right] = 0 \quad (4.55)$$

Y para los operadores triplete tenemos

$$\left[{}_0 R, T_{pqrs}^j (1, 0) \right] = 0 \quad (4.56)$$

$$\left[\pm R, T_{pqrs}^j (1, 0) \right] = \sqrt{2} \left[t \cdot R_{pq}^s (1, \pm 1) R_{rs}^s (0, 0) + t \cdot R_{pq}^s (0, 0) R_{rs}^s (1, \pm 1) \right. \\ \left. + t \cdot R_{ps}^s (1, \pm 1) R_{rq}^s (0, 0) + t \cdot R_{ps}^s (0, 0) R_{rq}^s (1, \pm 1) \right] \quad (4.57)$$

donde $i = 1, 2$; $j = 1, 2, 3$ y $t = +$ or $-$ dependen de j .

4.4.3. Algunas Identidades

Una muy bien conocida propiedad es:

$$p^\dagger q r^\dagger s = \delta_{qr} p^\dagger s - \delta_{ps} r^\dagger q + r^\dagger s p^\dagger q \quad (4.58)$$

por lo tanto,

$$X_{pq}^{s_1} X_{rs}^{s_2} = X_{rs}^{s_2} X_{pq}^{s_1} + \delta_{rq} X_{ps}^{-s_1 s_2} - \delta_{ps} X_{rq}^{-s_1 s_2} \quad (4.59)$$

$$E_{pq}^{s_1} E_{rs}^{s_2} = E_{rs}^{s_2} E_{pq}^{s_1} + \delta_{rq} E_{ps}^{s_1 s_2} - \delta_{ps} X_{rq}^{s_1 s_2} \quad (4.60)$$

Finalmente, para un dado par de operadores excitación y desexcitación, es decir, ai y bj es posible demostrar para ambos X y E que:

$$X_{ai}^{s_1} X_{bj}^{s_2} = X_{bj}^{s_2} X_{ai}^{s_1} \quad (4.61)$$

$$X_{ia}^{s_1} X_{jb}^{s_2} = X_{jb}^{s_2} X_{ia}^{s_1} \quad (4.62)$$

$$E_{ai}^{s_1} E_{bj}^{s_2} = E_{bj}^{s_2} E_{ai}^{s_1} \quad (4.63)$$

$$E_{ia}^{s_1} E_{jb}^{s_2} = E_{jb}^{s_2} E_{ia}^{s_1} \quad (4.64)$$

4.4.4. Conmutadores de R

Las relaciones de conmutación elemental son:

$$[{}_0R, R_{pq}^s(0, 0)] = 0 \quad (4.65)$$

$$[{}_0R, R_{pq}^s(1, 0)] = 0 \quad (4.66)$$

$$[{}_0R, R_{pq}^s(1, 1)] = 4R_{pq}^s(1, 1) \quad (4.67)$$

$$[{}_0R, R_{pq}^s(1, -1)] = -4R_{pq}^s(1, -1) \quad (4.68)$$

$$[{}_+R, R_{pq}^s(0, 0)] = 0 \quad (4.69)$$

$$[{}_+R, R_{pq}^s(1, 0)] = 2\sqrt{2}R_{pq}^s(1, 1) \quad (4.70)$$

$$[{}_+R, R_{pq}^s(1, 1)] = 0 \quad (4.71)$$

$$[{}_+R, R_{pq}^s(1, -1)] = 2\sqrt{2}R_{pq}^s(1, 0) \quad (4.72)$$

$$[{}_ -R, R_{pq}^s(0, 0)] = 0 \quad (4.73)$$

$$[{}_ -R, R_{pq}^s(1, 0)] = 2\sqrt{2}R_{pq}^s(1, -1) \quad (4.74)$$

$$[{}_ -R, R_{pq}^s(1, 1)] = 2\sqrt{2}R_{pq}^s(1, 0) \quad (4.75)$$

$$[{}_ -R, R_{pq}^s(1, -1)] = 0 \quad (4.76)$$

De la misma manera, es también posible demostrar que los operador r cumplen estas condiciones y se convierten en operadores pseudo-tensoriales.

4.5. Apéndice V: Algunas Consideraciones Básicas

En este apéndice se muestran algunas de las operaciones elementales que fueron aplicadas en el capítulo 3. Los operadores R_{pq}^s son definidos por las ecs. (4.13 - 4.14). Así, teniendo en cuenta que $x_{pq,rs}^{s_1,s_2}$ son expresables en términos de $X_{pq}^{s_1}$ y $X_{rs}^{s_2}$, se puede obtener las siguientes expresiones directamente

$$\begin{aligned} x_{pq,rs}^{s_1,s_2} &= X_{pq}^{s_1} X_{rs}^{s_2} - p^\dagger s \delta_{qr} - s_1 \bar{q}^\dagger s \delta_{\bar{p}r} - s_2 p^\dagger \bar{r} \delta_{q\bar{s}} - s_1 s_2 \bar{q}^\dagger \bar{r} \delta_{\bar{p}\bar{s}} \\ &= X_{pq}^{s_1} X_{rs}^{s_2} - (1 + s_1 T_{pq}) (1 + s_2 T_{rs}) (p^\dagger s \delta_{qr}) \end{aligned} \quad (4.77)$$

En las siguientes operaciones se considerara que $\delta_{pq} = \delta_{\bar{p}\bar{q}}$ and $\delta_{\bar{p}q} = \delta_{p\bar{q}} = 0$

Además, otra importante consideración son los valores esperados de estos operadores, y de algunos productos de ellos.

$$\langle DF | R_{pq}^s (0,0) | DF \rangle = \frac{2}{\sqrt{2}} (n_q + s n_p) \delta_{pq} \quad (4.78)$$

$$\langle DF | R_{pq}^s (1,1) | DF \rangle = 0 \quad (4.79)$$

$$\langle DF | R_{pq}^s (1,0) | DF \rangle = 0 \quad (4.80)$$

$$\langle DF | R_{pq}^s (1,-1) | DF \rangle = 0 \quad (4.81)$$

$$\begin{aligned} \langle DF | R_{pq}^{s_1} (0,0) R_{rs}^{s_2} (0,0) | DF \rangle &= 2(n_s + s_1 s_2 n_r) \delta_{qr} \delta_{ps} + 2(s_1 n_s + s_2 n_r) \delta_{qs} \delta_{pr} \\ &\quad - 2(n_q n_s + s_1 s_2 n_p n_r) \delta_{qr} \delta_{ps} - 2(s_1 n_p n_s + s_2 n_q n_r) \delta_{qs} \delta_{pr} \\ &\quad + 4(n_q + s_1 n_p) (n_s + s_2 n_r) \delta_{pq} \delta_{rs} \end{aligned} \quad (4.82)$$

y así sucesivamente, hasta el producto de cinco operadores $R_{pq}^s (0,0)$

$$\langle DF | X_{pq}^s | DF \rangle = (n_q + s n_p) \delta_{pq} \quad (4.83)$$

$$\begin{aligned} \langle DF | X_{pq}^{s_1} X_{rs}^{s_2} | DF \rangle &= (n_s + s_2 n_r) (n_q + s_1 n_p) \delta_{pq} \delta_{rs} \\ &\quad + (n_r + n_s) \delta_{qr} \delta_{ps} - (n_s n_q + s_1 s_2 n_r n_p) \delta_{ps} \delta_{qr} \end{aligned} \quad (4.84)$$

$$\begin{aligned} \langle DF | x_{pq,rs}^{s_1,s_2} | DF \rangle &= (n_q + s_1 n_p) (n_s + s_2 n_r) \delta_{pq} \delta_{rs} \\ &\quad - (n_s n_q + s_1 s_2 n_r n_p) \delta_{qr} \delta_{ps} \end{aligned} \quad (4.85)$$

4.5.1. Funciones de Onda

Cuando usamos el esquema de perturbación Møller-Plesset, la corrección de primer orden a la función de onda consiste del determinante doblemente excitado (DED) con respecto a la referencia o estado de orden cero, es decir, Dirac-Fock (DF). Así, para $\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}$ se tiene

$$\begin{aligned} |0^{(1)}\rangle &= \sum_{DED} \frac{\langle DED | \hat{V} | DF \rangle}{E_0 - \langle DED | \hat{F} | DED \rangle} |DED\rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_I \sum_{ij,ab} \kappa_{ij}^{ab}(I) S'_{ajib}(I) |DF\rangle \end{aligned} \quad (4.86)$$

donde $I = 1, 2$ y DF corresponde al estado con la energía más baja E_0 , el estado base. Luego,

$$\begin{aligned}
\kappa_{ij}^{ab}(1) &= \frac{\langle DF | S'_{jbia}(1) \widehat{V} | DF \rangle}{E_0 - \langle DF | S'_{jbia}(1) \widehat{F} S'_{aibj}(1) | DF \rangle} \\
&= \frac{1}{\sqrt{(1 + \delta_{ij})(1 + \delta_{ab})}} \frac{(\langle ab | ij \rangle + \langle ab | ji \rangle + CC)}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \quad (4.87)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\kappa_{ij}^{ab}(2) &= \frac{\langle DF | S'_{jbia}(2) \widehat{V} | DF \rangle}{E_0 - \langle DF | S'_{jbia}(2) \widehat{F} S'_{aibj}(2) | DF \rangle} \\
&= \frac{1}{4} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{(1 + \delta_{ij})(1 + \delta_{ab})}} \frac{(\langle ab | ij \rangle - \langle ab | ji \rangle + CC)}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \quad (4.88)
\end{aligned}$$

La corrección de segundo orden a la función de onda consiste de determinantes excitados simples, dobles, triples y cuádruples con respecto al estado de referencia, aquí el estado DF. Sin embargo, del análisis de orden ^[92] se ve que solo los determinantes simplemente excitados (SED) son necesarios. Luego,

$$\begin{aligned}
|0^{(2)}\rangle &= \frac{\langle SED | \widehat{V} | 0^{(1)}\rangle}{E_0 - \langle SED | \widehat{F} | SED \rangle} | SED \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{ia} \kappa_i^a R_{ai}^+(0,0) | DF \rangle \quad (4.89)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\kappa_k^c &= \frac{1}{4} \sum_I \sum_{ij,ab} \frac{\langle DF | R_{kc}^+(0,0) \widehat{V} \kappa_{ij}^{ab}(I) S'_{aibj}(I) | DF \rangle}{E_0 - \langle DF | R_{kc}^+ \widehat{F} R_{ck}^+ | DF \rangle} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k)} \left(\sum_{jbc} \langle ab | jc \rangle \tilde{\kappa}_{ij}^{bc} - \langle ki | jb \rangle \tilde{\kappa}_{jk}^{ba} + CC \right) \quad (4.90)
\end{aligned}$$

4.5.2. Matrices Densidad

La matriz densidad de una-partícula es dada por

$$\begin{aligned}
\rho_{pq} &= \langle 0 | \sqrt{2} R_{pq}^s(0,0) | 0 \rangle \\
&= \langle 0 | X_{pq}^s + s X_{qp}^s | 0 \rangle = \langle 0 | E_{pq} + s E_{qp} | 0 \rangle \quad (4.91)
\end{aligned}$$

luego, la matriz densidad de orden cero ocupada-ocupada se escribe como

$$\rho_{ij}^{(0)} = 2(1 + s1) \delta_{ij} \quad (4.92)$$

Esta integral es no nula sólo para $s = (+)$. Los ordenes de las matrices densidad ocupada-virtual y virtual-virtual son nulos tanto como todo el primer orden. Ahora el segundo orden se define por

$$\begin{aligned}
\rho_{pq} &= \langle O^1 | \sqrt{2} R_{pq}^s(0,0) | O^1 \rangle \\
&+ \langle O^2 | \sqrt{2} R_{pq}^s(0,0) | DF \rangle + \langle DF | \sqrt{2} R_{pq}^s(0,0) | O^2 \rangle \quad (4.93)
\end{aligned}$$

Así, las matrices densidad de Segundo orden ocupada-ocupada, virtual-virtual y ocupada-virtual son respectivamente

$$\begin{aligned}
\rho_{ij}^{(2)} &= -\sum_{abk} \left(\kappa_{ik}^{ab} \kappa_{jk}^{ab} + s \kappa_{jk}^{ab} \kappa_{ik}^{ab} \right) \\
\rho_{ab}^{(2)} &= \sum_{ijc} \left(\kappa_{ij}^{ac} \kappa_{ij}^{bc} + s \kappa_{ij}^{bc} \kappa_{ij}^{ac} \right) \\
\rho_{ai}^{(2)} &= \sqrt{2} \left(\kappa_i^a + \kappa_a^i \right)
\end{aligned} \tag{4.94}$$

La matriz densidad de dos-partículas esta dada por

$$\begin{aligned}
\pi_{pq,rs} &= \langle 0 | 2R_{pq}^s(0,0) R_{rs}^s(0,0) | 0 \rangle \\
&= \langle 0 | \left(X_{pq}^{s_1} + s_1 X_{qp}^{s_1} \right) \left(X_{rs}^{s_2} + s_2 X_{sr}^{s_2} \right) | 0 \rangle \\
&= \langle 0 | (E_{pq} + s_1 E_{qp}) (E_{rs} + s_2 E_{sr}) | 0 \rangle
\end{aligned} \tag{4.95}$$

Luego, las matrices densidad de orden cero ocupada-ocupada-ocupada-ocupada, ocupada-virtual-virtual-ocupada y virtual-ocupada-ocupada-virtual se escriben como

$$\begin{aligned}
\pi_{ij,kl}^{(0)} &= 4(1+s_1)(1+s_2) \delta_{ij} \delta_{kl} \\
\pi_{ia,bj}^{(0)} &= 2\delta_{ij} \delta_{ab} \\
\pi_{ai,jb}^{(0)} &= 2s_1 s_2 \delta_{ij} \delta_{ab}
\end{aligned} \tag{4.96}$$

La primera integral es no nula solo para $s_1 = s_2 = (+)$ las otras combinaciones dan un resultado nulo. La matriz densidad de primer orden de dos partículas esta definida por

$$\begin{aligned}
\pi_{pq,rs} &= \langle O^1 | 2R_{pq}^s(0,0) R_{rs}^s(0,0) | DF \rangle \\
&+ \langle DF | 2R_{pq}^s(0,0) R_{rs}^s(0,0) | O^1 \rangle
\end{aligned} \tag{4.97}$$

Así, las matrices densidad de Segundo orden ocupada-virtual-ocupada-virtual, virtual-ocupada-virtual-ocupada, ocupada-virtual-virtual-ocupada y virtual-ocupada-ocupada-virtual son respectivamente

$$\begin{aligned}
\pi_{ia,jb}^{(2)} &= \kappa_{ij}^{ab} \\
\pi_{ai,bj}^{(2)} &= \kappa_{ij}^{ab} \\
\pi_{ia,bj}^{(2)} &= \kappa_{ij}^{ab} \\
\pi_{ai,jb}^{(2)} &= \kappa_{ij}^{ab}
\end{aligned} \tag{4.98}$$

4.6. Apéndice VI: Publicaciones

4.6.1. Publicación 1

The use of locally dense basis sets in the calculation of indirect nuclear spin-spin coupling constant: The vicinal coupling constants in $H_3C - CH_2X$ ($X = H, F, Cl, Br, I$). P. F. Provasi, G. A. Aucar and S. P. A. Sauer, J. Chem. Phys., 112 : 6201 (2000).

4.6.2. Publicación 2

The effect of lone pairs and electronegativity on the indirect nuclear spin-spin coupling constant in CH_2X ($X = CH_2, NH, O, S$): Ab initio calculation using optimized contracted basis sets. P. F. Provasi, G. A. Aucar and S. P. A. Sauer, J. Chem. Phys., 115 : 1324 (2001)

4.6.3. Publicación 3

Propagator Matrices as Matrices of Power's Series. I. It's Zeroth Order and the Pople-Santry Model. C. A. Gomez, P. F. Provasi and G. A. Aucar, J. of Molec. Struct. (Theochem), 584 : 159 (2002).

4.6.4. Publicación 4

Propagator Matrices as Matrices of Power's Series. II. It's Relationship with HF's Stability Problem and Alternative Solution. C. A. Gomez, P. F. Provasi and G. A. Aucar, J. of Molec. Struct. (Theochem), 585 : (2002). In Press.

4.6.5. Publicación 5

The effect of substituents on the indirect nuclear spin-spin coupling constant: Methan- and Ethanimine, Mathanal- and Ethanaloxime. P. F. Provasi, G. A. Aucar and S. P. A. Sauer, Int. J. Molec. Sci. Accepted.

4.6.6. Publicación 6

Prediction of Unexpected Large Longe Range F-F Indirect Spin-spin Coupling Constant. P. F. Provasi, G. A. Aucar and S. P. A. Sauer, In preparation.

4.6.7. Publicación 7

Relativistic second order polarization propagator approximation. P. F. Provasi, G. A. Aucar and S. P. A. Sauer, In preparation.

Bibliografía

- [1] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24:89, 1928.
- [2] V. Fock. *Z. Phys.*, 61:126, 1930.
- [3] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 35:210, 1930.
- [4] D. R. Hartree. *The calculation of the atomic structure*. Wiley, New York, 1957.
- [5] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69, 1951.
- [6] J. M. Schulman and D. M. Kaufman. *J. Am. Chem. Soc.*, 53:477, 1970.
- [7] P. A. M. Dirac. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 25:62, 1929.
- [8] P. F. Provasi, G. A. Aucar, and S. P. A. Sauer. *J. Chem. Phys.*, 112:6201, 2000.
- [9] C. Altona, J. H. Ippel, A. J. A. Westra Hoekzema, C. Erkelens, M. Groesbeek, and L. A. Donders. *Magn. Reson. Chem.*, 27:564, 1989.
- [10] E. S. Nielsen, P. Jørgensen, and J. Oddershede. *J. Chem. Phys.*, 73:6238, 1980.
- [11] J. Geertsen and J. Oddershede. *J. Chem. Phys.*, 90:301, 1984.
- [12] T. Enevoldsen, J. Oddershede, and S. P. A. Sauer. *Theor. Chem. Acc.*, 100:275, 1998.
- [13] J. Kaski, P. Lantto, J. Vaara, and J. Jokisaari. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:3993, 1998.
- [14] S. P. A. Sauer. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30:3773, 1997.
- [15] J. Frenkel. *Wave Mechanics:Advanced General Theory*. Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [16] C. Froese-Fischer and K. M. S. Saxena. *Phys. Rev.*, A 9:1498, 1974.
- [17] E. Dagaard and P. Jørgensen. *J. Chem. Phys.*, 69:3833, 1978.
- [18] D. L. Yager and P. Jørgensen. *J. Chem. Phys.*, 71:755, 1979.
- [19] D. L. Yager and P. Jørgensen. *Chem Phys. Lett.*, 65:77, 1979.
- [20] P. Hohenberg and W. Khon. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [21] W. Khon and L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, 26:1133, 1965.
- [22] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:4648, 1993.
- [23] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [24] B. Mihlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss. *Chem. Phys. Lett.*, 157:200, 1989.
- [25] P. F. Provasi, G. A. Aucar, and S. P. A. Sauer. *J. Chem. Phys.*, 115:1324, 2001.

- [26] P. Lantto, J. Vaara, and T. Helgaker. *J. Chem. Phys.*, 117:5998, 2002.
- [27] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and Pound R. V. *Phys. Rev.*, 69:37, 1946.
- [28] F. Bloch, W. W. Hansen, and M. E. Packard. *Phys. Rev.*, 69:127, 1946.
- [29] N. F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 78:699, 1950.
- [30] N. F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 91:303, 1953.
- [31] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:457, 27.
- [32] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [33] J. Geertsen, J. Oddershede, W. T. Raynes, and T. L. Marvin. *J. Mol. Phys.*, 82:29, 1994.
- [34] R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. P. A. Sauer, and J. Oddershede. *J. Mol. Phys.*, 92:77, 1997.
- [35] R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. P. A. Sauer, and J. Oddershede. *J. Mol. Phys.*, 94:851, 1998.
- [36] J. Vaara, J. Lounila, K. Ruud, and T. Helgaker. *J. Chem. Phys.*, 109:8388, 1998.
- [37] R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. Kirpekar, J. Oddershede, and S. P. A. Sauer. *J. Chem. Phys.*, 112:3735, 2000.
- [38] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, K. Cui, Q. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, T. Fox, D. J. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. *Gaussian98, Revision A.11.2*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [39] T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Heattig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, S. P. A. Sauer, P. R. Taylor, and O. Vahtras. *DALTON, an electronic structure program, Release 1.2*. <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>, 2001.
- [40] T. Saue, V. Bakken, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen, and Visscher L. *Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, Release 3.2*. <http://dirac.chem.sdu.dk/doc/reference.shtml>, 2001.
- [41] L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga, and W. C. Nieuwpoort. *Comp. Phys. Commun.*, 81:120, 1994.
- [42] L. Visscher, W. A. de Jong, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga, and W. C. Nieuwpoort. *Methods and Techniques for Computational Chemistry, METECC-5*. E. Clementi and G. Corongiu, eds, p. 169-218, STEF, Cagliari, 1995.

- [43] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud, and A. Górska. *Theor. Chem. Acc.*, 99:175, 1998.
- [44] J. Guilleme and J. San Fabián. *J. Chem. Phys.*, 109:8168, 1998.
- [45] B. Swirles. *Proc. R. Soc. London A*, 152:625, 1935.
- [46] P. Pyykko. *Theor. Chem. Acc.*, 103:214, 2000.
- [47] T. Helgaker, M. Jaszuński, and K. Ruud. *Chem. Rev.*, 99:293, 1999.
- [48] P. Lantto. *Electronic Structure Studies on NMR Spin-spin Coupling and Nuclear Shielding Tensors*. Report series in Physical Science - University of Oulu, 2002.
- [49] J. Vaara, J. Jokisaari, R. E. Wasylishen, and D. L. Bryce. *Prog. Nuc. Magn. Res. Spect.*, 41:233, 2002.
- [50] M. J. S. Dewar and W. Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, 99:4899, 1977.
- [51] Mason J. *Multinuclear NMR*. Plenum Press, 1987.
- [52] N. F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 78:567, 1950.
- [53] I. Millis, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu. *Quantities Units and Symbols in Physical Chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford, 1993.
- [54] J. Linderberg and Y. Öhrn. *Propagator in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, 1973.
- [55] D. J. Rowe. *Rev. Mod. Phys.*, 40:153, 1968.
- [56] H. D. Cohen and C. C. J. Roothaan. *J. Chem. Phys.*, 43:534, 1965.
- [57] J. A. Pople, J. W. McIver Jr., and N. S. Ostlund. *J. Chem. Phys.*, 49:2960, 1968.
- [58] S. F. Boys. *Proc. R. Soc. London A*, 200:542, 1950.
- [59] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, 2000.
- [60] S. Huzinaga and M. Klobukowski. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 135:403, 1986.
- [61] J. Almlöf and P. R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, 86:4070, 1987.
- [62] T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [63] J. Almlöf, T. Helgaker, and P. R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, 92:3029, 1990.
- [64] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 96:6796, 1992.
- [65] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 51:2657, 1969.
- [66] A. J. Sadlej. *Teor. Chim. Acta*, 79:123, 1991.
- [67] A. J. Sadlej. *Teor. Chim. Acta*, 81:45, 1991.
- [68] A. J. Sadlej. *Teor. Chim. Acta*, 81:339, 1992.
- [69] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, and M. Schindler. *NMR Basic Principles and Progress*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [70] S. Huzinaga. *Approximate Atomic Functions*. University of Alberta, Edmonton, 1971.

- [71] C. M. Reeves and M. C. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 39:11, 1963.
- [72] S. Huzinaga, M. Klobukowski, and H. Tatewaki. *Can. J. Chem.*, 63:1812, 1985.
- [73] S. Huzinaga, M. Klobukowski, and H. Tatewaki. *Chem. Phys. Lett.*, 120:509, 1985.
- [74] S. Huzinaga and B. Migel. *Chem. Phys. Lett.*, 175:289, 1990.
- [75] A. J. Sadlej. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 53:1995, 1988.
- [76] E. U. Condon and E. Shortley. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, 1935.
- [77] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, 1996.
- [78] J. A. Pople and R. K. Nesbet. *J. Chem. Phys.*, 22:571, 1954.
- [79] C. Møller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46:618, 1934.
- [80] B. O. Roos, P. R. Tylor, and P. E. M. P. E. M. Siegbahn. *Chem. Phys.*, 48:157, 1980.
- [81] B. O. Roos. *Int. J. Quantum Chem.*, S 14:175, 1980.
- [82] J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen, and H. J. Aa. Jensen. *J. Chem. Phys.*, 89:2185, 1988.
- [83] P. Å. P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos. *Chem. Phys. Lett.*, 245:189, 1989.
- [84] P. J. Knowles, M. Schütz, and H. J. Werner. *Ab initio Methods for Electron Correlation in Molecules*. Modern Method and Algorithms of Quantum Chemistry Proceedings - Winterschool - Forschungszentrum Jülich - Germany. Edited by J. Grotendorst, 2000.
- [85] P. W. Atkins and R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press - 3rd Edition, 1997.
- [86] D. N. Zubarev. *Sov. Phys. Usp.*, 3:320, 1960.
- [87] D. N. Zubarev. *Non-Equilibrium Statistical Mechanics*. Consultant Bureau, New York, 1964.
- [88] M. A. Ball and A. D. McLahlan. *J. Molec. Phys.*, 7:501, 1964.
- [89] A. D. McLahlan and M. A. Ball. *Rev. Mod. Phys.*, 36:844, 1964.
- [90] T. H. Dunning and V. McKoy. *J. Chem. Phys.*, 47:1735, 1967.
- [91] P. Jørgensen and J. Lindenberg. *Int. J. Quantum Chem.*, 4:587, 1970.
- [92] J. Oddershede, P. Jørgensen, and D. L. Yeager. *Comput. Phys. Rep.*, 2:33, 1984.
- [93] D. N. Zubarev. *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. Consultants Bureau, New York, 1974.
- [94] S. P. A. Sauer. *The Ab Initio Calculation of Properties*. 3rd. MERCOSUR Winter School on Molecular Physics, Corrientes, 2001.
- [95] P. Jørgensen and J. Simons. *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*. Academic Press, 1981.
- [96] M. J. Packer, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, Aa. H. J. Jensen, and J. Oddershede. *J. Chem. Phys.*, 105:5886, 1996.

- [97] J. Geertsen, J. Oddershede, W. T. Raynes, and G. E. Scuseria. *J. Magn. Reson.*, 93:458, 1991.
- [98] L. Visscher and K. G. Dyall. *J. Chem. Phys.*, 104:9040, 1996.
- [99] L. Visscher, J. Styszyński, and W. C. Nieuwpoort. *J. Chem. Phys.*, 105:1987, 1996.
- [100] P. Lantto and J. Vaara. *J. Chem. Phys.*, 114:5482, 2001.
- [101] D. J. Thouless. *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems*. Academic, New York, 1961.
- [102] J. Čížek and J. Paldus. *J. Chem. Phys.*, 47:3976, 1967.
- [103] G. Chambaud, B. Levy, and P. Millie. *Theoret. Chim. Acta*, 48:103, 1978.
- [104] G. E. Scuseria and R. H. Contreras. *Theoret. Chim. Acta*, 59:437, 1981.
- [105] G. E. Scuseria, A. R. Engelmann, and R. H. Contreras. *Theoret. Chim. Acta*, 61:49, 1982.
- [106] G. E. Scuseria and R. H. Contreras. *Chem. Phys. Lett.*, 93:425, 1982.
- [107] R. Righini, C. G. Giribert, M. C. Ruíz de Azúa, and R. H. Contreras. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 210:199, 1990.
- [108] G. A. Aucar and R. H. Contreras. *J. Magn. Reson.*, 93:413, 1991.
- [109] R. H. Contreras, M. C. Ruíz de Azúa, C. G. Giribert, G. A. Aucar, and R. Lobayan de Bonczok. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 284:249, 1993.
- [110] R. M. Lobayan and G. A. Aucar. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 452:1, 1998.
- [111] R. M. Lobayan and G. A. Aucar. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 452:13, 1998.
- [112] V. M. S. Gil and W. von Philipsborn. *Magn. Res. Chem.*, 27:409, 1989.
- [113] G. E. Scuseria, J. Geertsen, and J. Oddershede. *J. Chem. Phys.*, 90:2338, 1989.
- [114] H. Fukui, T. Tsuji, and K. Miura. *J. Am. Chem. Soc.*, 103:3652, 1981.
- [115] C. A. Gómez, P. F. Provasi, and G. A. Aucar. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 584:159, 2002.
- [116] S. P. A. Sauer, P. F. Provasi, and G. A. Aucar. *In preparation*.
- [117] P. F. Provasi, G. A. Aucar, and S. P. A. Sauer. *Int. J. Mol. Sci.*, 4:231, 2003.
- [118] D. W. Lepard, D. M. C. Sweeney, and H. L. Welsh. *Can. J. Phys.*, 40:1567, 1962.
- [119] H. Koroniak, K. W. Palmer, W. R. Dolbier Jr., and G-Q. Zhang. *Magn. Reson. Chem.*, 31:748, 1993.
- [120] G. E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*, 127:236, 1986.
- [121] S. Kirpekar and S. P. A. Sauer. *Ther. Chem. Acc.*, 103:146, 1999.
- [122] M. Hayashi, M. Fujitake, T. Inagusa, and S. Miyazaky. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 216:9, 1990.
- [123] M. Hyashi and T. Inagusa. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 220:103, 1990.
- [124] T. Inagusa and M. Hayashi. *J. Mol. Spectrosc.*, 129:160, 1988.

- [125] T. Inagusa, M. Fujitake, and M. Hayashi. *J. Mol. Spectrosc.*, 128:456, 1988.
- [126] R. E. Overill and M. F. Guest. *Chem. Phys. Lett.*, 98:229, 1983.
- [127] G. Fronzoni and V. Galasso. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 122:327, 1985.
- [128] G. E. Scuseria. *Chem. Phys.*, 107:417, 1986.
- [129] R. H. Contreras and J. E. Peralta. *Prog. Nuc. Magn. Res. Spect.*, 37:321, 2000.
- [130] R. L. Lichter, D. E. Dorman, and R. Wasylshen. *J. Am. Chem. Soc.*, 96:930, 1974.
- [131] V. Wray. *Prog. Nuc. Magn. Reson. Spect.*, 13:177, 1979.
- [132] B. Braillon, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, and J. M. Denis. *Nouv. J. Chim.*, 6:121, 1982.
- [133] T. Yonezawa and I. Morishima. *J. Molec. Spectrosc.*, 27:210, 1968.
- [134] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 98:1358, 1993.
- [135] S. P. A. Sauer, C. K. Møller, H. Koch, I. Paldarov, and V. Spirko. *Chem. Phys.*, 238:385, 1998.
- [136] P. F. Provasi, G. A. Aucar, and S. P. A. Sauer. *In preparation*.
- [137] H. Fukui, K. Miura, H. Matsuda, and T. Baba. *J. Chem. Phys.*, 97:2299, 1992.
- [138] S. A. Perera, H. Sekino, and R. J. Barlett. *J. Chem. Phys.*, 101:2186, 1994.
- [139] P. Pyykkö. *Adv. Quantum. Chem.*, 11:353, 1978.
- [140] P. Pyykkö. *Chem. Rev.*, 88:563, 1988.
- [141] W. Kutzelnig. *Theor. Chim. Acta*, 73:173, 1986.
- [142] T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede. *J. Chem. Phys.*, 112:3493, 2000.
- [143] G. A. Aucar and J. Oddershede. *Int. J. Quantum Chem.*, 47:425, 1993.
- [144] G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher, and H. J. Aa. Jensen. *J. Chem. Phys.*, 110:6208, 1999.
- [145] L. Visscher. *Relativity and Electron Correlation in Chemistry*. ter verkrijging van het doctoraat in de Wiskunde en Natuurwetenschappen aan de Rijksuniversiteit Groningen, 1993.
- [146] L. Visscher, T. Saue, W. C. Nieuwpoort, K. Fægri, and O. Gropen. *J. Chem. Phys.*, 99:6704, 1993.
- [147] L. Visscher, K. G. Dyall, and T. J. Lee. *J. Quantum Chem. Symp.*, 29:411, 1995.
- [148] H. J. Aa. Jensen, K. G. Dyall, T. Saue, and K. Fægri. *J. Chem. Phys.*, 104:4083, 1996.
- [149] W. A. de Jong, J. Styszyński, L. Visscher, and W. C. Nieuwpoort. *J. Chem. Phys.*, 108:5177, 1998.
- [150] G. A. Aucar, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede. *Chem. Phys. Lett.*, 232:47, 1995.
- [151] I. Lindgren and J. Morrison. *Atomic Many-Body Theory*. Springer-Verlag, 1982.

- [152] K. G. Dayall. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. 2nd. MERCOSUR Sommer School on Molecular Physics, Corrientes, 2000.
- [153] G. A. Aucar. *Chem. Phys. Letters*, 254:13, 1996.
- [154] T. Fleig. *Konfigurationswechselwirkung und Spinoptimierung in der Zweikomponentigen Relativistischen Quantentheorie von Vielteilchensystemen*. zur Erlangung der Doktorwürde der Hohem Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität Bonn, 1998.
- [155] J. Sucher. *Phys. Rev.*, 22:348, 1980.
- [156] J. Sucher. *Relativistic, Quantum Electrodynamics and Weak Interaction Effects in Atoms*. AIP Conference Proceeding 189, New York, 1989.
- [157] R. E. Moss. *Advanced Molecular Quantum Mechanics*. Chapman and hall, London, 1973.
- [158] S. Wilson, I. P. Grant, and B. L. Gyorffy. *The Effect of Relativity in Atoms, Molecules and the Solid State*. Plenum Press, New York, 1990.
- [159] M. D. Gould and J. S. Battle. *J. Chem. Phys.*, 98:8843, 1993.
- [160] M. D. Gould and J. S. Battle. *J. Chem. Phys.*, 99:5983, 1993.