



# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

**PROPAGADORES DE POLARIZACION. FUNDAMENTOS Y  
NUEVOS DESARROLLOS.**

LIC. TERESITA SANTA CRUZ

TESIS DOCTORAL PRESENTADA A LA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL  
NORDESTE PARA LA OBTENCION  
DEL DOCTORADO EN CIENCIAS FISICAS

DIRECTOR: DR. GUSTAVO A. AUCAR

OCTUBRE 2020



# Resumen

El formalismo de Propagadores de Polarización ha sido empleado en diversas áreas de la física atómica y molecular debido a que es un método *ab initio* muy robusto y consistente desde un punto de vista analítico, además de que su aplicación al cálculo y análisis de propiedades de respuestas atómica y molecular es suficientemente preciso. Dichos cálculos requieren de aproximaciones que derivan de los diferentes órdenes de aproximación en teoría de perturbaciones, dentro de los cuales se describe la propiedad estudiada. Estas aproximaciones introducen ciertas incertidumbres a segundo orden de aproximación.

En esta tesis doctoral se estudió en profundidad el formalismo de propagadores de polarización con el objetivo de introducir mejoras en la consistencia teórica del mismo. En particular, una modificación al segundo orden de aproximación, denominada SOPPA, para hacerla invariante ante una transformación unitaria de orbitales moleculares. Dicha mejora requirió la imposición de varias condiciones que surgen de los principios básicos de la cuántica, como por ejemplo, la invariancia ante una transformación unitaria de la matriz densidad. A partir de ello, se demuestran la importancia y ventajas de exigir la consistencia a segundo orden y la invariancia de los observables que surgen del formalismo, como las energías de excitación del sistema y los valores observables de la propiedad estudiada. También se muestran los resultados obtenidos con la modificación propuesta del formalismo luego de eliminar la matriz  $B(2)$  del código DALTON para el cálculo de propiedades magnéticas de diversos sistemas moleculares.

Los cálculos que demuestran la validez del formalismo son no relativistas por la simplicidad de utilizar las herramientas ya dadas por el código DALTON. Sin embargo, el formalismo que es invariante ante una transformación unitaria, también es válido dentro del régimen relativista. Por otro lado, para destacar la importancia de los efectos relativistas en los sistemas moleculares que contienen átomos de la cuarta fila de la tabla periódica en adelante en esta tesis también se estudiaron los efectos relativistas sobre propiedades de respuesta de átomos pertenecientes a enlaces de hidrógeno en sistemas de haluros y algunos sistemas de aplicación biológica, como el malonaldehído sustituido, tomando como descriptores los efectos relativistas en propiedades de la RMN.

Del estudio de los enlaces de hidrógeno en sistemas con átomos pesados y semi pesados se obtuvo como resultado que los enlaces de hidrógeno transmiten los efectos relativistas; por lo tanto, es importante incluir adecuadamente la descripción de efectos relativistas cuando se estudian sistemas con enlaces de hidrógeno y átomos de la cuarta fila de la tabla periódica en adelante .

## Agradecimientos

Deseo agradecer a la Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agrimensura, a los profesores y formadores que dedicaron su tiempo a la enseñanza en las distintas áreas de conocimiento por las cuales fui atravesando durante todo este tiempo. También quiero agradecer a Conicet e Instituto IMIT, quienes financiaron y fueron el soporte institucional propicio para que se desarrollara esta tesis doctoral.

De forma particular, agradezco a mi director de tesis, Gustavo A. Aucar, por su tiempo, apoyo y disponibilidad de su persona y conocimientos, por orientarme en la investigación de un tema tan apasionante en mis estudios doctorales y por brindarme las herramientas necesarias para continuar en mi futuro trabajo profesional.

También quisiera agradecer a mis compañeros de oficina que me ayudaron y crearon un clima de trabajo bueno y amable. Agradezco a mi familia por su apoyo incondicional, por alentarme y brindarme afecto y contención a lo largo de los años. Por último, agradezco a Dios, Creador y Autor de todas las cosas.



# Índice general

Resumen . . . . .	III
Agradecimientos . . . . .	V
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Teoría de Propagadores de polarización</b>	<b>7</b>
2.1. Integrales de camino . . . . .	8
2.2. Definición del propagador de polarización . . . . .	10
2.3. Ecuación de movimiento en el formalismo de propagadores. . . . .	15
2.4. Aproximaciones del propagador de polarización exacto. . . . .	17
2.4.1. Aproximación de primer orden: RPA . . . . .	20
2.4.2. Aproximación de segundo orden: SOPPA . . . . .	21
2.4.3. Aproximación SOPPA-CCSD . . . . .	23
2.5. Transformación unitaria de orbitales moleculares (OMs). . . . .	25
2.5.1. Transformación unitaria de la matriz densidad . . . . .	28
<b>3. Propiedades magnéticas en sistemas moleculares.</b>	<b>31</b>
3.1. Enlaces de Hidrógeno. . . . .	32

3.2.	Efectos relativistas en sistemas con elementos semipesados. . . . .	34
3.3.	Métodos que incluyen efectos relativistas. . . . .	35
3.3.1.	El modelo LR-ESC de dos componentes . . . . .	39
3.3.2.	Correcciones relativistas del Apantallamiento Magnético Nuclear. . . . .	40
<b>4.</b>	<b>Invariancia de los propagadores de polarización frente a transformaciones unitarias</b>	<b>45</b>
4.1.	Invariancia frente a una transformación unitaria de OMs. . . . .	46
4.1.1.	Invariancia de $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ al nivel RPA de aproximación . . . . .	49
4.1.2.	No invariancia de $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ a nivel SOPPA . . . . .	51
4.1.3.	Invariancia de los momentos de transición . . . . .	55
4.2.	Cálculo de propiedades RMN con SOPPA-Modificado. . . . .	58
<b>5.</b>	<b>Descriptores espectroscópicos del enlace de hidrógeno</b>	<b>68</b>
5.1.	Efectos relativistas en monómeros y dímeros con haluros. . . . .	69
5.2.	Efectos relativistas en sistemas moleculares con un átomo semipesado	77
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>88</b>
<b>A.</b>	<b>Propiedades del formalismo de superoperadores</b>	<b>92</b>
<b>B.</b>	<b>Términos correspondientes al desarrollo del modelo LRESC</b>	<b>94</b>
<b>C.</b>	<b>Cálculos de matrices en relación a la transformación unitaria</b>	<b>96</b>
C.1.	Propiedades de las integrales de Intercambio-Coulomb. . . . .	96



C.2. Transformación unitaria de los elementos diagonales de las matrices del propagador principal a nivel RPA. . . . .	97
C.3. Transformación unitaria de los elementos diagonales de la matriz $\tilde{C}(1)D^{-1}C(1)$ . . . . .	98
C.4. Transformaciones unitarias del producto de momentos de transición. .	99
<b>D. Tablas de resultados en el estudio de enlace de hidrógeno</b>	<b>101</b>
D.1. Tablas de datos correspondientes al estudio del enlace de hidrógeno .	101
<b>Bibliografía</b>	<b>104</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Los propagadores de polarización son una poderosa herramienta teórica que fue inicialmente desarrollada y aplicada dentro del régimen no relativista (NR) al cálculo de propiedades atómicas y moleculares hace más de 40 años [1, 2]. Su generalización al régimen relativista (R) se produjo a principios de los años 90 [3] y muy recientemente se logró demostrar que su origen más fundamental se encuentra dentro del formalismo de integrales de camino [4]. Este último paso da pistas sobre por qué las expresiones de las ecuaciones de movimiento de los propagadores son las mismas en los regímenes relativista y NR. Surgen entonces nuevos desafíos relativos al origen de los propagadores de polarización y sus posibles aplicaciones. En particular en cuanto a las aproximaciones utilizadas en los estudios sobre propiedades de respuesta en sistemas atómicos y moleculares, la vigencia de los presupuestos válidos en el régimen NR dentro del régimen relativista, y la restricción de invariancia ante una transfor-

mación unitaria, para manipulación y aplicación del método a pequeños y grandes sistemas moleculares utilizando orbitales localizados.

Los principios de la física cuántica se pueden formular explícitamente mediante dos formalismos diferentes, aunque equivalentes: a) aquel mediante el cual las variables dinámicas se reemplazan por operadores lineales que actúan sobre funciones de onda o vectores de estado que pertenecen al espacio de Hilbert [5, 6]. En este formalismo, desarrollado por Schrödinger, Heisenberg, Dirac, entre otros, las relaciones de conmutación básicas entre las variables dinámicas elementales están bien definidas. b) El formalismo de integrales de camino [7, 8], desarrollado inicialmente por Richard Feynman, en el cual el propagador es la variable dinámica básica. Este formalismo se utiliza principalmente en la teoría cuántica de campos o QFT (por sus siglas en inglés) e introduce un modo directo de describir el cómo se transmite una perturbación desde un dado punto espacio temporal a cualquier otro.

En un artículo reciente se demostró que los propagadores de polarización pueden ser derivados del segundo formalismo anteriormente mencionado [4]. A partir de una función generatriz efectiva se obtienen los propagadores utilizados en la química cuántica. Dicha función generatriz se puede definir en un marco relativista o no relativista. Sin embargo, a partir de las expresiones relativistas se pueden obtener las expresiones NR aumentando la velocidad de la luz a infinito [3]. Por tanto será relevante determinar si esta característica tan importante se encuentra ya en las integrales de camino que definen la función generatriz y luego cómo se puede obtener una función generatriz NR a partir de su expresión relativista.

Se ha demostrado [9] que a partir de esta función generatriz es posible construir una matriz densidad según el formalismo de propagadores de polarización, de forma análoga a la matriz densidad conocida en el área de la termodinámica estadística. La matriz densidad debe cumplir ciertas propiedades que son fundamentales para garantizar que dicha matriz reúne toda la información del sistema. De ser así, cabe preguntarse si es posible relacionar esta matriz densidad con la definición de amplitud de probabilidad dada por el propagador y cómo encontrar la probabilidad de propagación de la perturbación en el sistema.

En particular, la traza de la matriz densidad debe ser invariante ante una transformación unitaria, ya que la traza debe ser la misma independientemente de la base de orbitales moleculares que se utilice debido a que está dada por los autovalores de la matriz (elementos diagonales de la matriz) [10]. Dentro del grupo de trabajo en el que se desarrolló esta tesis doctoral se demostró, de manera empírica y dentro del régimen NR, que el esquema SOPPA (Second Order Polarization Propagator Approximation) no es invariante frente a una transformación unitaria [11, 12]. Si bien los resultados obtenidos con el esquema de aproximación SOPPA tradicional (utilizando orbitales canónicos) y con Loc-SOPPA [12] no son iguales, su diferencia no es mayor al 10 %. Por tanto resulta de interés estudiar las razones por las cuales el esquema de propagadores de polarización a segundo orden no es invariante.

Se ha encontrado que el propagador principal a segundo orden de aproximación posee excitaciones de tercer y mayores órdenes provenientes de la matriz  $B(2)$  del propagador principal [13, 14]. Por lo tanto, las inconsistencias del segundo orden de

aproximación de propagadores de polarización despiertan el interés por mejorar la coherencia del formalismo a segundo orden de aproximación.

Con esta tesis se resuelve el problema del origen de la no invariancia ante una transformación unitaria del propagador principal a nivel SOPPA de aproximación, partiendo de la matriz densidad expresada dentro del formalismo de propagadores de polarización a nivel no relativista y tomando como fundamento la invariancia de la energías de excitación del sistema a diferentes órdenes.

Así como las energías de excitación propias de un sistema deben mantenerse invariantes ante cualquier tipo de representación que se utilice para describir la evolución del sistema cuántico, las propiedades de respuesta del mismo también lo deben ser. Por lo tanto, son los observables que surgen de la traza del cuadrado de los momentos de transición [14, 15] los que están asociados a la propiedad estudiada y estos deben ser invariantes ante una transformación unitaria.

El análisis teórico de cualquier fenómeno cuántico requiere la aplicación de un formalismo coherente a partir del cual se pueda describir y predecir la evolución de los sistemas cuánticos de interés, y luego predecir o reproducir los resultados probables de una medición hecha sobre los mismos. Para estudiar las propiedades espectroscópicas de sistemas cuánticos, atómicos o moleculares, se debe perturbar estos sistemas con campos internos o externos. No existe en la actualidad un método de estudio que permita una descripción precisa que pueda aplicarse a todos los tipos de sistemas moleculares. Por lo tanto, a partir de las propiedades y tipo de sistema que se deseen estudiar, algunos métodos son más apropiados que otros, dentro de los cuales también se incluye la separación entre el régimen relativista y no relativista.

Dentro de la química cuántica una de las características de mayor interés son los tipos de enlaces que existen dentro de los sistemas moleculares e intramoleculares. Por lo tanto, a lo largo de los años se han empleado distintos métodos y estudiado diferentes propiedades de los enlaces para conocer la naturaleza de los mismos. Sin embargo, aunque los enlaces covalentes son los más comúnmente estudiados en la bibliografía, debido a que están presente en la mayoría de los sistemas moleculares, creció mucho el interés por definir de manera más precisa a los enlaces de hidrógeno, ya que los mismos se comportan de manera diferente dependiendo del entorno y son muy importantes, principalmente en los sistemas biológicos.

Por otra parte, hasta el presente existen pocos estudios sobre como se comportan los enlaces de hidrógenos en los sistemas que contienen átomos pesados, es decir, donde los efectos relativistas pueden ser importantes. En esta tesis doctoral se introducen descriptores de los enlaces de hidrógenos mediante el estudio de propiedades magnéticas como el apantallamiento magnético y el acoplamiento indirecto espín-espín dentro de sistemas que contengan elementos pesados o semi-pesados (4 fila de la tabla periódica).

Se han desarrollado métodos de cálculo para el régimen relativista, denominados de cuatro componentes e implementados en códigos computacionales como el DIRAC, que contienen los efectos relativistas mas relevantes. Sin embargo, estos implican un mayor costo computacional a media que aumenta el tamaño del sistema. En la búsqueda de la eficiencia y rapidez computacional, sin perder la precisión de los resultados, se han desarrollados muchos métodos de aproximación con los cuales se

trabaja con dos componentes en lugar de cuatro, disminuyendo de esta forma el costo computacional.

En el grupo de trabajo se ha desarrollado el formalismo denominado Linear-Response Elimination of Small Component (LRESC) [16, 17, 18] en el cual se incluyen, de manera explícita, los efectos relativistas a partir de expresiones que se basan en la teoría de perturbaciones. A diferencia de otros métodos de aproximación, LRESC permite conocer las contribuciones de los diferentes términos que componen la propiedad de estudio. Inicialmente, este método fue desarrollado para el estudio del apantallamiento magnético nuclear. Dicho modelo contiene limitaciones reflejadas en los cálculos de propiedades magnéticas en los sistemas con átomos pesados pertenecientes a la 5<sup>a</sup> fila de la Tabla Periódica, con una diferencia del 10 % respecto de los cálculos con métodos de cuatro componentes. [19, 20] De manera contemporánea se ha desarrollado un modelo equivalente denominado Breit-Pauli Perturbation Theory (BPPT) [21, 22] que contiene limitaciones semejantes.

A partir del estudio de los enlaces de hidrógeno en sistemas con átomos pesados y semi-pesados, particularmente con el método LRESC, se puede obtener con mayor detalle la influencia de los efectos relativistas en los mismos.

## Capítulo 2

# Teoría de Propagadores de polarización

Los propagadores fueron introducidos en la física estadística por Zubarev en 1960 [23] con la intención de describir la respuesta de un sistema a una perturbación externa. Desde el principio, los propagadores de polarización están fuertemente relacionados a las propiedades de respuesta. El método de propagadores fue introducido dentro de la física atómica y molecular hace más de cincuenta años [24, 25, 26]. Sus primeras aplicaciones se concentraron en el cálculo de energía total del estado fundamental, en particular, en la energía de correlación [24]. Entre otras de sus primeras aplicaciones se pueden mencionar la descripción de la ionización molecular, los procesos de excitación y luego las propiedades de respuesta entre átomos y moléculas.

Con anterioridad a ellos se propusieron tanto las funciones de Green como las integrales de camino por Feynman. Muy recientemente se demostró que el formalismo



de propagador de polarización puede surgir a partir de las integrales camino reescritas en un modo adecuado [4].

## 2.1. Integrales de camino

Un sistema cuántico puede ser descripto conociendo los diferentes estados en los que éste pueda encontrarse. A su vez, cada estado está relacionado con una amplitud de probabilidad y existen muchos caminos por los cuales un estado se transforma en otro del mismo sistema.

Dependiendo de las características del sistema cuántico de interés, esta amplitud de probabilidad se obtiene resolviendo una ecuación de onda que sea válida en un régimen relativista o no relativista. Para partículas con baja velocidad se utiliza la ecuación de Schrödinger y para partículas con velocidades cercanas a las de la luz, la ecuación de Dirac.

Fue Feynman quien propuso expresar el formalismo de la física cuántica de un modo diferente del de Schrödinger, Heisenberg y Dirac. Propuso la idea de que la trayectoria de una partícula, para pasar de un estado a otro, está asociada a la amplitud de probabilidad de transición. Por lo tanto, la sumatoria de todos los posibles caminos que contribuyen a la amplitud de probabilidad total de transición de un punto  $a$  a otro punto  $b$  es [8]

$$K(a, b) = \sum \phi[x(t)] \tag{2.1}$$

donde  $K(a, b)$  es la amplitud de probabilidad y  $\phi[x(t)]$  la contribución de cada camino. Cada función tiene una fase proporcional a la integral de mínima acción.

Feynman derivó también la relación entre la función de onda que satisface la ecuación de Schrödinger y las integrales de camino  $K$  [8]. Se debe tener presente una de las características más importantes de la función de onda  $\Psi$  definida como amplitud de probabilidad: la resultante de la integral de  $\Psi^*\Psi$  debe ser constante. En términos de integrales de camino, esto significa que si  $f$  es la función de onda en un tiempo  $t_a$ , luego, en otro tiempo  $t_b$  la función de onda será:

$$\Psi(b) = \int_{-\infty}^{\infty} K(b, a)f(a)dx_a \quad (2.2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(b)\Psi(b)dx_b = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(a)f(a)dx_a. \quad (2.3)$$

Por conservación de la probabilidad se debe cumplir,

$$\int_{-\infty}^{\infty} K^*(b; x'_a, t_a)K(b; x_a, t_a)dx_b = \delta(x'_a - x_a). \quad (2.4)$$

$K(b, a)$  es la función de Green para la ecuación de Schrödinger, siendo  $\delta$  la delta de Dirac. Por lo tanto, las integrales de caminos son equivalentes a las funciones de Green. Las primeras son integrales de campos y correcciones cuánticas que describen la probabilidad de que una partícula que estaba en un determinado punto espacio temporal se encuentre luego en otro punto espacio temporal diferente. Por otra parte, en las funciones de Green los campos son tratados como operadores que describen la

probabilidad de propagación de una perturbación o excitación de un punto a otro. Ambas son equivalentes.

Debido a que la perturbación se propaga a todo el sistema molecular, la ecuación 2.4 es siempre válida para la propagación de una perturbación a cualquier punto espacio. A partir de estos conceptos se pueden derivar los propagadores de polarización dentro del formalismo de integrales de camino.

## 2.2. Definición del propagador de polarización

La teoría de la respuesta lineal a una perturbación externa dependiente del tiempo en un sistema atómico o molecular está fuertemente relacionada con la teoría de funciones de Green de dos tiempos [27].

A continuación se considera que un sistema dado tiene un Hamiltoniano independiente del tiempo  $H_0$ , y se busca calcular la respuesta lineal en un determinado momento producido por una perturbación externa  $W(t)$ . La interacción entre el sistema en estudio y la perturbación se denomina  $V(\mathbf{r})$ , la cual es dependiente del tiempo y del espacio. Cuando  $t \rightarrow -\infty$ ,  $W(t)$  es nulo, por lo tanto,  $V(\mathbf{r}) = 0$ . Como ejemplo se toma una perturbación periódica,

$$V(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega V(\mathbf{r}) e^{-i\omega t + \epsilon t} \quad (2.5)$$

donde  $\epsilon$  es una cantidad infinitesimal positiva, y  $V(\mathbf{r})$  es función hermítica. La ecuación de autovalores depende del tipo de sistema por estudiar,

$$H_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle \quad (2.6)$$

$$(H_0 + V) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.7)$$

donde los estados  $|0\rangle$  y  $|\Psi\rangle$  son los autoestados exactos del sistema no perturbado y perturbado, respectivamente.

Para derivar una expresión de la respuesta lineal del sistema a la perturbación  $W(t)$ , es conveniente describir la evolución temporal del operador densidad para el estado  $|\Psi\rangle$  en la representación de interacción.

$$\rho_I(t) = e^{iH_0t} |\Psi\rangle \langle\Psi| e^{-iH_0t} = |\Psi_I\rangle \langle\Psi_I| \quad (2.8)$$

De dicho operador densidad surge la siguiente ecuación de movimiento,

$$i \frac{d}{dt} \rho_I = [V_I(t), \rho_I(t)] \quad (2.9)$$

donde  $V_I(t) = e^{iH_0t} V e^{-iH_0t}$ , y  $[H_0, \rho_I] = 0$ . Integrando la ecuación 2.9,

$$\rho_I(t) = \rho_0 - i \int_{-\infty}^t [V_I(t'), \rho_I(t')] dt'. \quad (2.10)$$

Se puede obtener la solución de la ecuación 2.10 de forma iterativa si la perturbación es pequeña, usando  $\rho_0$  como la aproximación de  $\rho_I$  a orden cero. Al insertar el orden

cero en el conmutador se obtiene la siguiente expresión de respuesta lineal,

$$\rho_I(t) = \rho_0 - i \int_{-\infty}^t [V_I(t'), \rho_0] dt' \quad (2.11)$$

Esta ecuación en la representación de Schrödinger se expresa como

$$\rho(t) = \rho_0 - i \int_{-\infty}^t [V(t' - t), \rho_0] dt' \quad (2.12)$$

donde,

$$\rho(t) = |\Psi\rangle \langle \Psi|. \quad (2.13)$$

En la teoría de respuesta lineal se describe el comportamiento temporal del valor medio de un operador arbitrario  $P$  cuando se introduce una perturbación externa.

Se parte de la expresión

$$\langle \Psi | P | \Psi \rangle = Tr(\rho P), \quad (2.14)$$

y teniendo en cuenta la ecuación 2.12

$$\langle \Psi | P | \Psi \rangle = \langle 0 | P | 0 \rangle - i \int_{-\infty}^t Tr[V(t' - t) \rho_0 P - \rho_0 V(t' - t) P] dt'. \quad (2.15)$$

La traza tiene la siguiente propiedad de invariancia:  $Tr(ABC) = Tr(CAB)$ . Al aplicarla en la ecuación 2.15, se obtiene una expresión para el desarrollo temporal del valor medio de  $P$ :

$$\langle \Psi | P | \Psi \rangle = \langle 0 | P | 0 \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle P; V(t' - t) \rangle \rangle^r dt' \quad (2.16)$$

$$\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle^r = -i\Theta(t - t') \langle 0|[P(t), Q(t')]|0\rangle \quad (2.17)$$

La ecuación 2.17 se denomina función de Green retardada de dos tiempos.

Como se mencionó al final de la sección anterior, la función de Green de dos tiempos se puede obtener también a partir del formalismo de integrales de camino. Cuando  $t_i \rightarrow -\infty$  y  $t_f \rightarrow \infty$ , la siguiente ecuación se convierte en la definición de integral de camino del propagador de Feynman.

$$\langle 0, t_f | T[q(t_A)q(t_B)] | 0, t_i \rangle = N \int D_q q(t_A) q(t_B) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} L dt} \quad (2.18)$$

donde T es el operador de ordenamiento temporal, q son las coordenadas generalizadas,  $D_q = \prod d_q$  y L el operador Lagrangiano. De la expresión 2.18 se puede obtener la relación entre la función generatriz y el propagador de Feynman.

$$Z_0[J] = \int Dq e^{\frac{i}{\hbar} \int dt (L + Jq)} \quad (2.19)$$

$Z_0[J]$  es la función generatriz de la función de Green que incluye todos los diagramas de Feynman conectados y no conectados y J es una perturbación externa sobre el estado fundamental del sistema.

A partir del formalismo de integrales de camino adaptada a la descripción de la transmisión de las perturbaciones en un sistema molecular, se demostró que se puede obtener la función generatriz de los propagadores de polarización [4],

$$\begin{aligned}
Z_{[P,Q]} &= \int D|\tilde{\mathbf{h}}\rangle e^{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle)(\mathbf{h}|+P|\tilde{\mathbf{h}}\rangle)(\mathbf{h}|+Q|\tilde{\mathbf{h}}\rangle)(\mathbf{h}|} \\
&= Z_{[0]} e^{W_{[P,Q]}}
\end{aligned} \tag{2.20}$$

donde

$$W_{[P,Q]} = (P|\tilde{\mathbf{h}}\rangle)(\mathbf{h}|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle)^{-1}(\mathbf{h}|Q), \tag{2.21}$$

y  $\mathbf{h}$  es un conjunto de operadores de excitación de orden infinito. La ecuación 2.21 representa también el propagador de polarización expresado mediante el formalismo de super-operadores y será definida con mayor detalle más adelante en el desarrollo de esta tesis.

La función generatriz 2.20 es análoga a la función de partición utilizada en termodinámica estadística. Conocida dicha función de partición,  $Z = tr(e^{-\beta\hat{H}})$ , el operador densidad del sistema se escribe como [10],

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{Z} \tag{2.22}$$

Por este motivo, y teniendo en cuenta la ecuación 2.20, se puede definir una matriz densidad que sea válida dentro del formalismo de propagadores de polarización [9].

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{e^{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle)(\mathbf{h}|}}{Z_{[0]}} \tag{2.23}$$

A partir de esta expresión se hace explícita la dependencia de la matriz densidad con la inversa del propagador principal.

## 2.3. Ecuación de movimiento en el formalismo de propagadores.

En esta sección se describe en forma concisa la importancia y el uso del formalismo de propagadores de polarización definido en la ecuación 2.17, utilizando el lenguaje de segunda cuantización, el cual es una herramienta útil y compacta que facilita el desarrollo analítico de las ecuaciones.

La aplicación del propagador a problemas concretos depende de la elección de los operadores P y Q. Si ambos conservan el número de partículas, son operadores bosónicos y, para nuestros estudios, mono-electrónicos,

$$P(t) = \sum_{ij} P_{ij} a_i^\dagger(t) a_j(t). \quad (2.24)$$

En estos casos  $\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle$  se convierte en el propagador de polarización, donde  $a_i^\dagger(t)$  y  $a_j(t)$  son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente.  $P_{ij} = \langle i | P | j \rangle$ , siendo  $\{|i\rangle\}$  un conjunto de funciones mono-electrónicas dadas en segunda cuantización. Además, el elemento  $P_{ij}$  es un coeficiente que cuantifica la conexión generada por el operador P entre los estados  $|i\rangle$ ,  $|j\rangle$ .

Como el número de partículas se conserva, el operador P(t) genera una perturbación o polarización del sistema en el tiempo t. Por lo tanto,  $\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle$  describe cómo una dada polarización se propaga a través del sistema físico en estudio. A partir de la elección de P y Q se puede definir el rango de los propagadores de polarización. Si ambos operadores P y Q, son operadores de posición, se obtiene un propagador



de polarización que determina la dinámica de la polarizabilidad. Por lo tanto, de la apropiada elección de esos operadores, se obtiene el propagador de polarización que determina otras propiedades de respuesta como, por ejemplo, el apantallamiento magnético nuclear.

Dentro del lenguaje de segunda cuantización en la representación de las energías, se obtiene una nueva expresión de la ecuación 2.17,

$$\langle\langle P, Q \rangle\rangle_{E+i\epsilon}^r = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{n \neq 0} \left[ \frac{\langle 0|P|n\rangle \langle n|Q|0\rangle}{E - E_n + E_0 + i\epsilon} - \frac{\langle 0|Q|n\rangle \langle n|P|0\rangle}{E + E_n - E_0 + i\epsilon} \right] \quad (2.25)$$

Los polos de la ecuación 2.25 son las energías de excitación y  $E_0$  corresponde a la energía exacta del sistema. Los residuos corresponden a los momentos de transición. Por lo tanto, el propagador por sí mismo determina la respuesta lineal del sistema a las perturbaciones externas.

Aplicando la derivada temporal al propagador se obtiene su ecuación de movimiento, la cual se expresa dentro del formalismo de superoperadores (cuyas propiedades se encuentran en el Apéndice A) como [28, 29],

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = (P|\tilde{\mathbf{h}})(\mathbf{h}|(E\hat{I} - \hat{H}_0)|\tilde{\mathbf{h}})^{-1}(\mathbf{h}|Q). \quad (2.26)$$

Esta expresión es equivalente a la de la ecuación 2.21. La ecuación de movimiento 2.26 es la misma tanto dentro del régimen relativista como del NR, y lo es también para cualquier propiedad en estudio. Las expresiones explícitas que resulten de resolver la ecuación de movimiento 2.26 son diferentes según se trabaje dentro del régimen

no relativista o del relativista, debido a que los estados y posibles excitaciones son distintos.

El conjunto de operadores de excitación  $\mathbf{h}$ , al operar sobre los estados  $|0\rangle \rightarrow \mathbf{h}|0\rangle = |n\rangle$ , produce todos los posibles estados excitados  $|n\rangle$  del sistema. El estado  $|0\rangle$ , representa el estado de referencia del sistema, y el conjunto completo de operadores  $\mathbf{h}$  se puede dividir en subconjuntos según el siguiente orden,

$$\begin{aligned}\mathbf{h} &= \{\mathbf{h}_2, \mathbf{h}_4, \mathbf{h}_6, \dots\}, \\ \mathbf{h}_2 &= \{\mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q}\} = \{a_m^\dagger a_\alpha, a_\alpha^\dagger a_m\}, \\ \mathbf{h}_4 &= \{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q} \mathbf{q}\} = \{a_m^\dagger a_\alpha a_n^\dagger a_\beta, a_\alpha^\dagger a_m a_\beta^\dagger a_n\}, m > n, \alpha > \beta,\end{aligned}\tag{2.27}$$

El conjunto de operadores de excitación  $\mathbf{h}$  se ordenan usualmente en vectores columna, los índices m,n,... se refieren a los espín-orbitales virtuales y los índices  $\alpha, \beta, \dots$  se refieren a los espín-orbitales ocupados.

A partir del tipo de sistema en estudio, es necesario realizar diferentes aproximaciones para obtener la resolución de la ecuación 2.26. En la sección siguiente se esquematiza la solución de la ecuación 2.26 para sistemas no relativistas.

## 2.4. Aproximaciones del propagador de polarización exacto.

La ecuación de movimiento del propagador de polarización dada en la expresión 2.26 muestra que el propagador de polarización consta de tres factores: un vector fila  $(P|\tilde{\mathbf{h}})$ , una matriz inversa  $(\mathbf{h}|E\hat{I} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{h}})^{-1}$ , y un vector columna  $(\mathbf{h}|Q)$ . Al

comparar la ecuación 2.26 con su representación espectral 2.25, se encuentra que las energías de excitación dadas por los polos del propagador pueden ser determinados mediante la ecuación de autovalores de la matriz  $(\mathbf{h}|E\hat{I} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{h}})$ , a partir de los cuales se obtendría la diferencia de energía  $E_n - E_0$  cuando el propagador es exacto. A su vez, los residuos del propagador determinan los momentos de transición, los cuales serán hallados a partir de los vectores  $(P|\tilde{\mathbf{h}})$  y  $(\mathbf{h}|Q)$ , y los autovectores del problema de autovalores [28].

La aproximación de orden enésimo del propagador principal en el cálculo de las energías de excitación, requerirá que la inversa del propagador principal sea determinada hasta el orden enésimo de perturbación. Lo mismo ocurre con los momentos de transición, por lo que los perturbadores deben estar definidos hasta el orden enésimo. Por lo tanto, es necesario expresar  $\mathbf{h}$  hasta cierto orden, ya que en un tratamiento exacto el mismo tiene dimensión infinita.

Una propiedad de respuesta puede ser evaluada a orden  $n$  de aproximación a través de propagadores de polarización si las energías principales de excitación y los momentos de transición son evaluados a orden  $n$ . Por lo tanto, el propagador de polarización debe estar definido en cada uno de los términos hasta orden  $n$ .

Introduciendo la expansión infinita de  $\mathbf{h}$  en la ecuación de movimiento 2.26,

$$\langle\langle P^+; Q \rangle\rangle_E = \begin{pmatrix} (P|\tilde{\mathbf{h}}_2) & (P|\tilde{\mathbf{h}}_4) & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{22} & \mathbf{M}_{24} & \dots \\ \mathbf{M}_{42} & \mathbf{M}_{44} & \dots \\ \vdots & & \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} (\mathbf{h}_2|Q) \\ (\mathbf{h}_4|Q) \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

siendo

$$M_{ij}(E) = (h_i | E\hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{h}_j), \quad i, j = 2, 4, \dots \quad (2.29)$$

El Hamiltoniano total no relativista del sistema perturbado está dado por el operador de Fock más un potencial de fluctuación,  $H_0 = F + V$ .

Dentro del formalismo de super operadores, el orden en teoría de perturbaciones está dado explícitamente a través de  $E\hat{I} - \hat{H}_0 = E\hat{I} - F - V$ , e implícitamente a través del estado de referencia. El orden en teoría de perturbaciones del estado de referencia se determina al expandir el estado fundamental por teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger. Por ejemplo,

$$|0\rangle = C(|HF\rangle + |0^{(1)}\rangle + |0^{(2)}\rangle + \dots) \quad (2.30)$$

donde,

$$\begin{aligned} |0^{(1)}\rangle &= \sum_{a>b;\pi>\delta} k_{\pi\delta}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_\pi a_\delta |HF\rangle, \\ |0^{(2)}\rangle &= \sum_{p\delta} k_\delta^p a_p^\dagger a_\delta |HF\rangle. \end{aligned} \quad (2.31)$$

A su vez,  $C$  es una constante de normalización,  $|0^{(i)}\rangle$  es el  $i$ -ésimo orden de corrección del estado de Hartree-Fock(HF) y los coeficientes  $k_{\pi\delta}^{ab}$  y  $k_\delta^p$  son coeficientes de correlación obtenidos de la teoría de perturbación Rayleigh-Schrödinger [2] (Ver las ecuaciones C.10 y C.8 del Apéndice).

### 2.4.1. Aproximación de primer orden: RPA

La aproximación consistente a primer orden del propagador de polarización se obtiene eligiendo como estado de referencia la función de onda de HF y  $\mathbf{h} = h_2$ , es decir, el arreglo de operadores  $\mathbf{h}$  se compone de operadores de excitación simple denominados partícula-hueco(p-h) y hueco-partícula(h-p) [28],

$$\begin{aligned} \langle\langle P^\dagger; Q \rangle\rangle_E^{(1)} &= (P|\tilde{\mathbf{h}}_2)_0 \mathbf{M}_{22}^{(1)}(E)^{-1} (\mathbf{h}_2|Q)_0 \\ &= \begin{pmatrix} (P|\tilde{q}^\dagger), (P|\tilde{q}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (q^\dagger|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{q}^\dagger) & (q^\dagger|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{q}) \\ (q|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{q}^\dagger) & (q|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{q}) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} (q^\dagger|Q) \\ (q|Q) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.32)$$

El propagador principal queda definido en este caso por las matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$ ,

$$\langle\langle P^+; Q \rangle\rangle_E = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{P}}, & -\tilde{\mathbf{P}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E\mathbf{S}(0) - \mathbf{A}(0,1) & -\mathbf{B}(1) \\ -\mathbf{B}^*(1) & -E\mathbf{S}(0) - \mathbf{A}(0,1) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{Q} \\ -\mathbf{Q} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Los elementos matriciales de las matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  se obtienen al resolver los productos binarios de la ecuación 2.32 del que participan superoperadores. Las matrices  $\mathbf{A}(0)$  y  $\mathbf{A}(1)$  son orden 0 y 1, respectivamente, y la matriz  $\mathbf{B}(1)$  es de primer orden; a su vez, la matriz  $\mathbf{S}(0)$  es la matriz solapamiento de orden cero  $S(0) = (q^\dagger|\tilde{q}^\dagger)_0 = 1$ .

Por otro lado,  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{Q}$  son vectores dados por elementos matriciales que surgen de productos binarios como el siguiente,

$$(P|q_{m\alpha}^\dagger) = \langle HF|[P^\dagger, a_m^\dagger a_\alpha]|HF\rangle = P_{m\alpha} \quad (2.34)$$

La aproximación Random Phase Approximation (RPA) es consistente a primer orden en las energías de excitación y los momentos de transición (ecuación 2.34). A su vez, ambos son invariantes en cualquier representación del sistema, es decir, permanecen invariantes ante una rotación completa de los orbitales ocupados y virtuales.

### 2.4.2. Aproximación de segundo orden: SOPPA

El segundo orden de aproximación se obtiene extendiendo el conjunto de operadores de excitación  $\mathbf{h}$  hasta  $\mathbf{h}_4$  que describe excitaciones dobles(2p-2h) y el estado de referencia debe incluir corrección a primer y segundo orden. Para resolver el problema de autovalores de la matriz inversa de la ecuación 2.26 se utiliza el teorema de partición, a partir del cual se pueden determinar las energías de excitación principales hasta segundo orden [28].

$$\begin{pmatrix} \mathbf{M}_{22} & \mathbf{M}_{24} \\ \mathbf{M}_{42} & \mathbf{M}_{44} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{P}^{-1}(E) & -\mathbf{P}^{-1}(E)\mathbf{M}_{24}\mathbf{M}_{44}^{-1} \\ -\mathbf{M}_{44}^{-1}\mathbf{M}_{42}\mathbf{P}^{-1}(E) & \mathbf{M}_{44}^{-1} + \mathbf{M}_{44}^{-1}\mathbf{M}_{42}\mathbf{P}^{-1}(E)\mathbf{M}_{24}\mathbf{M}_{44}^{-1} \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Se obtiene así una expresión compacta para el propagador de polarización a segundo orden de aproximación:

$$\langle\langle P^\dagger; Q \rangle\rangle_E^{(2)} = \mathbf{T}(P, E) \mathbf{P}^{-1}(E) \tilde{\mathbf{T}}(Q, E) + (P | \tilde{\mathbf{h}}_4) \mathbf{M}_{44}^{-1} (\mathbf{h}_4 | Q) \quad (2.36)$$

donde,

$$\mathbf{P}(E) = \mathbf{M}_{22} - \mathbf{M}_{24} \mathbf{M}_{44}^{-1} \mathbf{M}_{42}. \quad (2.37)$$

$$\mathbf{T}(P, E) = (P | \tilde{\mathbf{h}}_2) - (P | \tilde{\mathbf{h}}_4) \mathbf{M}_{44}^{-1} \mathbf{M}_{42} \quad (2.38)$$

$\mathbf{P}^{-1}(E)$  es el propagador principal y  $\mathbf{T}(P, E)$  es el momento de transición a segundo orden de aproximación.

En el propagador principal se encuentra toda la información del sistema, y los ceros de la ecuación 2.37 dan como resultado las energías de excitación a segundo orden. El propagador principal a nivel SOPPA está dado por los siguientes elementos matriciales,

$$\mathbf{P}(E) = \begin{pmatrix} ES(0, 2) - \mathbf{A}(0, 1, 2) & -\mathbf{B}(1, 2) \\ -\tilde{\mathbf{C}}(1)(E\mathbf{1} - \mathbf{D}(0))^{-1}\mathbf{C}(1) & \\ -\mathbf{B}(1, 2) & -ES(0, 2) - \mathbf{A}(0, 1, 2) \\ & -\tilde{\mathbf{C}}(1)(-E\mathbf{1} - \mathbf{D}(0))^{-1}\mathbf{C}(1) \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

En esta ecuación se observa que la inclusión de las excitaciones de dos partículas-dos huecos(2p-2h) en el propagador principal normaliza la matriz  $\mathbf{M}_{22}$  a través de las

correcciones 2p-2h por el término negativo  $-\mathbf{C}(1)(\pm E\mathbf{1} - \mathbf{D}(0))^{-1}\mathbf{C}(1)$ , que reduce las energías de excitación.

El valor de las energías de excitación que se obtienen al resolver la ecuación de autovalores del propagador principal dependerá de los diferentes niveles de aproximación, siendo más precisas a medida que aumenta el orden de aproximación.

Los resultados de un cálculo de propiedades no solo dependen del orden de excitación que se utilice para estudiar un sistema, sino también de las funciones que se empleen para describir los estados de los mismos. Inicialmente se consideraron los estados de referencia como los de Hartree-Fock(HF). Sin embargo, es posible utilizar cualquier función de onda para expresar un estado de referencia.

La experiencia de muchos años indica que las funciones que se obtienen mediante el formalismo de Coupled-Cluster(CC) incluye un alto porcentaje de la correlación. Por lo tanto, los formalismos se fueron adaptando a las funciones de estado de CC para la obtención de resultados más precisos.

### 2.4.3. Aproximación SOPPA-CCSD

La función de onda CC es una expansión exacta de capa cerrada. La misma utiliza el ansatz [30]

$$|\Psi\rangle = e^{\mathbf{T}} |\phi_0\rangle, \langle\phi_0|\Psi\rangle = \langle\phi_0|\phi_0\rangle = 1, \quad (2.40)$$

donde el operador  $\mathbf{T}$  es una suma de operadores de excitación

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots, \quad (2.41)$$



que al operar sobre la función de onda de referencia  $|\phi_0\rangle$  crea los clusters (grupos) conectados de un electrón, dos electrones, etc.

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_1 &= \sum_{m\alpha} t_{\alpha}^m a_m^{\dagger} a_{\alpha}, \\ \mathbf{T}_2 &= \sum_{m>n;\alpha>\beta} t_{\alpha\beta}^{mn} a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} a_{\alpha} a_{\beta}. \end{aligned} \tag{2.42}$$

Cizek [31, 32] desarrolló un procedimiento sistemático para obtener las expresiones explícitas de las amplitudes  $t_{\alpha}^m, t_{\alpha\beta}^{mn}$ . También desarrolló una aproximación de la ecuación 2.41 para  $\mathbf{T} \sim \mathbf{T}_2$ .

Desde el punto de vista de la teoría de perturbaciones, la última aproximación incluye los clusters más importantes (clusters pares) y se la denomina "coupled cluster double" (CCD). Cuando la aproximación incluye clusters simples ( $T_1$ ) y dobles ( $T_2$ ), se la denomina coupled cluster simple and double (CCSD).

A partir del desarrollo de CC se realizaron estudios en los que se muestra que el cálculo de la energía de correlación en sistemas de muchos cuerpos, basado en los diferentes modelos de aproximaciones de CC, es comparable a los resultados que se obtienen con la función de onda del modelo de interacción de configuración (CI) [33].

El método CC tiene la propiedad de ser "size-extensive", es decir que es consistente al aumentar el número de electrones. También CC tiene ventajas en el tratamiento de órdenes superiores de aproximación, incluyendo efectos que al mismo orden de CI no se incluyen.

Dentro del formalismo de propagadores de polarización es posible utilizar como estado de referencia el proporcionado por una función de onda CCSD, con una forma similar a la ecuación 2.30, al reemplazar los coeficientes  $k_{\alpha}^m, k_{\alpha\beta}^{mn}$  por los correspondientes  $t_{\alpha}^m, t_{\alpha\beta}^{mn}$  [34]. El método de cálculo se encuentra implementado en el código DALTON a nivel no relativista y al mismo se lo denomina SOPPA(CCSD) [35]. Debido a las ventajas anteriormente descritas del método CCSD, se logran obtener resultados que incluyen mayor correlación electrónica, comparados con los obtenidos a nivel SOPPA.

## 2.5. Transformación unitaria de orbitales moleculares (OMs).

Los principios de invariancia son fundamentales para la descripción de un sistema físico. Como se mencionó en la sección 2.1, se debe cumplir la invariancia de la probabilidad de ocurrencia de un estado N-electrónico o de una excitación entre el estado de referencia y algún estado excitado en cualquier función de base. Así también se debe cumplir la invariancia de las propiedades del sistema ante una transformación unitaria; por ejemplo, una rotación del sistema.

En muchas situaciones, durante la optimización de un estado electrónico o el cálculo de respuesta de un estado electrónico frente a una perturbación externa, es conveniente y hasta a veces necesario, realizar transformaciones entre los diferentes conjuntos de espín-orbitales [30]. En segunda cuantización estas transformaciones se realizan sobre los operadores de creación y aniquilación y sobre los estados de refe-

rencia generados por una base de espín-orbitales. De particular interés resulta ser la transformación unitaria de los operadores y de los estados dentro de un sistema. Desde un punto de visto algebraico, es conveniente expresar una transformación unitaria en forma exponencial de un operador anti-hermítico, escrito como una combinación lineal de operadores de excitación. Conviene aquí mencionar que toda matriz unitaria está caracterizada por la relación,

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = 1 \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{U} &= e^{-\mathbf{k}} \\ \mathbf{k}^\dagger &= -\mathbf{k} \end{aligned} \quad (2.44)$$

siendo  $\mathbf{k}$  una matriz anti-Hermítica,

$$\mathbf{k} = \sum_{pq} k_{pq} a_p^\dagger a_q \quad (2.45)$$

donde la suma se extiende a todos los pares de operadores de creación y aniquilación y los parámetros  $k_{pq}$  son arbitrarios, conformando los elementos de la matriz anti-hermítica de  $\mathbf{k}$ . Las transformaciones de operadores y de estados se escriben a continuación,

$$\begin{aligned} a_p'^\dagger &= e^{-\mathbf{k}} a_p^\dagger e^{\mathbf{k}} \\ a_p' &= e^{-\mathbf{k}} a_p e^{\mathbf{k}} \\ |0'\rangle &= e^{-\mathbf{k}} |0\rangle \end{aligned} \quad (2.46)$$

En el espacio de Fock los estados están dados por vectores número de ocupación  $|k\rangle$ , a partir de los cuales se genera la función de onda representativa del sistema.

$$|k\rangle = a_{p_1}^\dagger a_{p_2}^\dagger \dots a_{p_N}^\dagger |vac\rangle \quad (2.47)$$

Al transformar el estado se transforman los operadores de creación aplicados al estado vacío,  $|vac\rangle$

$$|k'\rangle = a_{p_1}'^\dagger a_{p_2}'^\dagger \dots a_{p_N}'^\dagger |vac\rangle \quad (2.48)$$

transformando cada estado y los operadores según las ecuaciones 2.46,

$$\begin{aligned} a_p'^\dagger &= \sum_q a_q^\dagger (e^{-\mathbf{k}})_{qp} \\ a_p' &= \sum_q a_q (e^{-\mathbf{k}})_{qp}^* \end{aligned} \quad (2.49)$$

La relación de anticonmutación que deben cumplir los operadores de creación y aniquilación se debe mantener invariante. Por lo tanto, es necesario que se cumplan las siguientes relaciones,

$$[a_p^\dagger, a_q]_+ = a_p^\dagger a_q + a_q a_p^\dagger = \delta_{pq} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} a_p^\dagger a_p |k\rangle &= \delta_{k_p,1} |k\rangle \\ a_p a_p^\dagger |k\rangle &= \delta_{k_p,0} |k\rangle \\ (a_p^\dagger a_p + a_p a_p^\dagger) |k\rangle &= |k\rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned}
U^\dagger(a_p^\dagger a_p + a_p a_p^\dagger) |k\rangle &= U^\dagger |k\rangle \\
(U^\dagger a_p^\dagger a_p U + U^\dagger a_p a_p^\dagger U) U^\dagger |k\rangle &= U^\dagger |k\rangle
\end{aligned} \tag{2.52}$$

$$\begin{aligned}
U^\dagger a_p^\dagger U U^\dagger a_p U &= \sum_q a_q^\dagger (e^{-k})_{pq} \sum_{q'} a_{q'} (e^{-k})_{pq'}^* \\
U^\dagger a_p U U^\dagger a_p^\dagger U &= \sum_{q'} a_{q'} (e^{-k})_{pq'}^* \sum_q a_q^\dagger (e^{-k})_{pq} \\
U^\dagger a_p^\dagger U U^\dagger a_p U + U^\dagger a_p U U^\dagger a_p^\dagger U &= \sum_{qq'} (a_q^\dagger a_{q'} + a_{q'} a_q^\dagger) (e^{-k})_{pq} (e^{-k})_{pq'}^* \\
&= \delta_{qq'} (e^{-k})_{pq} (e^{-k})_{pq'}^* = 1
\end{aligned} \tag{2.53}$$

### 2.5.1. Transformación unitaria de la matriz densidad

Toda partícula debe tener una probabilidad no nula de encontrarse en algún lugar del espacio. La misma debe permanecer invariante si la función de onda que describe su estado es sometida a una transformación unitaria. La transformación unitaria de una función de onda  $\psi_j$  se escribe como

$$\phi_i = \sum_j S_{ij} \psi_j \tag{2.54}$$

Por otra parte, es la matriz densidad la que está asociada a la probabilidad de ocurrencia de un cierto estado. El operador de matriz densidad canónica en una base

arbitraria puede expresarse de la siguiente manera [10]:

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{e^{-\beta \mathbf{H}}}{Z}, \quad (2.55)$$

donde  $Z$  es la función de partición,  $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ . La ecuación anterior expresa la matriz densidad de estados como los representados en la ecuación 2.54. Por otra parte, una componente diagonal de la matriz densidad representa la probabilidad de ocurrencia de la partícula en un estado en particular [10].

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \quad (2.56)$$

donde  $E_n$  es la energía del estado  $n$ .

Por lo tanto, para que la probabilidad de ocurrencia de un determinado estado sea invariante ante una transformación unitaria, es necesario que la energía correspondiente a dicho estado sea invariante (ecuación 2.56). Para comprobarlo, se debe cumplir que la suma de los autovalores de la matriz  $\rho$  se mantenga invariante. Dicha suma está asociada a la traza de la matriz densidad  $tr \boldsymbol{\rho} = tr \boldsymbol{\rho}'$ .

Sin embargo, si los autovalores de  $\rho$  son invariantes ante una transformación unitaria, se cumple que la traza de los mismos también es invariante. Es decir, si se asegura que todos los elementos que componen la traza de la matriz son invariantes ante una transformación unitaria, la traza es invariante.

De manera más restrictiva, se propone que

$$\rho_n = U \rho_n U^\dagger = \rho'_n \implies tr \boldsymbol{\rho} = tr \boldsymbol{\rho}' \quad (2.57)$$

La relación anterior no es biunívoca, ya que si se prueba que la traza es invariante no se puede asegurar que cada elemento que la compone también lo sea, debido a que podría existir una cancelación entre los elementos diagonales de la matriz.

## Capítulo 3

# Propiedades magnéticas en sistemas moleculares.

La precisión y eficiencia en el cálculo de propiedades de los sistemas moleculares fue aumentando a medida que el abanico de métodos disponibles para su estudio se ha ido ampliando. A lo largo de los años, los distintos métodos de estudio fueron mejorando las herramientas de cálculo utilizadas para describir un fenómeno. En este capítulo se exponen los fundamentos de los métodos que se utilizaron para caracterizar los enlaces de hidrógeno mediante los parámetros espectroscópicos de la resonancia magnética nuclear (RMN). Se describen los parámetros principales, apantallamiento magnético nuclear ( $\sigma_N$ ) y el acoplamiento espín-espín entre dos núcleos ( $J_{NM}$ ) y el modelo de dos componentes denominado "Linear Response Elimination of Small Components", LRESC [16, 17].



### 3.1. Enlaces de Hidrógeno.

Dentro de la química teórica es de particular interés el estudio de los enlaces electrónicos para la descripción de geometrías e interacciones intra e intermoleculares. Existen distintos tipos de enlaces, siendo los más comunes los denominados enlaces covalentes. Sin embargo, los enlaces de hidrógeno (HB) despiertan gran interés debido a su protagonismo en los sistemas biológicos y materiales.

El concepto de enlace de hidrógeno fue reportado por primera vez en 1920 por Latimer y Rodebush [36]. A partir de ese momento se realizaron numerosas contribuciones al entendimiento de su naturaleza y el origen físico de esta interacción intra o intermolecular. En particular por Huggins, Pauling, Pimentel, McClellan, y otros [37, 38]. Pauling propuso que HB tiene algo de carácter covalente, el cual es pequeño en magnitud. Años más tarde se encontró evidencia de una pequeña porción de contribución covalente [39, 40]. Sin embargo, no existe aún una explicación del origen de la fuerza del HB, teniendo varios tipos de átomos dadores y aceptores del HB. Debido a su naturaleza versátil, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC, por sus siglas en inglés, lo ha definido como  $X - H \dots Y$ , donde la electronegatividad del átomo X debe ser mayor que la del átomo H y no hay restricciones sobre Y, átomo o grupo aceptor, mientras haya evidencia de la formación del enlace. Se estableció que las diferentes componentes de la energía de interacción en el HB provienen de la variación entre la energía electrostática, la de inducción, la de repulsión de intercambio, entre otras. La electrostática, en general, es la más significativa en la estabilización del HB.

Por la gran variedad de procesos y funciones dentro de los sistemas biológicos en los que están involucrados los HB, ha crecido el interés por estudiar esta interacción. Para ello se buscó caracterizar a los HB cuando intervienen distintos tipos de átomos.

Kjaergaard y colaboradores demostraron mediante métodos espectroscópicos que los enlaces de hidrógeno del tipo  $N - H \dots S$  son similares a los enlaces del tipo  $N - H \dots O$ , siendo que el azufre tiene una electronegatividad mucho menor que la del oxígeno [41]. Encontraron también que las mismas propiedades se cumplen en sistemas similares pero con enlaces de hidrógeno del tipo  $N - H \dots Se$ . A. Das y colaboradores encontraron que la fuerza de la interacción enlace de hidrógeno con (N-H...Se y O-H...Se) dentro de complejos de dímetilo de selenio con indol ( $C_8H_7N$ ) o con fenol ( $C_6H_6O$ ) depende de la orientación del átomo de Se/S con respecto al grupo dador del enlace de hidrógeno al balancear otras interacciones moleculares como la repulsión y dispersión que pueda surgir en el sistema [42]. Encontraron también que la interacción de transferencia de carga tiene un rol importante en la fuerza de interacción entre el selenio y el hidrógeno del enlace, conjuntamente a las componentes electrostáticas y de polarización.

Por otro lado se analizaron estructuras de proteínas a partir de las cuales se descubrieron muchos desconocidos e inapreciables enlaces de interacción no covalente, los cuales controlan la estructura y funcionamiento de la proteína. Una de las interacciones observadas en la proteína es el enlace de hidrógeno con selenio. Muy recientemente Mundlapati y Sahoo demostraron que el protón en SeCHB y el selenio de la selenometionina, producen un enlace de hidrógeno N-H...Se en la pro-

teína. En dicho trabajo también demostraron por diferentes métodos que el enlace de hidrógeno que involucra al selenio es similar al enlace de hidrógeno convencional amida-N-H...O [43].

Por lo tanto, la electronegatividad, la carga atómica y la polarizabilidad de los átomos aceptores del enlace de hidrógeno son los que en principios determinan la fuerza del enlace.

### 3.2. Efectos relativistas en sistemas con elementos semipesados.

La importancia de los efectos relativistas en los sistemas atómicos y moleculares aumenta a medida que aumenta el número atómico de los átomos. Dicha importancia comienza a ser relevante a partir de los elementos de la cuarta fila de la tabla periódica.

Recientemente, [44, 45] se ha demostrado la importancia de los efectos relativistas sobre los parámetros de RMN al estudiar sistemas compuestos con selenio. Los mismos contribuyen con un valor cercano al 15 % del valor total del apantallamiento magnético nuclear ( $\sigma$ ) en moléculas que contienen el elemento  $^{77}\text{Se}$  [46].

El análisis teórico del apantallamiento en moléculas que contienen átomos pesados (HA) debe incluir los efectos relativistas, los cuales afectan el comportamiento magnético de los átomos pesados y livianos del sistema. Uno de los efectos en apantallamientos magnéticos se denomina "Heavy-atom effect on light atoms" (HALA) el cual es causado por el operador *Spin-Orbit* (SO), que en presencia de un campo

magnético externo produce una pequeña polarización de espín electrónico [47]. Este último corresponde a una interacción de los electrones con el momento magnético nuclear mediante el mecanismo de contacto de Fermi (FC), conjuntamente con el mecanismo de espín-dipolar (SD), generando un cambio en el apantallamiento nuclear.

### 3.3. Métodos que incluyen efectos relativistas.

El Hamiltoniano no relativista para una partícula libre es,

$$H_0 = T = \mathbf{p}^2/2m \quad (3.1)$$

Sin embargo, en la mayoría de los casos el electrón no está libre sino sujeto a potenciales electrostáticos originado en las interacciones con los núcleos y con otros electrones.

$$H_0 = T + V = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\phi \quad (3.2)$$

Cuando se añaden términos a  $H_0$  con el fin de introducir interacciones externas al sistema bajo estudio, y esta interacción es pequeña en comparación con  $H_0$ , se puede aplicar la teoría de perturbaciones [6].

El acoplamiento espín-órbita surge de la interacción entre el momento magnético del espín electrónico  $\mu_s$  y el campo magnético orbital del núcleo. El término asociado a la interacción espín-órbita, se escribe como

$$\mathbf{H}_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (3.3)$$

Los términos de corrección a la energía y a la función de onda se obtienen al aplicar la teoría de perturbaciones a primer orden con  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{SO}$ .

A nivel no relativista todas las correcciones relativistas a la energía del sistema y, por lo tanto, la función de onda correspondiente al sistema, dependen principalmente de añadir de forma independiente los distintos términos correspondientes a las correcciones relativistas.

Las generalizaciones relativistas de la ecuación tipo Schrödinger no son triviales. La función del Hamiltoniano relativista para la partícula libre es  $H_0^{rel} = E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$ . Sin embargo, Schrödinger no logró realizar una generalización del Hamiltoniano electrónico que fuera válida a nivel relativista.

Fue Dirac quien propuso el operador que describiría los electrones libres dentro de un régimen relativista,

$$H_0^D = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + \beta mc^2 \quad (3.4)$$

donde  $\boldsymbol{\alpha}$  contiene las matrices de Pauli ( $\boldsymbol{\sigma}$ ) y  $\beta$  es una matriz constante,  $\beta^2 = 1$ .

De forma generalizada para un potencial estático el Hamiltoniano de Dirac independiente del tiempo y dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer con el potencial vector  $\mathbf{A} = 0$ ,

$$H^D = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + \beta mc^2 + V \quad (3.5)$$

El operador Hamiltoniano de Dirac es un operador matricial de 4x4, y la solución de la ecuación de autovalores contiene energías positivas y negativas. Por lo tanto, la

función de onda correspondiente es de cuatro componentes.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi^L(\mathbf{r}, t) \\ \Psi^S(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

donde  $\Psi^L(\mathbf{r}, t)$  y  $\Psi^S(\mathbf{r}, t)$  son las componentes grande y pequeña, respectivamente. La primera incluye  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$ , y la segunda  $\Psi_3$  y  $\Psi_4$ .

A partir de la ecuación 3.5 se encuentra la ecuación de autovalores que permite relacionar las componentes pequeñas con las grandes.

$$c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})\Psi + (\beta mc^2 + V)\Psi = E\Psi \quad (3.7)$$

$$\begin{pmatrix} V - E & c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) & V - E - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = 0 \quad (3.8)$$

De la última ecuación surgen un par de ecuaciones acopladas [48],

$$\begin{aligned} (V - E)\Psi^L + c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^S &= 0 \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^L + (V - E - 2mc^2)\Psi^S &= 0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Si se reemplaza la componente pequeña de la segunda ecuación 3.9 en la primera se obtiene

$$\Psi^S = (2mc^2 - V + E)^{-1} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^L, \quad (3.10)$$

$$(V - E)\Psi^L + \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \left[ 1 - \frac{V - E}{2mc^2} \right]^{-1} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\Psi^L = 0 \quad (3.11)$$

La ecuación 3.11 es exacta, y la dependencia de uno de los términos con las matrices de Pauli ( $\boldsymbol{\sigma}$ ) hace a que se pueda separar los operadores que dependen de los que no dependen del espín. Entonces, si en el segundo término de la ecuación 3.11 se reescribe  $\left[ 1 - \frac{V-E}{2mc^2} \right]^{-1} = R$  se obtiene

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \left[ 1 - \frac{V - E}{2mc^2} \right]^{-1} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) &= (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})R(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \\ &= (\mathbf{p} \cdot R \mathbf{p}) + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p}R) \times \mathbf{p} \end{aligned} \quad (3.12)$$

el primer término del lado derecho de la ecuación 3.12 no depende del espín (SF) y el segundo término sí depende del espín (SD).

A su vez, expandiendo en serie el operador inverso en potencias de  $(V - E)/2mc^2$  de la ecuación 3.11, y utilizando la misma propiedad de productos utilizada en la ecuación 3.12, se obtiene una serie en potencias de  $1/c^2$ ,

$$(T + V - E)\Psi^L + \frac{1}{4m^2c^2}[(V - E)\mathbf{p}^2 + (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p}V)\mathbf{p} + \dots]\Psi^L = 0 \quad (3.13)$$

Los términos entre corchetes contienen el primer orden de correcciones relativistas al Hamiltoniano de Pauli (Hamiltoniano no relativista de ecuación 3.2). El primer término está relacionado al término denominado *mass-velocity* (MV) de  $H_0$ , el segundo está relacionado al término denominado Darwin (Dw), y el tercero al término denominado espín-órbita (SO).

### 3.3.1. El modelo LR-ESC de dos componentes

Dentro del régimen relativista, las propiedades moleculares que surgen de operadores que conservan la carga se pueden obtener como correcciones a la energía relativista del estado fundamental mediante la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger. El apantallamiento  $\sigma$  es una propiedad bilineal que depende tanto del campo externo aplicado ( $\mathbf{B}$ ) como del momento magnético nuclear molecular ( $\mu_M$ ).

Dentro del modelo LRESC los términos de corrección relativista para  $\sigma$  se obtienen partiendo del Hamiltoniano de Breit y aplicando luego teoría de perturbaciones con varias consideraciones que definen el modelo [16]. Se asume la existencia de un conjunto completo de autoestados del Hamiltoniano de Breit,  $H^B = h^D + V^C + V^B$ , en el espacio de Dirac-Fock donde  $h^D$  es el Hamiltoniano de Dirac de una partícula en el campo nuclear, y  $V^C$  y  $V^B$  son los operadores que expresan los potenciales de Coulomb y Breit.

La corrección de segundo orden a la energía tiene en cuenta la polarización del vacío debido a la presencia del campo externo.

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V|n \rangle \langle n|V|0 \rangle}{E_0 - E_n} - \sum_{n \neq vac} \frac{\langle vac|V|n \rangle \langle n|V|vac \rangle}{E_{vac} - E_n} \quad (3.14)$$

Se obtiene un modelo de dos componentes al expandir los elementos de matriz puramente relativistas en serie de potencias de  $c^{-1}$ . Luego, considerando el límite no relativista de la ecuación 3.14, la misma se divide en dos términos,  $E^{(2)} = E_a + E_b$ , donde  $E_a$  corresponde a aquellos términos para los cuales, cuando  $c$  tiende al infinito,  $(E_0 - E_n)^{-1} \neq 0$  y  $E_b$  corresponde a aquellos términos que se anulan en el límite no



relativista. Por lo tanto, los  $E_a$  representan los estados moleculares con los cuales se genera el espectro molecular de Schrödinger.

### 3.3.2. Correcciones relativistas del Apantallamiento Magnético Nuclear.

Toda propiedad molecular estática de segundo orden, como las que surgen de las correcciones perturbativas a la energía de segundo orden y que dependen de dos campos estáticos externos, pueden ser calculadas utilizando propagadores de polarización. Los parámetros espectroscópicos de RMN se obtienen de un Hamiltoniano efectivo que describe adecuadamente el espectro de RMN experimental.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{RMN} \quad (3.15)$$

donde

$$\mathbf{H}_{RMN} = \sum_{MN} \{ \boldsymbol{\mu}_M \cdot (\mathbf{D}_{MN} + \mathbf{J}_{MN}) \cdot \boldsymbol{\mu}_N \} + \sum_M \{ \boldsymbol{\mu}_M \cdot (1 - \boldsymbol{\sigma}_M) \cdot \mathbf{B} \} \quad (3.16)$$

y donde  $\mu_M$  es el momento magnético dipolar del núcleo M,  $D_{MN}$  y  $J_{MN}$  son los tensores de acoplamiento de espín nuclear directo e indirecto, respectivamente;  $\sigma_M$  representa al apantallamiento magnético nuclear del núcleo M, y B al campo magnético externo.

Para obtener las expresiones teóricas de los parámetros espectroscópicos de la RMN se deben encontrar Hamiltonianos perturbativos que dependan de dos momen-

tos magnéticos dipolares nucleares diferentes, para  $J$ , y de un momento magnético dipolar nuclear y un campo magnético externo para  $\sigma$ . Siendo que el momento  $\mu_N$  es proporcional al espín nuclear  $I_N$ , la energía de interacción magnética entre los núcleos acoplados dependientes de  $I_M$  y  $I_N$  es

$$E_{MN}^{(2)} = h \mathbf{I}_M \cdot \mathbf{J}_{MN} \cdot \mathbf{I}_N, \quad (3.17)$$

siendo  $h$  la constante de Plank. La energía de interacción entre el espín nuclear  $I_M$  y el campo magnético externo  $B$  es,

$$E_{MN}^{(2)} = -h \mathbf{I}_M \cdot \boldsymbol{\sigma}_M \cdot \mathbf{B}. \quad (3.18)$$

Usando teoría de perturbaciones, los términos no relativistas de  $J$  y  $\sigma$  surgen de la corrección a segundo orden de la energía electrónica.

$$E_{PQ}^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0 | H^P | n \rangle \langle n | H^Q | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\} \quad (3.19)$$

Los Hamiltonianos perturbados  $H^P$  y  $H^Q$  deben contener términos dependientes del espín nuclear  $I_M$  o del campo magnético estático externo  $B$ .

La principal propiedad estudiada en el desarrollo de esta tesis fue el apantallamiento magnético nuclear, tanto dentro del formalismo de propagadores de polarización como del modelo LRESC.

La constante de apantallamiento magnético nuclear puede ser pensada como un coeficiente de proporcionalidad entre un campo magnético externo uniforme y campos locales adicionales, generados por la interacción del campo aplicado y los electrones del sistema. Las componentes  $i,j$  del apantallamiento magnético( $\sigma_{ij}(M)$ ) de un núcleo  $M$  se obtiene usualmente a partir de la derivada segunda de la energía electrónica molecular bajo la acción del momento y del campo magnético.

$$\sigma_{ij}(M) = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_i^M \partial \mathbf{B}_j} \quad (3.20)$$

El campo magnético se obtiene a partir del vector potencial  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ,

$$\mathbf{A} = \sum_K^{nuc} \mathbf{A}_K + \mathbf{B} \times \frac{\mathbf{r}}{2} = \sum_K^{nuc} \left( \mu_K \times \frac{\mathbf{r}_K}{r_K^3} \right) + \mathbf{B} \times \frac{\mathbf{r}}{2}, \quad (3.21)$$

donde  $\mathbf{r}_K = \mathbf{r} - \mathbf{R}_K$ .

Como se busca calcular las propiedades magnéticas con el formalismo de propagadores de polarización, se escribe a continuación la ecuación formal que relaciona la corrección de la energía a segundo orden con el propagador de polarización,

$$E_{PQ}^2 = Re \langle \langle H^P; H^Q \rangle \rangle_{E=0} \quad (3.22)$$

Los Hamiltonianos perturbativos (operadores de perturbación 2.28) describen la perturbación externa al sistema que se quiere calcular y analizar. En el formalismo relativista de propagadores de polarización, la expresión del apantallamiento magnético

es[49],

$$\sigma_M = e^2 \left[ \left\langle \left\langle \frac{\alpha \times \mathbf{r}_M}{r_M^3}; \alpha \times \mathbf{r}_G \right\rangle \right\rangle \right] \quad (3.23)$$

donde  $r_G$  representa la posición del origen de gauge.

Para incluir todas las correcciones relativistas en  $\sigma$  es necesario considerar el sistema perturbado por el campo y el momento magnético nuclear en un régimen relativista de muchos cuerpos [16]. Por lo tanto, se incluyen todas las interacciones cuando al Hamiltoniano completamente relativista del sistema se lo transforma de su expresión en cuatro componentes a dos componentes. Dentro del método LRESC se encuentran correcciones relativistas al apantallamiento, las cuales pueden ser separadas según su contribución paramagnética o diamagnética  $(\sigma_p, \sigma_d)$ , que provienen de operadores de un cuerpo. Las correcciones pueden ser agrupadas de acuerdo con la teoría de respuesta a primero o tercer orden, y dependiendo del carácter de espín, pueden ser singlete o triplete [20].

La contribución a  $\sigma$  de la componente diamagnética de orden cero y singlete es,

$$\sigma_d^{S(0)} = \sigma_d^{DIAK} \quad (3.24)$$

Primer orden singlete y triplete paramagnético respectivamente son,

$$\begin{aligned} \sigma_p^{S(1)} &= \sigma_p^{OZK} + \sigma_p^{PSOK} \\ \sigma_p^{T(1)} &= \sigma_p^{SZK} + \sigma_p^{BSO} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Primer orden singulete paramagnético,

$$\sigma_d^{S(1)} = \sigma_d^{MV} + \sigma_d^{DW} \quad (3.26)$$

Tercer orden singulete y triplete paramagnético respectivamente son,

$$\begin{aligned} \sigma_p^{S(3)} &= \sigma_p^{PSO} \\ \sigma_p^{T(3)} &= \sigma_p^{SO} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Las expresiones explícitas de los términos del apantallamiento hasta tercer orden que surgen del modelo LRESC y fueron nombrados en las ecuaciones anteriores se encuentran en el Apéndice B.

## Capítulo 4

# Invariancia de los propagadores de polarización frente a transformaciones unitarias

A partir de las hipótesis que motivaron esta tesis doctoral se siguieron los pasos planteados en el plan de actividades de la misma, lo que derivó en un camino extenso de búsqueda de soluciones y alternativas. Se tuvo siempre presente la elegancia y la completitud del formalismo de propagadores de polarización y el hecho de que el álgebra que lo describe es potente, maleable y simple de manipular. Con el objetivo de aumentar el grado de coherencia del formalismo de propagadores de polarización se presenta una aproximación que introduce mejoras en la descripción del mismo a segundo orden.

Del estudio del propagador denominado partícula-hueco, donde los operadores  $P$  y  $Q$  son iguales a  $\mathbf{h}_2$ , se hace evidente la importancia de encontrar las diferencias entre las energías de excitación en cada uno de los diferentes órdenes de aproximación. Se encontró que a nivel RPA el formalismo es consistente con el orden de excitación correspondiente e invariante ante una transformación unitaria. Sin embargo esto no sucede a nivel SOPPA. Se utilizó la matriz densidad obtenida dentro del formalismo de propagadores, para determinar cuales deben ser las correcciones que deben hacerse para asegurar la invariancia ante una transformación unitaria y la consistencia del formalismo a segundo orden de aproximación.

## 4.1. Invariancia frente a una transformación unitaria de OMs.

La ecuación 2.17 permite interpretar al propagador de polarización como la amplitud de probabilidad que una perturbación creada en un sistema N-electrónico en el espacio y tiempo  $(x, t)$  se transmita y sea detectada en otro punto espacio temporal  $(x', t')$ . Si los operadores  $P$  y  $Q$  son los operadores de excitación simple, el propagador que se obtiene es el propagador partícula-hueco [2]. En el mismo, los perturbadores de la ecuación 2.28 quedan definidos según los siguientes productos binarios,

$$\begin{aligned}(\mathbf{h}_2|\mathbf{h}_2) &= \hat{I}, \\(\mathbf{h}_2|\mathbf{h}_4) &= 0 \dots\end{aligned}\tag{4.1}$$

Una de las características más importantes de los propagadores de polarización es que el propagador principal contiene toda la información del sistema. Por lo tanto, el propagador principal es equivalente a la función de onda en la formulación de Schrödinger de la física cuántica. Como consecuencia de esto, es conveniente trabajar con la matriz densidad,  $\rho$ , que es un operador que contiene toda la información del sistema y es independiente del espacio de representación. Sin embargo, es importante tener presente que en el formalismo de Schrödinger la matriz densidad caracteriza los estados propios del sistema, mientras que dentro del formalismo de propagadores de polarización la matriz densidad caracteriza las excitaciones propias del sistema.

Los autovalores de ambos tipos de matriz densidad se relacionan con las energías de excitación del sistema. En la sección 2.5.1 se demostró que, para que se cumpla la invariancia de las energías de excitación del sistema, se debe verificar que la traza de la matriz densidad sea invariante ante una transformación unitaria.

Como se expresó en la sección 2.3, los polos del propagador principal corresponden a las energías de excitación del sistema, y por ser éstas observables, su cálculo debe ser invariante frente a transformaciones unitarias de los orbitales moleculares. Si se calcula una excitación por vez, como ocurre con el propagador partícula-hueco, se encuentra que las energías de excitación son las mismas que aquellas obtenidas a partir de la diagonalización de la inversa del propagador principal [2]. En correspondencia con la ecuación de la matriz densidad 2.23 se observa que, al exigir la invariancia frente a una transformación unitaria de la traza de la misma, se exige que los elementos diagonales del propagador principal sean invariantes. Se logra de esta manera la invariancia de las energías de excitación del sistema.



Por lo tanto, la invariancia frente a una transformación unitaria de las energías de excitación de un sistema N-electrónico está ligada a la invariancia de la probabilidad de ocurrencia de dicha excitación. Se debe cumplir entonces que:

$$tr \boldsymbol{\rho} = tr \boldsymbol{\rho}' \quad (4.2)$$

A su vez, la traza de la matriz densidad diagonalizada está asociada con los elementos diagonales de la inversa del propagador principal:

$$tr \boldsymbol{\rho} = \sum_{m\alpha} \rho_{m\alpha, m\alpha} \quad (4.3)$$

$$\rho_{m\alpha, m\alpha} = \frac{e^{P(E)_{m\alpha, m\alpha}}}{Z[0]}$$

La invariancia ante una transformación unitaria de la traza de la matriz densidad asegura que la sumatoria de sus autovalores (energías de excitación) sea invariante. Por otra parte, también se debe exigir que cada uno de los autovalores del propagador principal sean invariantes. Por lo tanto, como se mencionó en la sección 2.5.1, si se comprueba que cada elemento de la traza de la matriz densidad es invariante, la traza también lo será.

$$U^\dagger \rho_{m\alpha, m\alpha} U = U^\dagger \frac{e^{P(E)_{m\alpha, m\alpha}}}{Z[0]} U \quad (4.4)$$

$$\rho'_{m\alpha, m\alpha} = \frac{e^{U^\dagger P(E)_{m\alpha, m\alpha} U}}{Z[0]}$$

Se puede asociar la invariancia frente a una transformación unitaria de un elemento diagonal de la matriz densidad con la invariancia de un elemento diagonal de la inversa del propagador principal en cualquier orden de aproximación:

$$\rho_{m\alpha,m\alpha} = \rho'_{m\alpha,m\alpha} \implies P(E)_{m\alpha,m\alpha} = P'(E)_{m\alpha,m\alpha}. \quad (4.5)$$

#### 4.1.1. Invariancia de $\mathbf{P}(E)$ al nivel RPA de aproximación

A nivel RPA de aproximación,  $\mathbf{P}(E) = \mathbf{M}_{22}$  (ver ecuación 2.32 y 2.33). A su vez las matrices  $\mathbf{A}(0,1)$  y  $\mathbf{B}(1)$  son matrices que se construyen a partir de los siguientes elementos [2],

$$A(0)_{m\alpha,n\beta} = (\epsilon_m - \epsilon_\alpha)\delta_{mn}\delta_{\alpha\beta} \quad (4.6)$$

$$A(1)_{m\alpha,n\beta} = \langle m\beta || n\alpha \rangle \quad (4.7)$$

$$B(1)_{m\alpha,n\beta} = \langle \beta\alpha || mn \rangle \quad (4.8)$$

Las integrales  $\langle ij || kl \rangle$  corresponden a las integrales de intercambio-Coulomb.

Por simplicidad se tomará  $E = 0$  (temperatura igual a cero) en las ecuaciones que corresponden al propagador principal, anulando así el término que contiene la matriz de solapamiento.

La transformación de las integrales surge de la definición de las mismas en segunda cuantización, de acuerdo con lo desarrollado en la sección 2.5.

$$\langle m\beta||\alpha n\rangle = \langle m\beta|g_{12}|\alpha n\rangle - \langle m\beta|g_{12}|n\alpha\rangle \quad (4.9)$$

$$\langle m\beta|g_{12}|\alpha n\rangle = \langle 0|a_\alpha^\dagger a_m g_{12} a_n^\dagger a_\beta|0\rangle \quad (4.10)$$

donde  $g_{12}$  es el operador de repulsión electrónica  $1/r_{12}$  y  $|0\rangle$  es el estado de referencia. Al aplicar la transformación unitaria a los operadores de creación y aniquilación estos se modifican; sin embargo  $1/r_{12}$  y  $\langle 0|0\rangle$  permanecen invariantes si  $|0\rangle$  es el estado HF.

La integral transformada, representada por los índices primados, se puede expresar a partir de la transformación 2.49 como

$$\begin{aligned} \langle m'\beta'|g_{12}|\alpha'n'\rangle &= \langle 0|a'_m a'_\beta g_{12} a_\alpha'^\dagger a_n'^\dagger|0\rangle \\ &= \sum_{qp,\pi\gamma} \langle 0|a_q a_\pi g_{12} a_\gamma^\dagger a_p^\dagger|0\rangle (e^{-k})_{qm}^* (e^{-k})_{\pi\beta}^* (e^{-k})_{\gamma\alpha} (e^{-k})_{pn} \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\langle m'\beta'||\alpha'n'\rangle = \sum_{qp,\pi\gamma} \langle q\pi||\gamma p\rangle (e^{-k})_{qm}^* (e^{-k})_{\pi\beta}^* (e^{-k})_{\gamma\alpha} (e^{-k})_{pn} \quad (4.12)$$

De los elementos matriciales correspondientes a las matrices **A** y **B** en las ecuaciones 4.6, 4.7 y 4.8, y a partir de la transformación planteada para las integrales de intercambio-Coulomb 4.12, se obtiene que al realizar la transformación unitaria de OMs de **A**(0), la misma resulta invariante para elementos diagonales donde  $m = n$  y  $\alpha = \beta$ , ya que sus elementos matriciales contienen relaciones de conmutación entre los operadores de creación y aniquilación que resultan en deltas de Kronecker que permanecen invariantes; a su vez, los elementos diagonales de la matriz **B**(1) son nulos y a partir de la ecuación 4.12 es directo demostrar que los términos diagonales

de  $\mathbf{A}(1)$  son invariantes ante una transformación unitaria de OM's debido a que el producto matricial de las exponenciales da la matriz identidad (ver desarrollo de ecuaciones en la sección C.2 del Apéndice C).

A partir de lo expuesto en la sección anterior y la relación obtenida entre  $\mathbf{P}(E)$  y  $\mathbf{P}'(E)$  (ecuación 4.5) se obtiene la invariancia ante una transformación unitaria de OM's del propagador principal a nivel RPA.

#### 4.1.2. No invariancia de $\mathbf{P}(E)$ a nivel SOPPA

Una prescripción fuerte es que la matriz densidad 2.23 sea válida a cualquier nivel de aproximación. Asumiendo su validez se extendió el análisis hecho con el propagador de polarización a nivel RPA al nivel SOPPA de aproximación.

La ecuación 2.39 es la correspondiente a la inversa del propagador principal a nivel SOPPA de aproximación [2],

$$\mathbf{P}^{SOPPA}(E) = \begin{pmatrix} -\mathbf{A}(0, 1, 2) + \tilde{\mathbf{C}}(1)\mathbf{D}(0)^{-1}\mathbf{C}(1) & -\mathbf{B}(1, 2) \\ -\mathbf{B}(1, 2) & -\mathbf{A}(0, 1, 2) + \tilde{\mathbf{C}}(1)\mathbf{D}(0)^{-1}\mathbf{C}(1) \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

$$(A(2))_{m\alpha, n\beta} = -\frac{\delta_{\alpha\beta}}{2} \sum_{q\pi\gamma} \frac{\langle mq || \pi\gamma \rangle \langle \pi\gamma || qn \rangle}{\epsilon(\pi\gamma mq)} + \frac{\delta_{mn}}{2} \sum_{qp\pi} \frac{\langle \beta\pi || qp \rangle \langle qp || \alpha\pi \rangle}{\epsilon(\alpha\pi qp)} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned}
(B(2))_{m\alpha,n\beta} = & - \sum_{q\pi} \left[ \frac{\langle \beta q || \pi m \rangle \langle q n || \pi \alpha \rangle}{\epsilon(\pi \alpha n q)} + \frac{\langle \alpha q || \pi n \rangle \langle m q || \beta \pi \rangle}{\epsilon(\beta \pi m q)} \right] \\
& - \frac{1}{2} \sum_{pq} \frac{\langle p q || n m \rangle \langle p q || \beta \alpha \rangle}{\epsilon(\beta \alpha p q)} - \frac{1}{2} \sum_{\pi \delta} \frac{\langle \alpha \beta || \pi \delta \rangle \langle m n || \pi \delta \rangle}{\epsilon(\pi \delta m n)}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

$$(C(1))_{n\beta m\alpha, p\gamma} = -\delta_{mp} \langle \gamma n || \alpha \beta \rangle + \delta_{np} \langle \gamma m || \alpha \beta \rangle - \delta_{\alpha\gamma} \langle m n || \beta p \rangle + \delta_{\beta\gamma} \langle m n || \alpha p \rangle \tag{4.16}$$

$$D(0)_{n\beta m\alpha, p\gamma q\pi} = \epsilon(\alpha \beta m n) \delta_{np} \delta_{mq} \delta_{\beta\gamma} \delta_{\alpha\pi} \tag{4.17}$$

donde  $\epsilon(\alpha \beta m n) = \epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_m - \epsilon_n$ .

Hasta el presente solo se aplicó la matriz densidad adecuada para el formalismo de propagadores a nivel RPA de aproximación [9]. Sin embargo, a partir de la ecuación general 2.23 se puede extender la serie de los operadores de excitación hasta segundo orden, obteniéndose de esta forma la matriz densidad a nivel SOPPA.

Se procede a continuación a realizar la transformación unitaria de OMs de la inversa del propagador principal a nivel SOPPA de aproximación en correspondencia con lo establecido en la relación 4.5.

Los elementos matriciales que aparecen en el nivel SOPPA y que no se encuentran a nivel RPA son  $\mathbf{A}(2)$ ,  $\mathbf{B}(2)$  y  $\tilde{\mathbf{C}}(1)\mathbf{D}^{-1}(0)\mathbf{C}(1)$ . La matriz  $\mathbf{D}(0)$  está dada por relaciones de conmutación entre operadores de creación y aniquilación similares a la

matriz  $\mathbf{A}(0)$ ; por lo tanto, la misma permanece invariante ante una transformación unitaria de OMs.

La transformación unitaria de cada uno de los nuevos términos se expresa del siguiente modo:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}^\dagger(A(2))_{m\alpha, m\alpha}\mathbf{U} &= (A'(2))_{m\alpha, m\alpha} \\
&= -\frac{1}{2}\left[\sum_{m'q'\pi'\gamma'}\left(\sum_{q\pi\gamma}\langle m'q'|\pi'\gamma'\rangle(e^{-k})_{m'm}^*(e^{-k})_{q'q}^*(e^{-k})_{\pi'\pi}(e^{-k})_{\gamma'\gamma}\right.\right. \\
&\quad \left.\left.\langle\pi'\gamma'|q'm'\rangle(e^{-k})_{\pi'\pi}^*(e^{-k})_{\gamma'\gamma}^*(e^{-k})_{q'q}(e^{-k})_{m'm}\frac{1}{\epsilon(\pi'\gamma'm'p')}\right)\right] \\
&+ \frac{1}{2}\left[\sum_{\alpha'\pi'q'p'}\left(\sum_{qp\pi}\langle\alpha'\pi'|\pi'p'\rangle(e^{-k})_{\alpha'\alpha}^*(e^{-k})_{\pi'\pi}^*(e^{-k})_{q'q}(e^{-k})_{p'p}\right.\right. \\
&\quad \left.\left.\langle q'p'|\alpha'\pi'\rangle(e^{-k})_{q'q}^*(e^{-k})_{p'p}^*(e^{-k})_{\alpha'\alpha}(e^{-k})_{\pi'\pi}\frac{1}{\epsilon(\alpha'\pi'q'p')}\right)\right]
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Como el producto de las exponenciales resulta en la matriz unidad,  $A(2)_{m\alpha, m\alpha} = A'(2)_{m\alpha, m\alpha}$  se obtiene de este modo la invariancia de los elementos diagonales de la matriz  $\mathbf{A}(2)$ .

En los elementos diagonales de la matriz  $\mathbf{B}(2)$ , tanto el tercero como el cuarto término de la ecuación 4.15 son nulos; lo que también ocurre con  $\mathbf{B}(1)$ , que es una matriz no diagonal. La transformación en los términos no nulos es la siguiente:

$$\begin{aligned}
U^\dagger(B(2))_{m\alpha,m\alpha}U &= (B'(2))_{m\alpha,m\alpha} \\
&= - \sum_{\alpha'q'\pi'm'} \left[ \sum_{q\pi} \langle \alpha'q' || \pi'm' \rangle (e^{-k})_{\alpha'\alpha}^* (e^{-k})_{q'q}^* (e^{-k})_{\pi'\pi} (e^{-k})_{m'm} \right. \\
&\quad \langle q'm' || \pi'\alpha' \rangle (e^{-k})_{q'q}^* (e^{-k})_{m'm}^* (e^{-k})_{\pi'\pi} (e^{-k})_{\alpha'\alpha} \frac{1}{\epsilon(\pi'\alpha'm'q')} \\
&\quad + \langle \alpha'q' || \pi'm' \rangle (e^{-k})_{\alpha'\alpha}^* (e^{-k})_{q'q}^* (e^{-k})_{\pi'\pi} (e^{-k})_{m'm} \\
&\quad \left. \langle m'q' || \alpha'\pi' \rangle (e^{-k})_{m'm}^* (e^{-k})_{q'q}^* (e^{-k})_{\alpha'\alpha} (e^{-k})_{\pi'\pi} \frac{1}{\epsilon(\alpha'\pi'm'q')} \right]
\end{aligned} \tag{4.19}$$

En este caso el producto de las exponenciales no conduce a la matriz identidad. Por lo tanto  $B(2)_{m\alpha,m\alpha} \neq B'(2)_{m\alpha,m\alpha}$ . Se confirma así que son estos términos los que generan la no invariancia en el propagador principal a segundo orden de aproximación.

Por último, para corroborar la invariancia del término  $\tilde{C}(1)\mathbf{D}^{-1}\mathbf{C}(1)$  es necesario tener en cuenta que  $\mathbf{D}(0)$  es una matriz cuyos elementos matriciales son valores de energías. Por lo tanto, su inversa es igual a  $1/\mathbf{D}(0)$ . Por otro lado, se debe realizar la transformación unitaria del producto de matrices (el detalle del cálculo se encuentra en el Anexo).

$$\begin{aligned}
[\tilde{C}(1)D^{-1}(0)C(1)]_{p\gamma,p\gamma} = & \sum_{n>m,\beta>\alpha} \left[ -\delta_{mp} \langle \alpha\beta || \gamma n \rangle + \delta_{np} \langle \alpha\beta || \gamma m \rangle - \delta_{\alpha\gamma} \langle \beta p || mn \rangle + \delta_{\beta\gamma} \langle \alpha p || mn \rangle \right] \\
& \frac{1}{\epsilon(mn\alpha\beta)} \left[ -\delta_{mp} \langle \gamma n || \alpha\beta \rangle + \delta_{np} \langle \gamma m || \alpha\beta \rangle - \delta_{\alpha\gamma} \langle mn || \beta p \rangle + \delta_{\beta\gamma} \langle mn || \alpha p \rangle \right]
\end{aligned}
\tag{4.20}$$

Se puede corroborar que el producto anterior es invariante ante una transformación unitaria de OMs.

A partir de lo planteado en el capítulo presente se demuestra que  $\mathbf{B}(2)$  produce inconsistencias al propagador principal a nivel SOPPA de aproximación. Dicha inconsistencia se traslada a la no invariancia de la matriz densidad ante una transformación unitaria de OMs a nivel SOPPA de aproximación.

La eliminación de la matriz  $\mathbf{B}(2)$  haría invariante a la matriz densidad a segundo orden de aproximación. Sin embargo, uno se puede preguntar si el propagador de polarización a nivel SOPPA es invariante ante esta transformación. La determinación de la invariancia del propagador de polarización (ecuación 2.28) también incluye el análisis de los perturbadores cuando P y Q son operadores que describen una propiedad del sistema cuántico.

### 4.1.3. Invariancia de los momentos de transición

Así como las energías de excitación son observables del sistema cuántico los momentos de transición están asociados a los observables de la propiedad estudiada. Se debe considerar el hecho de que el cuadrado de los momentos de transición, co-



mo por ejemplo los momentos de transición electrónicos, son cantidades medibles y corresponden a los valores esperados de la propiedad, los que deben ser invariantes ante una transformación unitaria [14].

Los operadores P y Q son operadores de un cuerpo y, a nivel RPA, cuando el estado de referencia se reduce al estado HF, los perturbadores son productos binarios que resultan en deltas de kronecker, y los momentos de transición (ecuación 2.34) resultan invariantes ante una transformación unitaria de OMs.

A nivel SOPPA es necesario realizar el cuadrado del momento de transición a segundo orden de aproximación dado por la ecuación 2.38, donde luego de multiplicar  $T(P, E)$  por su complejo conjugado se obtienen cuatro términos de los cuales solo sobreviven dos,

$$T(P, E) * \tilde{T}(P, E) = (P|\tilde{\mathbf{h}}_2) * (\mathbf{h}_2|\tilde{P}) + (P|\tilde{\mathbf{h}}_4)\mathbf{M}_{44}^{-1}\mathbf{M}_{42}\mathbf{M}_{24}\mathbf{M}_{44}^{-1}(\mathbf{h}_4|\tilde{P}) \quad (4.21)$$

El primer término del miembro derecho de la ecuación 4.21 es de orden cero y dos,

$$(P|\tilde{\mathbf{h}}_2)_{0,2} * (\mathbf{h}_2|\tilde{P})_{0,2} \quad (4.22)$$

A partir del artículo de Oddershede y otros del año 1984 [28], todos los términos importantes que corresponden al momento de transición hasta segundo orden son,

$$(P|q_{m\alpha}^\dagger)_0 = \langle HF|[P, q_{m\alpha}^\dagger]|HF\rangle = P_{m\alpha} \quad (4.23)$$

Luego,

$$(P|q_{m\alpha}^\dagger)_2 = \langle 0^{(2)}|[P, q_{m\alpha}^\dagger]|HF\rangle = \sum_n k_\alpha^n P_{mn} - \sum_\beta k_\beta^m P_{\beta\alpha} \quad (4.24)$$

es la contribución a segundo orden que surge de  $|0^{(2)}\rangle$ , y el siguiente término de segundo orden surge de  $|0^{(1)}\rangle$ ,

$$(P|q_{m\alpha}^\dagger)_2 = \langle 0^{(1)}|[P, q_{m\alpha}^\dagger]|0^{(1)}\rangle = -\frac{C}{2} \sum_{ab} k_{\delta\pi}^{ab} (P_{m\delta} k_{\alpha\pi}^{ab} + P_{b\alpha} k_{\delta\pi}^{am}) \quad (4.25)$$

donde C es una constante de normalización. Los coeficientes  $k$  en ambos órdenes de excitación del estado de referencia están dados por un conjunto de integrales similares a los que se encuentran en la ecuación 4.9 [2]. Por lo tanto es sencillo demostrar la invariancia frente a una transformación unitaria de OMs del producto 4.22 (ver Anexo). El segundo término de la ecuación 4.21 no contribuye a las energías de excitación ni a los momentos de transición [28].

Surge entonces un nuevo interrogante: ¿Cuáles serían las consecuencias de eliminar la matriz  $B(2)$  del propagador de polarización para obtener un formalismo a segundo orden de aproximación invariante frente a una transformación unitaria?

En la bibliografía tomada como referencia se presentan las variaciones que se encuentran al eliminar la contribución de la matriz  $\mathbf{B}(2)$  en cálculos de la energía electrónica; sin embargo, no se demostró por qué era conveniente anular la contribución de la matriz  $\mathbf{B}(2)$  más allá del hecho de que dicha matriz contribuye al tercero y mayores órdenes de aproximación en las energías electrónicas [14].

El formalismo de propagadores de polarización empleado surge de resolver la ecuación de movimiento 2.26, la cual se ha dicho que es la misma tanto en el régimen no relativista como en el relativista. Por lo tanto, la solución encontrada también es válida para propagadores de polarización relativistas. En la actualidad solo existe la implementación computacional de propagadores de polarización relativista a nivel RPA de aproximación. De este modo, para comprobar la importancia e influencia de la eliminación del término  $\mathbf{B}(2)$  que conduce al segundo orden de  $P(E)$  consistente, se emplearon las herramientas computacionales disponibles dentro del código DALTON en el régimen NR.

## 4.2. Cálculo de propiedades RMN con SOPPA-Modificado.

En esta sección se analizan y comparan los valores de propiedades de respuesta obtenidos con métodos de cálculo convencionales y los que fueron hallados con la aproximación de eliminar la matriz  $B(2)$  del propagador principal  $P(E)$  planteada en la sección anterior, a partir de lo cual se busca mejorar las características del formalismo de propagadores de polarización a segundo orden de aproximación.

Explícitamente, se propone eliminar la contribución de la matriz  $\mathbf{B}(2)$  dentro de la aproximación SOPPA y para conocer la influencia de la aproximación propuesta se realizaron cálculos de propiedades magnéticas en algunos compuestos saturados y no saturados.

Se procedió a modificar el código computacional DALTON [35]. El mismo consiste en diversos módulos que separan los distintos procedimientos utilizado para el cálculo de propiedades de respuesta. Las modificaciones se realizaron en el módulo de respuesta, en la sección referente a las subrutinas utilizadas de manera particular para efectuar cálculos a nivel SOPPA de aproximación. Existen diferentes subrutinas que realizan la construcción de las matrices que participan del cálculo SOPPA. En particular, la matriz  $\mathbf{B}(2)$  se construye en el mismo vector  $\mathbf{B}$  de primer orden en lo que se denomina el formalismo de High RPA(RPA de orden superior), siguiendo las ecuaciones y transformaciones de matrices planteadas en el artículo que describe los pasos de implementación del código [50].

Los resultados obtenidos con el formalismo SOPPA modificado(SOPPA-mod) se compararon con los valores obtenidos con otros métodos de cálculo rigurosos, todos realizados con el mismo nivel de precisión [51]. Los orbitales moleculares fueron descriptos utilizando bases correlacionadas de Dunning y colaboradores [52] y una de las bases de Dyll [53], comparando los resultados obtenidos con las aproximaciones RPA, SOPPA, SOPPA(CCSD) y DFT con funcionales B3LYP [54, 55] y PBE0 [56].

Tabla 4.1: Resultados de cálculos de apantallamiento magnéticos a nivel de aproximación RPA, SOPPA y SOPPA(CCSD) con el conjunto de bases cc-pVXZ ( $X=D, T, Q$ ), junto con las versiones aumentadas (aug) y conjunto de base dyall-cv4z. Entre paréntesis se encuentran los valores a nivel de aproximación SOPPA y SOPPA(CCSD) modificados. Todos los resultados están dados en partes por millón (ppm).

	Base	$H_2$	$H_2O$		$CH_4$		$C_2H_4$	
		$\sigma(H)$	$\sigma(H)$	$\sigma(O)$	$\sigma(H)$	$\sigma(C)$	$\sigma(H)$	$\sigma(C)$
RPA	cc-pVTZ	26.5258	29.9000	324.023	31.4849	195.5167	26.2914	64.6676
	cc-pCVTZ	26.5258	29.9041	323.229	31.4818	194.7685	26.2883	62.6189
	cc-pCVQZ	26.4997	29.6685	318.305	31.4087	193.7615	26.2068	60.3159
SOPPA (SOPPA-mod)	cc-pVDZ	26.3450	30.5732	282.9459	30.5975	208.4353	22.2466	97.2162
		(26.3479)	(30.6003)	(283.1053)	(30.6083)	(208.3268)	(22.2798)	(96.6417)
	cc-pVTZ	26.5317	30.1606	305.6233	30.7629	196.4355	24.0452	65.0594
		(26.5343)	(30.2101)	(305.3270)	(30.9320)	(198.6281)	(24.2767)	(72.8469)
	cc-pCVTZ	26.5317	29.7416	307.6634	30.7311	196.323	25.1350	62.1554
		(26.5363)	(29.7855)	(307.7680)	(30.7766)	(196.721)	(25.2468)	(61.3629)
	aug-cc-pVTZ	26.5341	29.8790	325.0666	30.7697	197.3769	24.5346	65.5566
		(26.5350)	(29.9325)	(324.7337)	(30.7990)	(197.7369)	(24.0653)	(68.0453)
	cc-pVQZ	26.5802	29.7757	318.5207	30.8858	195.9102	25.2895	60.57
		(26.5851)	(29.8321)	(318.1340)	(30.9215)	(195.4396)	(25.4221)	(59.517)
	cc-pCVQZ	26.5802	29.6777	318.4334	30.8689	195.4219	25.4388	58.3038
		(26.5852)	(29.7297)	(318.6081)	(30.9192)	(195.9495)	(25.5788)	(57.2217)
	aug-cc-pVQZ	26.5776	29.7077	325.3753	30.8899	196.1782		
		(26.5826)	(29.7662)	(324.9729)	(30.9322)	(196.5914)		
	dyall.cv4z	26.5819	29.6327	323.4842	30.8805	195.2652	25.4604	57.6687
		(26.5869)	(29.6863)	(323.7370)	(30.9328)	(195.7055)	(25.5917)	(56.5907)
SOPPA(CCSD) (SOPPA(CCSD)-mod)	cc-pVDZ	26.3468	30.5624	283.2110	30.7048	209.7901	22.5022	103.7023
		(26.3505)	(30.6009)	(282.9118)	(30.7195)	(209.2937)	(22.5452)	(102.1822)
	cc-pVTZ	26.5162	30.1874	304.5234	30.9009	197.6618	24.3177	71.0959
		(26.5206)	(30.2455)	(303.8909)	(30.932)	(198.6281)	(24.2767)	(72.8469)
	cc-pCVTZ	26.5162	29.8051	306.2947	30.8815	197.5178	25.417	68.4038
		(26.5217)	(29.8554)	(306.1067)	(30.9327)	(197.7104)	(25.5452)	(67.4312)
	aug-cc-pVTZ	26.5221	29.8792	323.0898	30.9085	198.4802	24.8080	71.4113
		(26.5248)	(29.9403)	(322.4034)	(30.9404)	(198.5003)	(24.9075)	(69.4231)
	cc-pVQZ	26.5621	29.8505	316.4467	31.0552	196.9374	25.5861	66.253
		(26.5679)	(29.9131)	(315.7407)	(31.0920)	(196.1402)	(25.7307)	(64.9859)
	cc-pCVQZ	26.5621	29.7697	316.279	31.0455	196.4549	25.7424	64.1256
		(26.568)	(29.8289)	(316.1250)	(31.1018)	(196.7904)	(25.8968)	(62.6089)
	aug-cc-pVQZ	26.5622	29.7748	322.9809	31.0598	197.1396		
		(26.5680)	(29.8391)	(322.2550)	(31.1043)	(197.3518)		
	dyall.cv4z	26.5651	29.7121	321.1260	31.0535	196.2887	25.7612	63.4627
		(26.5710)	(29.7726)	(321.0352)	(31.1099)	(196.5127)	(25.909)	(62.226)
exp		<sup>a</sup> 26.29 <sup>e</sup> 26.2886	<sup>b</sup> 30.10 <sup>f</sup> 30.05 <sup>60</sup>	<sup>f</sup> 322.81	<sup>c</sup> 30.633 <sup>f,g</sup> 30.61	<sup>c</sup> 194.86 $\pm$ 0.9 <sup>f</sup> 195.02( <sup>g</sup> 195.01)	<sup>d</sup> 25.463	
<i>SOPPA</i> <sup>h</sup>	cc-pVXZ				31.20	196.20		
<i>CCSD</i> <sup>i</sup>	cc-pVTZ					198.7		71.0
<i>CCSD(T)</i> <sup>i</sup>	cc-pVTZ					199.0		72.7

Valores experimentales tomados de <sup>a</sup>Ref. [57], <sup>b</sup>Ref. [58], <sup>c</sup>Ref. [59], <sup>d</sup>Ref. [60], <sup>e</sup>Ref. [61], <sup>f</sup>Ref. [62] y <sup>g</sup>Ref. [63], incluyendo Ref. [64] para  $CH_4$ . <sup>h,i</sup> Valores teóricos tomados de Ref. [65] y Ref. [66], respectivamente.

Los resultados que se muestran en las tablas indican cuan importante es la correlación electrónica y la convergencia de los valores de apantallamiento magnético al aumentar la base atómica utilizada. La aproximación SOPPA introduce mayor correlación electrónica en comparación a RPA, ya que la primera se describe con una función de onda en segundo orden de excitación MP2 y la segunda con primer orden de excitación tipo HF. A su vez, la función de onda CCSD es más completa que la función de onda a nivel MP2 de aproximación; por lo tanto, los resultados obtenidos con SOPPA(CCSD) incluyen aún mayor correlación.

La variación del valor de  $\sigma(H)$  entre los diferentes métodos para la molécula  $H_2$  es muy pequeña. Los valores son similares entre sí y los mismos muestran una adecuada convergencia en función de la base de funciones gaussianas utilizadas, incluso para los valores obtenidos con el formalismo de propagadores a nivel SOPPA que no incluye la matriz  $B(2)$  (SOPPA-mod), y son comparables con el valor experimental.

En la molécula de agua,  $H_2O$ , los resultados hallados de  $\sigma(H)$  disminuyen a medida que mejora la base con la cual se describe el sistema, aunque los mismos se alejan del valor experimental mostrado en la tabla 4.1. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los valores teóricos no incluyen correcciones ro-vibracionales ni de temperatura. Por otra parte, se puede observar que las diferencias entre los valores de  $\sigma(O)$  entre los métodos de aproximación SOPPA y SOPPA(CCSD), y sus versiones modificadas son muy pequeñas; por ejemplo, para los valores obtenidos con la aug-cc-pVQZ la diferencia es de 0.402 ppm en un valor cerca de 325 ppm. Es posible observar que este comportamiento se mantiene constante en los resultados obtenidos para los tres compuestos saturados estudiados en la tabla 4.1, incluso en el

sistema  $CH_4$  se observa que en los cálculos de  $\sigma(C)$  a nivel de aproximación SOPPA y SOPPA-mod/cc-pVQZ la diferencia es de 0.47 ppm para un valor total cercano a 195 ppm. Esto hace referencia a que no hay variaciones significativas cuando los cálculos se realizan con las usuales aproximaciones SOPPA y SOPPA(CCSD) y sus versiones modificadas según este trabajo.

Sin embargo, esto no es así para los compuestos no saturados de la tabla 4.1 y 4.2. En el caso del sistema  $C_2H_4$  donde es importante la correlación a doble enlace, para el cálculo SOPPA(CCSD)/cc-pCVTZ de  $\sigma(C)$  existe una diferencia de 0.97 ppm con respecto a un valor cercano a 68 ppm, lo que significa una diferencia de 1 %, la cual se mantiene en la mayoría de los valores hallados para  $\sigma(C)$ . En los resultados de  $\sigma(C)$  del sistema  $H_3CCN$  se encuentran las siguientes diferencias entre ambos carbonos:  $\sigma(C; H_3\text{C}\underline{C}N)$  difiere en menos del 1 % entre el cálculo SOPPA/aug-cc-pVTZ y su versión modificada, pero en  $\sigma(C; H_3C\underline{C}N)$  la diferencia aumenta a un 2.8 % y para  $\sigma(N; H_3CCN)$  aumenta en un 4 %. En cálculos SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ la misma diferencia se incrementa en 1 % para  $\sigma(C; H_3C\underline{C}N)$  y  $\sigma(N; H_3CCN)$ .

La molécula de  $CH_2O$  es un sistema de particular interés y se ha estudiado con detalle en la bibliografía porque algunas de sus propiedades son altamente sensibles a la descripción de la correlación en la misma. Por este motivo es difícil obtener la convergencia de valores. Para  $\sigma(O)$  la diferencia a nivel de cálculo SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ es de 15 ppm lo que resulta en un 3 %. Pero para  $\sigma(C)$  la diferencia entre los métodos SOPPA y SOPPA(mod)/aug-cc-pVTZ es alrededor de 12 % y para el cálculo SOPPA(CCSD) aumenta a un 14 %. Estos valores muestran cuan importante es la contribución de B(2) a la correlación electrónica de los sistemas no saturados.

Tabla 4.2: Resultados de cálculos de apantallamiento magnético a nivel de aproximación RPA, SOPPA y SOPPA(CCSD) y método DFT con diferentes funcionales utilizando conjunto de bases cc-pVXZ ( $X=D, T, Q$ ), junto con sus versiones aumentadas (aug) y conjunto de base dyall-cv4z. Entre paréntesis se encuentran los valores a nivel de aproximación SOPPA y SOPPA(CCSD) modificados. Todos los resultados están dados en ppm.

$H_3CCN$						$CH_2O$		
	Base	$\sigma(H)$	$\sigma(C; H_3\overline{C}CN)$	$\sigma(C; H_3CC\overline{N})$	$\sigma(N)$	$\sigma(H)$	$\sigma(C)$	$\sigma(O)$
RPA	cc-pVTZ	30.0517	191.4118	66.9258	-38.481	23.7995	-14.3711	-495.7171
	cc-pCVTZ	30.0488	190.6264	64.9849	-41.4521	23.8003	-16.9271	-502.9423
	cc-pCVQZ	29.9307	189.5383	62.2791	-44.6708	23.6788	-20.4169	-504.4625
SOPPA (SOPPA-mod)	cc-pVTZ	28.5823	192.7083	84.3085	-35.407	21.1467	-18.5265	-547.0938
		(28.7158)	(191.9336)	(82.341)	(-36.4416)	(21.2256)	(-21.4331)	(-551.0503)
	cc-pCVTZ	29.0764	190.374	69.6644	-28.0027	22.0233	-25.8765	-545.346
		(29.1511)	(189.938)	(68.8295)	(-28.3315)	(22.1639)	(-28.335)	(-549.8675)
	aug-cc-pVTZ	28.7525	190.9063	74.3243	-26.7395	21.0186	-24.4097	-531.0578
		(28.8333)	(190.0947)	(72.1693)	(-27.8376)	(21.0853)	(-27.4904)	(-535.0504)
SOPPA(CCSD) (SOPPA(CCSD)-mod)	cc-pVTZ	29.2914	187.8923	62.7061	-29.8929	22.0498	-33.8164	-547.9064
		(29.4364)	(187.5227)	(61.1186)	(-30.4658)	(22.1856)	(-36.4663)	(-552.1973)
	cc-pCVTZ	28.7532	194.0357	83.2621	-36.0217	21.3471	-15.4002	-539.6418
		(28.8842)	(193.0514)	(81.326)	(-37.6437)	(21.4544)	(-18.4211)	(-544.387)
	aug-cc-pVTZ	29.263	191.7123	68.5705	-28.6583	22.2235	-22.6235	-539.3714
		(29.3392)	(191.1037)	(67.5964)	(-29.0877)	(22.3914)	(-24.8955)	(-543.0958)
DFT-B3LYP	cc-pVTZ	28.8508	192.134	72.8061	-28.0555	21.2084	-21.814	-516.6101
		(28.9809)	(191.1166)	(70.7643)	(-29.6706)	(21.3067)	(-24.9387)	(-531.482)
	aug-cc-pVTZ	29.4984	189.0609	60.8586	-32.0831	22.223	-31.6274	-548.6967
		(29.6415)	(188.7287)	(59.411)	(-33.1235)	(22.3862)	(-34.2604)	(-552.6423)
	cc-pCVTZ	29.8206	180.6691	62.3258	-36.5331	22.6619	-28.7191	-522.6394
		aug-cc-pVTZ	29.7489	180.649	61.5541	-33.7433	22.5247	-30.1223
DFT-PBE0	cc-pVTZ	29.6990	184.7726	65.0011	-34.644	22.4499	-26.9383	-522.2803
	aug-cc-pVTZ	29.6341	184.7569	64.3271	-32.1474	22.3241	-28.1414	-505.7177
exp		<sup>a</sup> 29.224				<sup>b</sup> 18.3( $\pm 2$ )		
MP2 <sup>b</sup>						22.1		
CCSD <sup>b</sup>						22.1		

<sup>a</sup>Valor experimental tomado de Ref. [57].

<sup>b</sup>Valores experimentales y teóricos tomados de Ref. [67].



Tabla 4.3: Resultados de cálculos de acoplamiento-J a nivel de aproximación RPA, SOPPA y SOPPA(CCSD) y con el método DFT con funcionales B3LYP y PBE0, y conjunto de bases cc-pVXZ (X=D,T,Q) y su versión aumentada. Todos los resultados están dados en Hz.

		$H_2$		$H_2O$		$CH_4$	$C_2H_4$
Base		$^1J(HH)$	$^2J(HH)$	$^1J(OH)$	$^1J(CH)$	$^1J(CC)$	
RPA	cc-pVTZ	291.5087	-18.8395	-84.0643	138.7314	410.5974	
SOPPA	cc-pVDZ	322.6326	-6.2791	-58.4610	89.5310	126.1494	
(SOPPA-mod)		(333.6773)	(-6.6892)	(-58.0569)	(92.4739)	(129.9299)	
	cc-pVTZ	299.2545	-11.1885	-60.1011	113.5151	89.9350	
		(270.6656)	(-11.9890)	(-60.7074)	(117.8107)	(86.7075)	
	aug-cc-pVTZ	298.1697	-9.2019	-67.3149	119.3376	74.9823	
		(263.4045)	(-9.9297)	(-67.9122)	(117.742)	(65.4767)	
	cc-pVQZ	255.4586	-7.5314	-71.6108	120.9081		
		(271.3273)	(-8.4272)	(-72.4929)	(126.2445)		
	aug-cc-pVQZ	263.2380	-7.5480	-71.5560			
		(279.0577)	(-8.4327)	(-72.4443)			
SOPPA(CCSD)	cc-pVDZ	306.5359	-5.7630	-57.5990	85.8502	124.3993	
(SOPPA(CCSD)-mod)		(318.2235)	(-6.1324)	(-57.2332)	(88.9087)	(127.6822)	
	cc-pVTZ	282.8293	-10.8085	-58.5915	109.4080	89.4324	
		(254.2266)	(-11.5484)	(-59.1479)	(113.6084)	(85.8424)	
	aug-cc-pVTZ	281.9998	-8.8966	-65.6359	115.1649	74.4321	
		(247.3665)	(-9.5588)	(-66.1292)	(113.5777)	(78.5685)	
	cc-pVQZ	239.7489	-7.2505	-69.9426	116.8098		
		(254.4807)	(-8.0676)	(-70.6482)	(121.853)		
	aug-cc-pVQZ	247.5417	-7.2904	-69.8769			
		(262.2115)	(-8.0929)	(-70.5776)			
DFT-B3LYP	cc-pVDZ	231.2908	-5.0276	-47.5844	108.6608	69.8578	
	cc-pVTZ	264.5224	-5.7501	-58.7537	116.7096	69.6732	
	aug-cc-pVTZ	264.1517	-5.8733	-61.7038	116.7480	69.4649	
	cc-pVQZ	284.4448	-6.3809	-64.0228	123.8018	72.6405	
	aug-cc-pVQZ	284.8666	-6.4095	-65.0784			
DFT-PBE0	cc-pVDZ	213.625	-5.0230	-45.9573	101.3934	66.6876	
	cc-pVTZ	243.3353	-5.7136	-56.0870	108.8969	66.8907	
	aug-cc-pVTZ	243.0664	-5.8173	-58.6700	108.8969	66.7165	
	cc-pVQZ	261.0062	-6.2963	-60.8217	115.3203	69.7456	
	aug-cc-pVQZ	261.4663	-6.3158	-61.7706			
exp			$^b-7.11\pm0.03$	$^b-80.6\pm0.1$	$^b120.78\pm0.5$	$^b67.457$	
$SOPPA^c$	ccJ-pVTZ		-8.17	-81.93			
$SOPPA(CCSD)^c$	ccJ-pVTZ		-7.80	-80.21			

<sup>a,b</sup> valores experimentales tomados de referencia [57] y [68], respectivamente. <sup>c</sup> Valores teóricos con base ccJ-pVTZ para cálculo de J tomados de referencia [69].

Los resultados de los cálculos del acoplamiento-J de los sistemas anteriormente descritos se muestran en las tablas 4.3 y 4.4, y aunque estos dependen fuertemente de la base utilizada y si bien no se logró una convergencia absoluta de los valores, es interesante observar la diferencia entre las aproximaciones SOPPA y SOPPA(CCSD) y sus versiones modificadas. En el sistema  $H_2$  se observa que los valores del acoplamiento dependen fuertemente de la base utilizada para su cálculo. A su vez, se obtuvo una diferencia del 11.6 % entre los valores hallados por cálculo SOPPA y SOPPA(mod)/aug-cc-pVTZ, incrementándose en un 1 % la diferencia en el cálculo SOPPA(CCSD) y su versión modificada. También se observa que los valores calculados de J(HH) en la molécula de agua tienen una diferencia de 7.9 % entre cálculos SOPPA/aug-cc-pVTZ y su versión modificada y para J(HO) las diferencias son de 1 % y menores.

En el sistema  $CH_4$  se encuentra que la diferencia para J(CH) en cálculos SOPPA/cc-pVQZ y su versión modificada es de 4 %. Esta diferencia aumenta para el compuesto  $C_2H_4$ , la diferencia entre el valor obtenido de J(CC) en cálculo a nivel de aproximación SOPPA/aug-cc-pVTZ y SOPPA-mod/aug-cc-pVTZ es de 12.6 %.

Tabla 4.4: Resultados de cálculos de acoplamiento-J a nivel de aproximación RPA, SOPPA y SOPPA(CCSD) y con el método DFT con funcionales B3LYP y PBE0, y conjunto de bases cc-pVXZ (X=D,T,Q) y su versión aumentada. Todos los resultados están dados en Hz.

		$H_3CCN$		$CH_2O$	
	Base	$^2J(CH)$	$^2J(HH)$	$^1J(CH)$	$^1J(CO)$
RPA	cc-pVTZ	-49.3416	-35.2486	392.5335	-771.6340
SOPPA	cc-pVTZ	-9.5771	-16.2008	146.0038	37.4321
(SOPPA-mod)		(-11.0243)	(-17.975)	(150.3162)	(37.2487)
	aug-cc-pVTZ	-8.9397	-16.1327	152.3587	33.6842
		(-11.466)	(-17.8791)	(156.8183)	(33.4472)
SOPPA(CCSD)	cc-pVTZ	-8.9317	-15.0587	142.0356	36.2989
(SOPPA(CCSD)-mod)		(-10.4659)	(-16.8293)	(146.4496)	(36.3452)
	aug-cc-pVTZ	-9.2550	-15.0178	148.2992	32.5657
		(-10.9410)	(-16.7479)	(152.8607)	(32.5925)
DFT-B3LYP	cc-pVTZ	-8.3312	-14.5787	147.4169	36.4610
	aug-cc-pVTZ	-8.3383	-14.6057	148.0397	36.1418
DFT-PBE0	cc-pVTZ	-9.2737	-14.8582	139.5519	36.2597
	aug-cc-pVTZ	-9.2857	-14.8715	140.1150	35.9463
exp		<sup>c</sup> -9.94	<sup>c</sup> -16.9		
EOM-CCSD <sup>d</sup>	(qzp,qz2p)	-10.44	-16.63		32.8
SOPPA <sup>d</sup>	(qzp,qz2p)		-13.5		38.0

<sup>a</sup>Valores experimentales extraídos de la referencia [57]. <sup>b</sup>Valores tomados de la referencia [67]. <sup>c</sup>Valores experimentales tomados de la referencia [70]. <sup>d</sup>Valores tomados de la referencia [71].

En la tabla 4.4 se observa que la diferencia entre valores del acoplamiento  $J(CH)$  en el compuesto  $H_3CCN$  hallados a partir del método SOPPA es significativa al aumentar la base orbital. Esta diferencia entre valores con distintas bases es mucho menor en los valores hallados con el formalismo SOPPA-mod, la diferencia entre SOPPA(CCSD) y SOPPA(CCSD)(mod)/aug-cc-pVTZ es de alrededor de 18 % y a su vez son comparables con los resultados encontrados en otros estudios con una base aún mayor. También se observa que los resultados de  $J(HH)$  hallados con la aproximación SOPPA(CCSD) y su versión modificada tienen una diferencia de 11.5 % y este último es comparable al valor experimental. En el sistema  $CH_2O$  las diferencias

disminuyen, siendo para  $J(\text{CH})$  en el cálculo SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ un 3 % la diferencia entre aproximaciones y para  $J(\text{CO})$  es despreciable.

Para todos los sistemas estudiados el acoplamiento presenta una gran variación entre las aproximaciones SOPPA y SOPPA(CCSD) y sus versiones modificadas. Aunque la descripción no sea aún la óptima dado que las bases utilizadas podrían ser más grandes, se demuestra la influencia de la correlación electrónica al eliminar la matriz  $B(2)$  del cálculo.

Los datos que se presentaron en las tablas anteriores demuestran que los valores obtenidos aplicando el formalismo SOPPA sin la matriz  $B(2)$  (SOPPA-mod) mejoran el formalismo a segundo orden, y al realizar la comparación con los resultados obtenidos aplicando las demás aproximaciones se observa mayor convergencia de los valores al utilizar las mismas bases orbitales, aún cuando para algunos sistemas la diferencia de los valores hallados entre los distintos métodos es menor. Se corrobora que los elementos de la matriz  $B(2)$  influyen en la contribución de correlación electrónica, aunque para el apantallamiento magnético de compuestos saturados dicha contribución es pequeña, como fue mencionado y demostrado con el cálculo de energía electrónica realizados con propagadores de polarización sin la matriz  $B(2)$  en la referencia [14]. Por otra parte, con la eliminación de la componente  $B(2)$  se logra mejorar el método desde la perspectiva de haber hallado un formalismo invariante ante una transformación unitaria de las energías de excitación y consistente a segundo orden de aproximación [51].

## Capítulo 5

# Descriptores espectroscópicos del enlace de hidrógeno

El estudio de los efectos relativistas es relevante dentro del grupo de trabajo en el que se desarrolló esta tesis. También lo es el entender la naturaleza y principales características de los enlaces no covalentes, como los enlaces de halógenos (XB) y los enlaces de hidrógeno (HB). Por este motivo se plantearon hipótesis relativas a que los efectos relativistas podrían ser transmitidos a través de los enlaces no covalentes, y, si las respuestas fueran afirmativas, a través de que mecanismos electrónicos. Para su estudio se seleccionaron como descriptores los parámetros espectroscópicos de la RMN de átomos pesados pertenecientes a enlaces XB y HB. Se analizaron los efectos relativistas en enlaces intra e intermoleculares.

En la primera sección se presentan resultados de los estudios mencionados sobre enlaces de halógenos en monómeros y dímeros de haluros con elementos pesados.

Luego se amplia el estudio hacia sistemas moleculares con mayor número de átomos y en los que se encuentran presentes enlaces de hidrógeno y átomos pesados.

## **5.1. Efectos relativistas en monómeros y dímeros con haluros.**

Se muestran a continuación resultados en los que se observa la influencia de los átomos pesados sobre los parámetros espectroscópicos de RMN en dímeros con enlace de halógeno. Los sistemas moleculares analizados fueron el dímero de haluro de iodo (IH-IH) y el dímero de haluro de bromo (BrH-BrH). El apantallamiento magnético nuclear y el acoplamiento indirecto spin-spin de ambas estructuras fueron calculadas con geometrías optimizadas teóricamente utilizando el Hamiltoniano Dirac-Hartree-Fock (DHF) con el código DIRAC.

En la figura 5.1 se presenta un esquema de la geometría optimizada para ambos sistemas. Se observa que la geometría no es lineal, y que entre los dos monómeros existe un ángulo de  $95.56^\circ$  para IH-IH y de  $94.52^\circ$  para BrH-BrH.

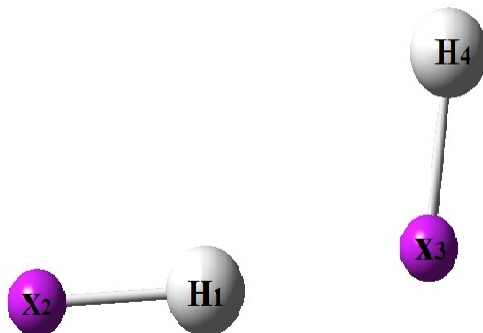


Figura 5.1: Geometría de equilibrio del sistema X-H...X-H. El ángulo entre moléculas es de  $95.56^\circ$  para X=I y  $94.52^\circ$  para X=Br.

Se analizó en primer lugar el apantallamiento magnético nuclear de los núcleos involucrados en los dímeros. Todos los cálculos de propiedades magnéticas fueron efectuados con un conjunto de base optimizada Sadlej y prescripción UKB (Unrestricted Kinetic Balance).

En la tabla 5.1 se muestran los resultados a nivel relativista (R), así como los resultados encontrados al aplicar el límite no relativista (limNR), haciendo tender la velocidad de la luz a infinito con el mismo esquema de cálculo. Además se muestran los valores de los efectos relativistas ( $\Delta R$ ), calculados como la diferencia de los valores del apantallamiento en ambos regímenes. Se utilizaron orbitales tipo London para que los resultados sean independientes del origen de gauge.

Los núcleos que pertenecen al enlace de hidrógeno,  $I_3$  y  $H_1$  en la figura 5.1, están menos apantallados que los núcleos de los otros átomos (ver tabla 5.1). Lo mismo

ocurre para los núcleos de los átomos  $Br_3$  y  $H_1$  en el dímero de haluros de bromo. En este último sistema los apantallamientos magnéticos también fueron calculados dentro de los regímenes relativista y en el límite no relativista, y se encontraron valores menores en los apantallamientos respecto del  $I_3$  y  $H_1$  anteriormente señalados. Vale la pena mencionar que  $\Delta\sigma^{NR}(I) = \sigma(I_2) - \sigma(I_3) = 4.8$  ppm y  $\Delta\sigma^R(I) = \sigma(I_2) - \sigma(I_3) = 8.5$  ppm. Esto significa que los efectos relativistas aumentan la diferencia entre los apantallamientos de los átomos de yodo (donde uno pertenece al enlace de halógeno y el otro no). Aunque se observa el mismo comportamiento en el dímero con Br la diferencia para ambos regímenes es del mismo orden debido a que los efectos relativistas son menores.

En ambos casos se observa que el halógeno que participa solo en un enlace covalente,  $X_2$ , está más apantallado que el que participa de un enlace de halógeno,  $X_3$ . Para los hidrógenos se observa un efecto opuesto.



Tabla 5.1: Apantallamientos magnéticos dados en ppm para los dímeros HI-HI y HBr-HBr .

HI-HI			
átomo	R	limNR	$\Delta R$
$H_1$	45.9322	30.8743	15.0579
$H_4$	46.1413	31.1336	15.0077
$I_2$	5852.9624	4565.8543	1287.1081
$I_3$	5844.4156	4561.0061	1283.4095
HBr-HBr			
átomo	R	limNR	$\Delta R$
$H_1$	35.0540	30.2915	4.7625
$H_4$	35.4567	30.6443	4.8124
$Br_2$	2958.7822	2653.8087	304.9735
$Br_3$	2947.0098	2642.8059	304.2039

Para determinar cuales son los mecanismos electrónicos involucrados en el comportamiento del apantallamiento, se utilizó el modelo LRESC. En primer lugar, se compararon los efectos relativistas obtenidos mediante un cálculo de cuatro componentes a nivel RPA (utilizando el código DIRAC), con las correcciones relativistas obtenidas mediante el modelo LRESC de dos componentes (utilizando el código DALTON); el conjunto de funciones gaussianas elegido fue el aug-cc-pVTZ-lresc, (ver tabla 5.2). Los valores en el límite no relativista se obtuvieron mediante un cálculo

de cuatro-componentes con una velocidad de 30 veces la velocidad de la luz en el régimen relativista.

La diferencia de los efectos relativistas entre los cálculos hallados con el método de cuatro componentes y el método LRESC es de 4 % para el dímero que contiene I, dicha diferencia es aceptable debido a que LRESC es un método de cálculo aproximado respecto del de cuatro componentes. En la tabla 5.2 se observa para dímero de haluro de bromo una diferencia en los efectos relativistas del 5.5 %, la cual está dentro del mismo orden de magnitud que para el dímero de haluro de yodo. Por lo tanto, a partir de estos resultados se puede evaluar la contribución de cada componente del modelo LRESC.

Tabla 5.2: Apantallamientos magnéticos obtenidos con el método de cuatro componentes mediante el código DIRAC y los obtenidos para dos componentes con el método LRESC mediante el código DALTON. Valores dados en ppm.

DALTON	NR	LRESC	$\Delta R$
$I_3$	4554.1586	5784.5386	1230.380
$Br_3$	2642.6529	2965.5050	322.8521
DIRAC	limNR	R	$\Delta R$
$I_3$	4561.0061	5844.4156	1283.4095
$Br_3$	2642.8059	2947.0098	304.2039

En la tabla 5.3 se muestran las contribuciones de los mecanismos electrónicos obtenidos con el modelo LRESC, que están involucrados en el apantallamiento de los átomos de yodo y bromo tanto para el dímero como para el monómero. Se observa

que el apantallamiento del átomo  $I_3$  tiene la mayor corrección relativista, aunque es un ppm mayor que la del apantallamiento del átomo  $I_2$ . Es importante destacar que la corrección relativista es mayor en el dímero que en el monómero. El mismo comportamiento se encuentra para el haluro de bromo, siendo el apantallamiento sobre el átomo  $Br_3$  el que posee mayor contribución de efectos relativistas. Las diferencias en dichos efectos con respecto a  $Br_2$  y Br del monómero son menores.

El mecanismo que produce la diferencia en los apantallamientos en ambos casos es el  $\sigma_p^{S(1)}$ , el cual representa una corrección singulete paramagnética de primer orden. La corrección triplete paramagnética de tercer orden  $\sigma_p^{T(3)}$  (mecanismo SO) no contribuye de manera significativa a la diferencia, siendo mayor la contribución en los monómeros.

Por otra parte,  $\sigma_p^{S(3)}$  y  $\sigma_p^{T(3)}$  están compuestos por dos términos cada uno (ver tabla 5.4), es interesante conocer el peso de cada contribución. Dichas contribuciones son, para el átomo  $I_3$  del dímero:  $\sigma_p^{T(3)}(FC) = -7.810$  ppm y  $\sigma_p^{T(3)}(SD) = -3.416$  ppm,  $\sigma_p^{S(3)}(MV) = 14.127$  ppm y  $\sigma_p^{S(3)}(Dw) = -4.604$  ppm. Se puede observar que la contribución SD a  $\sigma_p^{T(3)}$  es la mitad del valor de la contribución de FC. Para el átomo  $Br_3$  del dímero:  $\sigma_p^{T(3)}(FC) = -1.956$  ppm y  $\sigma_p^{T(3)}(SD) = -0.221$  ppm,  $\sigma_p^{S(3)}(MV) = 3.404$  ppm y  $\sigma_p^{S(3)}(Dw) = -1.214$  ppm. Se puede observar que la contribución SD a  $\sigma_p^{T(3)}$  es mucho menor que la contribución FC.

Tabla 5.3: Correcciones relativistas (LRESC) de los apantallamientos de los átomos de iodo y bromo en el dímero y el monómero. Los valores están dados en ppm.

	$\sigma_p^{S(1)}$	$\sigma_p^{T(1)}$	$\sigma_d^{S(0)}$	$\sigma_d^{S(1)}$	$\sigma_p^{S(3)}$	$\sigma_p^{T(3)}$	Total
$I_3$ (dímero)	273.047	1894.5414	-1350.882	415.378	9.523	-11.226	1230.380
$I_2$ (dímero)	272.197	1894.4904	-1350.883	415.371	9.451	-11.218	1229.409
I(monómero)	270.695	1894.474	-1350.186	415.367	9.494	-11.449	1228.395
$Br_3$ (dímero)	62.784	525.276	-376.715	111.494	2.190	-2.178	322.852
$Br_2$ (dímero)	62.234	525.251	-376.714	111.490	2.139	-2.154	322.245
Br(monómero)	61.636	525.277	-376.412	111.490	2.170	-2.720	321.471

Tabla 5.4: Contribuciones de las correcciones relativistas correspondientes al tercer orden en el modelo LRESC de los átomos de iodo y bromo involucrados en el enlace de haluro en los dímeros.

	Mv	Dw	FC	SD	$\sigma_p^{PSO}(\text{Mv+Dw})$	$\sigma_p^{SO}(\text{FC+SD})$
$I_3$	14.127	-4.604	-7.810	-3.416	9.523	-11.226
$Br_3$	3.404	-1.214	-1.956	-0.221	2.190	-2.178

También se calcularon los acoplamientos indirectos spin-spin para analizar la influencia de los efectos relativistas en los mismos. En la tabla 5.5 se muestran algunos valores que se obtuvieron del cálculo para los dímeros de haluro de iodo y haluro de bromo. De particular interés resulta el resultado que se obtuvo para los acoplamientos a través del enlace XB,  $J(I_3 - H_1)$  de un enlace y  $J(I_3 - I_2)$  de dos enlaces. En el último acoplamiento los efectos relativistas son del mismo orden

de magnitud que los valores NR (cercanos al 80 %) lo cual significa que los XB son eficientes en la transmisión de dichos efectos. A su vez, los efectos relativistas en  $J(I_3 - H_1)$  contribuyen con una fracción importante respecto de la contribución NR (alrededor del 68 %) aunque en ambos casos los valores absolutos son muy pequeños.

Tabla 5.5: Acoplamientos indirectos J en los dímeros HI-HI y HBr-HBr . Los valores están dados en Hz.

HI-HI			
Acoplamiento	R	limNR	$\Delta R$
$J(H_4 - H_1)$	0.1312	0.0723	0.0589
$J(I_2 - H_4)$	0.1296	0.2485	-0.1189
$J(I_3 - H_1)$	-2.4346	-1.4537	-0.9809
$J(I_3 - I_2)$	-3.4836	-1.9464	-1.5372
HBr-HBr			
Acoplamiento	R	limNR	$\Delta R$
$J(H_4 - H_1)$	0.1300	0.0651	0.0649
$J(Br_2 - H_4)$	0.0787	-0.0829	0.1616
$J(Br_3 - H_1)$	-3.8808	-2.9962	-0.8846
$J(Br_3 - Br_2)$	-3.6441	-3.4800	-0.1641

En el dímero con Br se observa que los efectos relativistas contribuyen con un 20 % a  $J(Br_3 - H_1)$  y en  $J(Br_2 - Br_3)$  son del orden del 5 %. Sin embargo, la disminución de la contribución de los efectos relativistas es esperable ya que el elemento Br pertenece

a la cuarta fila y los efectos relativistas son generalmente en estos casos del orden del 4%.

## **5.2. Efectos relativistas en sistemas moleculares con un átomo semipesado**

En la sección anterior se presentaron resultados que indican que los efectos relativistas debidos a los átomos pesados, influyen sobre las propiedades magnéticas de los hidrógenos que participan en enlaces de halógenos. Se ha encontrado también el modo en que los efectos relativistas se transmiten a través de los enlaces de halógenos y cuales son los mecanismos del apantallamiento magnético más afectados por los efectos relativistas en el enlace de halógeno. A partir de estos resultados resulta conveniente evaluar si se podría verificar el mismo comportamiento en otros sistemas moleculares.

En el área de la química teórica son de gran interés actual los sistemas moleculares con aplicabilidad biológica. Dicho interés motivó el estudio de sistemas moleculares como el malonaldehído [76], del cual se conocen muchas propiedades magnéticas y su aplicabilidad por ser un compuesto ácido, y los sistemas llamados base de Schiff [77], los cuales provienen de reacciones de un grupo amino con un grupo carbonilo. En nuestro caso los compuestos originales fueron sustituidos por un átomo semi-pesado de selenio en el lugar de un oxígeno (ver figuras 5.2 y 5.3). La sustitución fue realizada para evaluar posibles efectos relativistas sobre propiedades magnéticas en

los sistemas anteriores, y si los hubiera, usarlos como descriptores de los enlaces de hidrógeno presentes.

El átomo de selenio es un elemento de la cuarta fila de la tabla periódica. Por lo tanto, se espera que los efectos relativistas debidos a su presencia sean del orden de magnitud de los del átomo de bromo presentado en la sección anterior.

Como los sistemas moleculares son de mayor tamaño, se buscó optimizar su estudio sin perder considerable precisión. Por lo tanto los cálculos de propiedades fueron realizados con el programa DIRAC utilizando teoría del funcional de la densidad (DFT). Se evaluaron resultados obtenidos con distintas funcionales, como PBE0, KT3 y KT2. A partir de la relación entre eficiencia y precisión se seleccionó la funcional PBE0 para los análisis que se presentan a continuación.

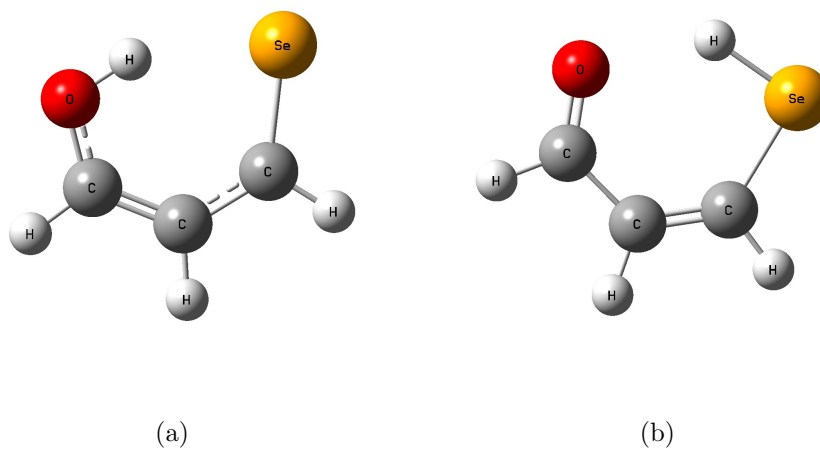


Figura 5.2: Esquemas del compuesto molecular malonaldehído (MA) donde se representan las geometrías estables referidas al enlace de hidrógeno.

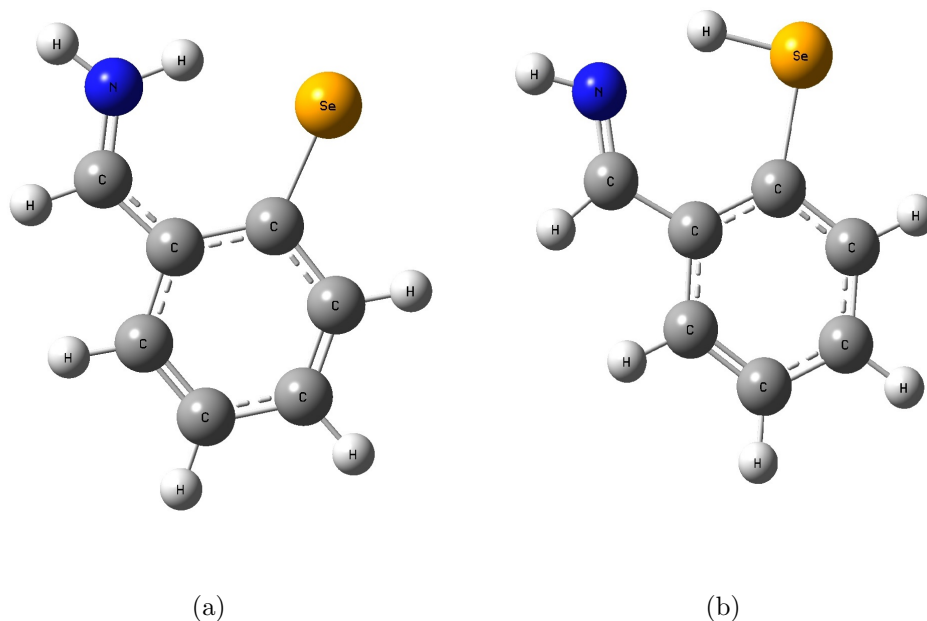


Figura 5.3: Esquemas del compuesto molecular base de Schiff (BS) donde se representan las geometrías estables referidas al enlace de hidrógeno.

Las geometrías finales que se muestran en las figuras fueron optimizadas a nivel de cálculo DFT/PBE0 con la base de funciones gaussianas cc-pVTZ. Se corroboró que dichas posiciones son estables y corresponden a un mínimo de la energía electrónica del sistema, indicando que existe un enlace de hidrógeno. Luego se aplicó un procedimiento local publicado en la referencia [77] para determinar las posibles posiciones del hidrógeno en una trayectoria entre sus posiciones en a) y b). Esta consiste en trazar una línea recta entre las posiciones iniciales y finales del hidrógeno involucrado en el enlace de hidrógeno. La trayectoria rectilínea es una suposición al buscar



el desplazamiento de menor energía. Se realizó el cálculo de propiedades en 6 puntos (a-f) equidistantes pertenecientes a la recta, para obtener una semejanza del comportamiento del sistema a medida que el hidrógeno se desplaza.

Todos los cálculos de propiedades magnéticas se obtuvieron con el código DIRAC y nivel de cálculo DFT/PBE0 empleando la base atómica aug-cc-pVTZ. Las gráficas presentadas resumen los datos hallados, los cuales se encuentran en las tablas que se exponen en el Apéndice D para mayor detalle.

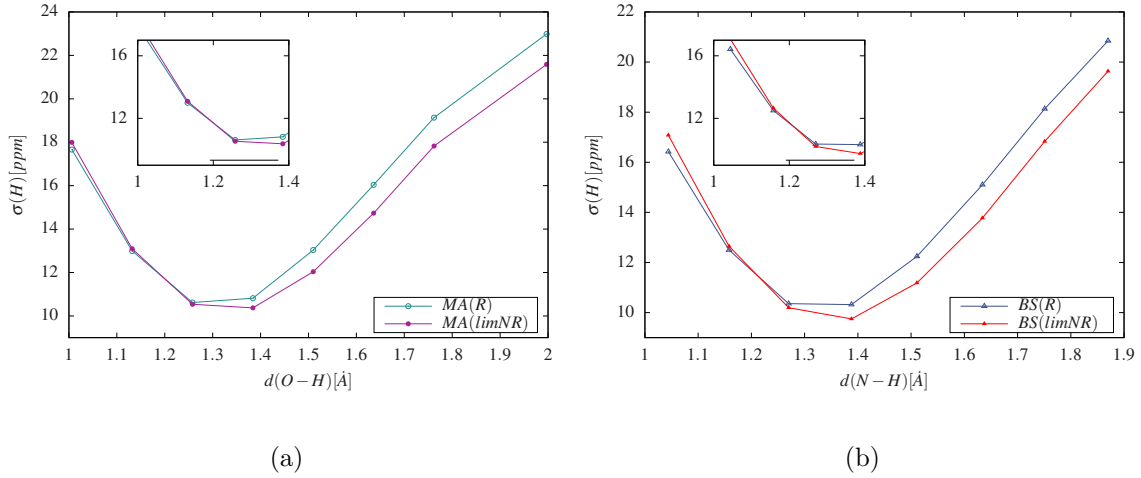


Figura 5.4: Gráficos del apantallamiento magnético del hidrógeno involucrado en el enlace de hidrógeno a nivel relativista (R) y en el límite no relativista (limNR) de ambos sistemas moleculares estudiados, a medida que se recorre la trayectoria de uno a otro tautómero del malonaldehído a) y la base de Schiff b).

En las gráficas de la figura 5.4 se observa el mismo comportamiento del apantallamiento del hidrógeno para ambos sistemas moleculares a lo largo de la trayectoria

que realiza el hidrógeno de uno a otro tautómero. Aunque el hidrógeno se encuentre enlazado al oxígeno se observa que existe una diferencia entre la curva relativista ( $R$ ) y la curva que tiende al límite no relativista ( $\lim NR$ ). Por lo tanto se puede afirmar que existen efectos relativistas no despreciables en el apantallamiento del hidrógeno en ambos sistemas moleculares, incluso cuando está enlazado a un átomo no pesado como el oxígeno o el nitrógeno, aunque estos sean pequeños en valor absoluto en este caso. Si bien los efectos relativistas aumentan progresivamente a medida que el hidrógeno se acerca al selenio, en la figura 5.5 se observa que los efectos relativistas ( $\Delta R$ ) correspondientes al apantallamiento del átomo de hidrógeno experimentan un cambio de signo a medida que se traslada del átomo liviano (N, O) al semi-pesado (Se). En dicho punto se observa un cambio de concavidad de la curva.

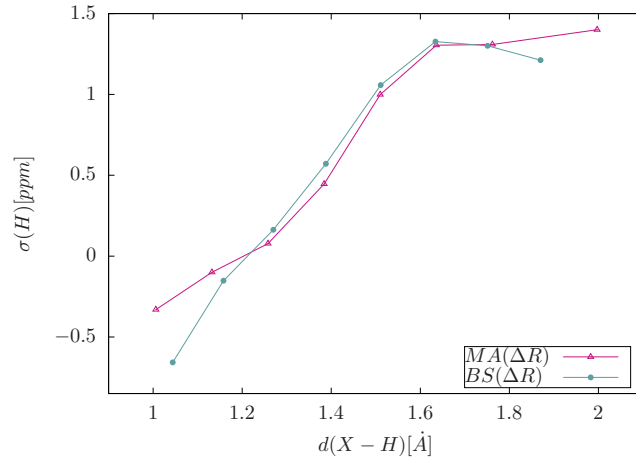


Figura 5.5: Comportamiento de los efectos relativistas ( $\Delta R$ ) presentes en el apantallamiento magnético del hidrógeno del enlace para la transferencia del protón en el malonaldehído y la base de Schiff.

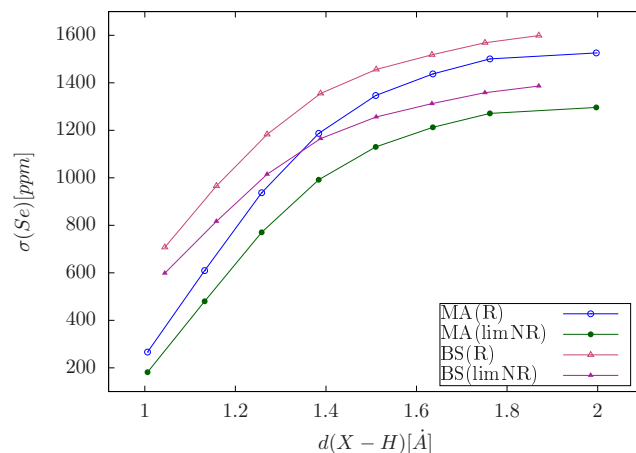


Figura 5.6: Apantallamiento magnético del átomo de selenio en distintos puntos de la trayectoria del hidrógeno entre uno y otro tautómero del MA y la BS, evaluado a nivel relativista y en el límite no relativista.

En la figura 5.6 se muestra la dependencia del apantallamiento magnético del átomo de selenio en ambos regímenes para las moléculas MA y BS. Los efectos relativistas son significativos a lo largo de toda la trayectoria del hidrógeno y se hacen mayores a medida que aumenta el apantallamiento del selenio.

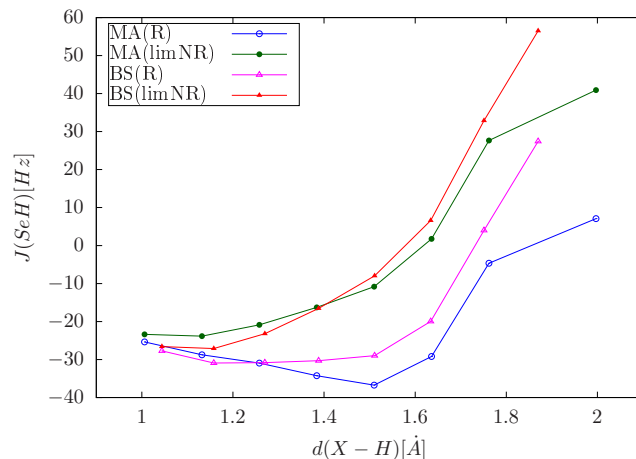


Figura 5.7: Comportamiento del acoplamiento  $J(\text{SeH})$  a nivel relativista y no relativista en el sistema malonaldehido (MA) y la base de Schiff (BS).

En la figura 5.7 se observa el comportamiento del acoplamiento indirecto  $J(\text{SeH})$  a lo largo de la trayectoria del hidrógeno entre uno y otro tautómero. Se observa que el valor del efecto relativista aumenta a medida que el hidrógeno se acerca al átomo de selenio. Nuevamente se observa que los efectos relativistas se transmiten a través del enlace de hidrógeno de manera eficiente ya que ellos son del mismo orden de magnitud que el valor del acoplamiento en el límite no relativista.

Por otra parte para el acoplamiento de los átomos livianos con el átomo semi-pesado se obtiene 5.8 al principio de la trayectoria los efectos relativistas son más importantes que cuando H se encuentra enlazado al átomo semi-pesado Se. Por lo tanto, particularmente en el acoplamiento a un enlace  $J(\text{SeO})$  es notoria la influencia de los efectos relativistas a través del enlace de hidrógeno.

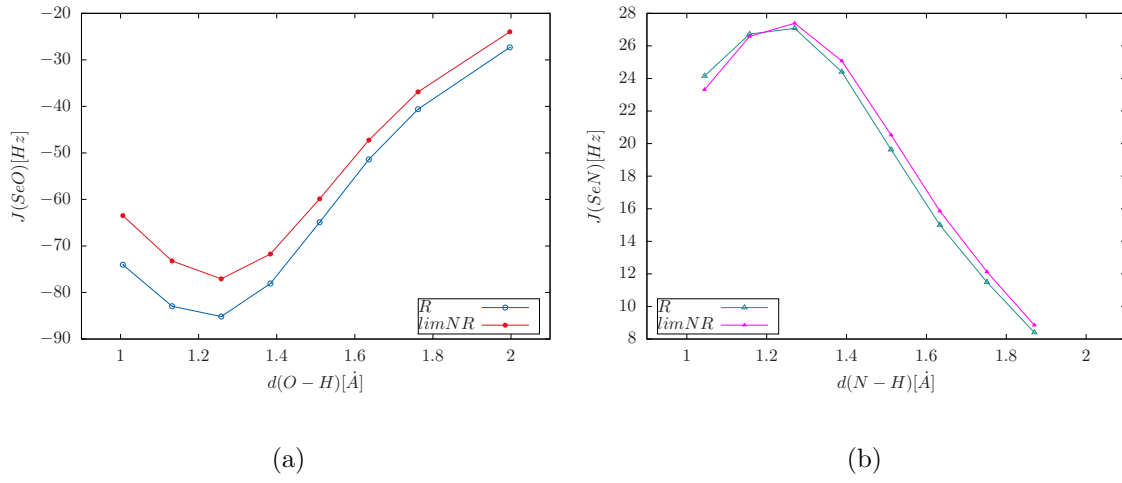


Figura 5.8: Comportamiento del acoplamiento indirecto entre el átomo liviano y el selenio en distintos puntos de la trayectoria del hidrógeno enlazante en el sistema MA gráfico a) y en BS gráfico b).

Tabla 5.6: Valores del acoplamiento  $J(\text{SeO})$  correspondiente al sistema malonaldehído, obtenidos a partir de cálculos a nivel PBE0/aug-cc-pVTZ. Todos los valores están expresados en Hz.

Posición	$R$	$\lim NR$	$\Delta R$
O-H	-74.0195	-63.4769	-10.5426
a	-82.9528	-73.2099	-9.7429
b	-85.1639	-77.0719	-8.092
c	-78.0703	-71.7229	-6.3474
d	-64.8928	-59.8832	-5.0096
e	-51.4003	-47.2498	-4.1505
f	-40.6042	-36.8873	-3.7169
H-Se	-27.3102	-23.9638	-3.3464

En la tabla 5.6 se observa con mayor detalle como el valor de los efectos relativistas del acoplamiento entre el átomo de oxígeno y el de selenio disminuyen, en valor absoluto, a medida que el átomo de hidrógeno se aproxima al átomo de selenio.

El efecto relativista para el acoplamiento  $J(\text{SeO})$  es mayor en valor absoluto cuando el hidrógeno está enlazado al oxígeno respecto de cuando está enlazado al átomo de selenio. Si bien los valores relativistas y no relativistas son máximos en el punto b de la trayectoria el efecto relativista es máximo para el tautómero O-H.

Tabla 5.7: Valores del acoplamiento  $J(\text{SeN})$  correspondiente al compuesto base de Schiff, obtenidos a partir de cálculos a nivel PBE0/aug-cc-pVTZ. Todos los valores están expresados en Hz.

Posición	$R$	$\lim NR$	$\Delta R$
N-H	24.1513	23.3155	0.8358
a	26.7245	26.5807	0.1438
b	27.0821	27.3895	-0.3074
c	24.4017	25.0757	-0.674
d	19.6286	20.5281	-0.8995
e	14.9984	15.8558	-0.8574
f	11.4921	12.1315	-0.6394
H-Se	8.3972	8.8498	-0.4526

Si bien las curvas en la figura 5.8 son similares y de signo opuesto para  $J(\text{Se} - X, X = O, N)$ , se observa en la tabla 5.7 que los efectos relativistas se hacen cada vez más negativos hasta el punto d donde hay una variación en la que los efectos relativistas tienden hacia el positivo. Sin embargo, en ambos sistemas moleculares se encuentra que los efectos relativistas pertenecientes al acoplamiento entre el átomo liviano y el átomo semipesado son mayores cuando el átomo de hidrógeno se encuentra en las proximidades del átomo liviano.



# Capítulo 6

## Conclusiones

Una parte importante de este trabajo de tesis doctoral consistió en el desarrollo de un esquema teórico con el cual demostrar por qué los propagadores de polarización no son invariantes frente a una transformación unitaria de orbitales moleculares. A partir de este esquema se logró establecer una nueva aproximación a nivel SOPPA que resulta ser más consistente. Dentro de dicho esquema se establecieron las condiciones que deben cumplir los diferentes factores que componen los propagadores de polarización. Es decir, el propagador principal y los perturbadores. Ambos deben cumplir con restricciones de invariancia relacionadas con los observables asociados a los propagadores. En particular las energías de excitación del sistema molecular y los observables correspondientes a la propiedad estudiada. Estos últimos son determinados a partir de la traza del cuadrado de los momentos de transición, los cuales deben ser invariantes frente a una transformación unitaria de OMs.

Se demostró que la no invariancia del propagador principal dentro del régimen no relativista a nivel SOPPA de aproximación proviene de la matriz  $B(2)$ . Esta demostración se basa en el exigir la invariancia de la matriz densidad ante transformaciones unitarias, considerando como condición necesaria que sean las energías de excitación del sistema N-electrónico las que resulten invariantes ante dichas transformaciones unitarias. A su vez, la invariancia de esas energías de excitación implica que los ceros del propagador principal determinados por los elementos diagonales de la matriz densidad sean invariantes. Esta invariancia no se cumple por la presencia de la matriz  $B(2)$ . Por lo tanto, se propone eliminar los elementos de  $B(2)$  que contaminan la invariancia mencionada. Si bien solo son algunos términos de la matriz  $B(2)$  los que generan inconvenientes, por simplicidad computacional se eliminó la matriz completa en el código de cálculo.

El modelo de aproximación que surge de eliminar la matriz  $B(2)$  resultó ser adecuado al generar óptimos resultados: los cálculos de propiedades magnéticas realizados resultan coherentes y confiables a segundo orden de aproximación, siendo apreciable la diferencia entre los diferentes modelos para sistemas donde la correlación es importante. Si bien este modelo es válido a nivel no relativista, formalmente sería aplicable también a nivel relativista lo cual abre nuevos caminos con buenas perspectivas en el estudio de los efectos relativistas y el análisis de sistemas moleculares con un mayor número de átomos.

El estudio de los efectos relativistas en sistemas moleculares de gran número de átomos es muy costoso cuando se desea conservar la precisión y rigurosidad del

cálculo. Sin embargo, se demostró que son importantes y se deben entonces incorporar en los descriptores de los enlaces de halógenos y enlaces de hidrógeno.

Para evaluar los efectos de la relatividad en los enlaces de halógeno se estudiaron sistemas de pocos átomos (dímeros de haluros) por simplicidad y realizaron cálculos de los parámetros espectroscópicos de la RMN que muestran que los núcleos enlazados por el enlace de halógeno se encuentran menos apantallados; sucede lo contrario con los átomos de hidrógeno. Tanto en el dímero de haluro de iodo como en el dímero de haluro de bromo los efectos relativistas aumentan la diferencia entre el apantallamiento de los halógenos. Los átomos de iodo y bromo involucrados en el enlace de halógeno son los que contienen mayor corrección relativista y el mecanismo que produce la diferencia es el término singlete paramagnético del apantallamiento magnético corregido a primer orden. Por otra parte, la contribución del mecanismo SO disminuye su valor en los dímeros.

En el acoplamiento a dos enlaces  $J(I_2 - I_3)$  los efectos relativistas son del mismo orden que los valores del acoplamiento indirecto en el límite no relativista. Esto significa que los enlaces de halógeno son eficientes en la transmisión de los efectos relativistas. En el dímero que involucra el átomo de bromo se observa un comportamiento similar, aunque el efecto se encuentra disminuido ya que el mismo es un elemento de la cuarta fila de la tabla periódica y generalmente los efectos relativistas son en estos casos del orden del 4 %.

Se extendió el análisis a sistemas moleculares con un número mayor de átomos y se estudiaron los parámetros espectroscópicos de la RMN relacionados con el enlace de hidrógeno presente. En los sistemas de malonaldehído y base de Schiff sustituidos

con un átomo de selenio se obtuvieron valores de los parámetros espectroscópicos de la RMN, donde se pudo observar que existen efectos relativista significativos, incluso cuando el protón se encuentra enlazado al tautómero liviano. En el apantallamiento magnético del átomo de hidrógeno se observa un cambio de signo que está relacionado con el cambio de concavidad de la curva que representa el comportamiento de los efectos relativistas en el mismo. A medida que el protón se traslada y se pasa por tanto de uno a otro tautómero, aumentan los efectos relativistas del apantallamiento del átomo de selenio.

Al igual que para los enlaces de halógeno, se observa que los efectos relativistas se transmiten a través de los enlaces de hidrógeno ya que los mismos son significativos y del mismo orden que los valores de  $J$  en el límite no relativista cuando el protón se encuentra enlazado al átomo de selenio. A su vez, los efectos relativistas en el acoplamiento indirecto  $J(SeO)$  son mayores en valor absoluto cuando el protón se encuentra enlazado al átomo liviano; por lo tanto, se confirma la transmisión de los efectos relativistas a través del enlace de hidrógeno.

El comportamiento de los apantallamientos magnéticos y los acoplamientos indirectos demuestra que los enlaces de hidrógeno se potencian cuando intervienen átomos pesados o semi pesados. Es necesario entonces incluir los efectos relativistas cuando se pretende describir adecuadamente a los enlaces de hidrógeno.

# Apéndice A

## Propiedades del formalismo de superoperadores

Para realizar una aplicación práctica con propagadores es necesario realizar aproximaciones y truncamientos en la ecuación de movimiento del mismo, lo cual puede llevar a representaciones no precisas. Sin embargo, aplicando el formalismo de superoperadores la ecuación de movimiento podría expresarse de una forma compacta y la misma será exacta.

El formalismo consiste en operaciones algebraicas de operadores sobre operadores [29]. Siendo  $P$  y  $Q$  operadores arbitrarios y  $H$  el operador Hamiltoniano, las propiedades mas importantes son las siguientes,

$$(P|Q) = \langle 0|[P^\dagger, Q]|0\rangle \quad (\text{A.1})$$

$$\hat{H}P = [H, P] \quad (\text{A.2})$$

$$\hat{I}P = P \quad (\text{A.3})$$

Donde  $|0\rangle$  es el estado del sistema y el operador  $I$  es el operador identidad.

A su vez, el operador identidad dentro del formalismo de superoperadores está dado por la siguiente relación,

$$\hat{I} = |\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\tilde{\mathbf{h}})^{-1}(\mathbf{h}| \quad (\text{A.4})$$

Donde  $\mathbf{h}$  es un vector columna de un conjunto de operadores completo, y  $\tilde{\mathbf{h}}$  es su vector traspuesto. A partir de la identidad es posible realizar proyecciones internas, por ejemplo de matrices inversas,

$$(E\hat{I} - H_0)^{-1} = |\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|(E\hat{I} - H_0)|\tilde{\mathbf{h}})^{-1}(\mathbf{h}| \quad (\text{A.5})$$

En este caso  $\mathbf{h}$  representa un conjunto de operadores excitación completo, sin embargo el mismo podría ser cualquier conjunto de operadores completos.

## Apéndice B

# Términos correspondientes al desarrollo del modelo LRESC

Expresión de los términos más importantes hasta tercer orden del modelo LRESC correspondientes al apantallamiento magnético nuclear.

Mayor detalle de las expresiones de los apantallamiento y operadores de los propagadores con los cuales se calculan en la publicación de referencia número [20].

Términos del apantallamiento hasta tercer orden:

$$\begin{aligned}
\sigma_p^{PSO} &= \langle \langle H^{OZ}, H^{PSO}, H^{MV} + H^{DW} \rangle \rangle & \sigma_p^{MV} &= \langle \langle H^{DIA}, H^{MV} \rangle \rangle \\
\sigma_p^{SO} &= \langle \langle H^{OZ}, H^{FC} + H^{SD}, H^{SO} \rangle \rangle & \sigma_p^{DW} &= \langle \langle H^{DIA}, H^{DW} \rangle \rangle \\
\sigma_p^{PSOK} &= \langle \langle H^{PSOK}, H^{OZ} \rangle \rangle & \sigma_p^{DIAK} &= \langle H^{DIAK} \rangle \\
\sigma_p^{SZK} &= \langle \langle H^{FC+SD}, H^{SZK} \rangle \rangle & \sigma_p^{BSO} &= \langle \langle H^{FC+SD}, H^{BSO} \rangle \rangle \\
\sigma_p^{OZK} &= \langle \langle H^{PSO}, H^{OZK} \rangle \rangle
\end{aligned}$$

Los operadores involucrados en los propagadores de polarización mencionados arriba son:

$$\begin{aligned}
H^{OZ} &= \frac{e}{2mc} L \cdot B & H^{MV} &= -\frac{1}{8m^3c^2} p^4 \\
H^{DW} &= \frac{1}{4m^2c^2} \nabla^2 V_C & H^{SZK} &= \frac{-e}{8m^3c^2} [3(\sigma B)p^2 - (\sigma p)(\sigma B)] \\
H^{BSO} &= \frac{e}{4m^2c^2} \nabla V_C \times (B \times r_0) & H^{OZK} &= \frac{-e}{4m^3c^2} (LB)p^2 \\
H^{PSOK} &= -\frac{e}{4m^3c^2} \left\{ \frac{\mu_M L_M}{r_M^3}, p^2 \right\} & H^{FC} &= \frac{e}{2m} \sigma \left( \frac{8\pi}{3} \mu_M \delta(r_M) \right) \\
H^{SD} &= \frac{e}{2m} \sigma \left( \frac{3(\mu_M r_M) r_M - r_M^2 \mu_M}{r_M^5} \right)
\end{aligned}$$

$$H^{DIAK} = -\frac{1}{4m^3c^4} \left[ 2 \left( \frac{\mu_M L_M}{r_M^3} \right) (BL_M) + BB_M + 2(A_M A_B) p^2 + 2\pi(\mu_M B) \delta(r_M) \right]$$



# Apéndice C

## Cálculos de matrices en relación a la transformación unitaria

### C.1. Propiedades de las integrales de Intercambio-Coulomb.

Las integrales de Intercambio-Coulomb presentadas son reales. Las siguientes relaciones fueron utilizadas para la resolución del producto de matrices, y para componer las transformaciones respectivas.

$$\langle ij|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle \tag{C.1}$$

$$\begin{aligned}
\langle ij|kl\rangle &= \langle kl|ij\rangle^* \\
&= \langle kl|ij\rangle
\end{aligned}
\tag{C.2}$$

$$\begin{aligned}
\langle ij||kl\rangle &= \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle = -\langle ij||lk\rangle \\
&= \langle kl|ij\rangle - \langle lk|ij\rangle \\
&= \langle kl|ij\rangle - \langle kl|ji\rangle = \langle kl||ij\rangle
\end{aligned}
\tag{C.3}$$

## C.2. Transformación unitaria de los elementos diagonales de las matrices del propagador principal a nivel RPA.

Siguiendo el esquema de transformación unitaria de la ecuación 4.12,

$$\begin{aligned}
A(1)_{m\alpha,m\alpha} &= \langle m\alpha||m\alpha\rangle \\
A'(1)_{m\alpha,m\alpha} &= \sum_{m'\alpha'} \langle m'\alpha' || m'\alpha'\rangle (e^{-k})_{mm'}^* (e^{-k})_{\alpha\alpha'}^* (e^{-k})_{mm'} (e^{-k})_{\alpha\alpha'}
\end{aligned}
\tag{C.4}$$

$$\sum_{m'} (e^{-k})_{mm'}^* * (e^{-k})_{mm'} = \mathbf{1}
\tag{C.5}$$

Las exponenciales forman vectores columnas y filas, y la sumatoria indica el producto entre las mismas, a su vez se ha demostrado que la ecuación C.5 resulta en la matriz

identidad. Por lo tanto, queda demostrada la invariancia de los elementos diagonales de la matriz  $\mathbf{A}(1)$ .

### C.3. Transformación unitaria de los elementos diagonales de la matriz $\tilde{C}(1)D^{-1}C(1)$ .

Sin tener en cuenta el denominador, se desarrolla a continuación la transformación unitaria del producto  $\tilde{C}(1) * C(1)$  para un elemento diagonal.

$$\begin{aligned}
\tilde{C}(1) * C(1)_{p\gamma, p\gamma} &= \langle \gamma n | \alpha \beta \rangle \langle \alpha \beta | \gamma n \rangle + \delta_{mp} \delta_{\alpha\gamma} \langle \gamma n | \alpha \beta \rangle \langle \beta p | mn \rangle \\
&\quad - \delta_{mp} \delta_{\beta\gamma} \langle \gamma n | \alpha \beta \rangle \langle \alpha p | mn \rangle + \langle \gamma m | \alpha \beta \rangle \langle \alpha \beta | \gamma m \rangle \\
&\quad - \delta_{np} \delta_{\alpha\gamma} \langle \gamma m | \alpha \beta \rangle \langle \beta p | mn \rangle + \delta_{np} \delta_{\beta\gamma} \langle \gamma m | \alpha \beta \rangle \langle \alpha p | mn \rangle \\
&\quad + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{mp} \langle mn | \beta p \rangle \langle \alpha \beta | \gamma n \rangle - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{np} \langle mn | \beta p \rangle \langle \alpha \beta | \gamma m \rangle \\
&\quad + \langle mn | \beta p \rangle \langle \beta p | mn \rangle - \delta_{\beta\gamma} \delta_{mp} \langle mn | \alpha p \rangle \langle \alpha \beta | \gamma n \rangle \\
&\quad + \delta_{\beta\gamma} \delta_{np} \langle mn | \alpha p \rangle \langle \alpha \beta | \gamma m \rangle + \langle mn | \alpha p \rangle \langle \alpha p | mn \rangle
\end{aligned} \tag{C.6}$$

donde cuatro términos se han anulado debido a la restricción de los índices  $n > m$  y  $\beta > \alpha$ . De la misma forma que se demostró la invariancia de la transformación de  $A(1)_{m\alpha, m\alpha}$ , se demuestra que cada término de la ecuación anterior es invariante ante una transformación unitaria.

## C.4. Transformaciones unitarias del producto de momentos de transición.

Tomando solo el primer término del producto  $T(P, E) * \tilde{T}(P, E)$  (ecuación 4.21) se obtienen los cuadrados de los productos en sus distintos órdenes. Se demuestra a continuación la invariancia del producto entre matrices vectores a segundo orden donde los elementos tildados hacen referencia a si complejo conjugado,

$$\begin{aligned} (P|q_{m\alpha}^\dagger)_2 * (q_{m\alpha}|\tilde{P})_2 &= \left(\sum_n k_\alpha^n P_{mn} - \sum_\beta k_\beta^m P_{\beta\alpha}\right) \left(\sum_n \tilde{k}_\alpha^n \tilde{P}_{mn} - \sum_\beta \tilde{k}_\beta^m \tilde{P}_{\beta\alpha}\right) \\ &= \sum_n k_\alpha^n \tilde{k}_\alpha^n |P_{mn}|^2 + \sum_\beta k_\beta^m \tilde{k}_\beta^m |P_{\beta\alpha}|^2 \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Donde los coeficientes de correlación tipo  $k_\alpha^n$  son de segundo orden en teoría de perturbación Rayleigh-Schrödinger [2],

$$k_\alpha^n = \frac{1}{2} \sum_{pq\gamma} \frac{\langle n\gamma||pq\rangle \langle pq||\gamma\alpha\rangle}{\epsilon(\alpha n)\epsilon(\gamma\alpha pq)} + \sum_{p\gamma\pi} \frac{\langle \pi\gamma||\alpha p\rangle \langle pn||\pi\gamma\rangle}{\epsilon(\alpha n)\epsilon(\gamma\pi np)} \quad (\text{C.8})$$

Como los valores  $P_{ij}$  son los valores esperados de la propiedad estos permanecen invariante  $P_{ij} = \tilde{P}_{ij}$ . Por otro lado  $k_\alpha^n * \tilde{k}_\alpha^n = k_\alpha'^n * \tilde{k}_\alpha'^n$ , por la correspondencia de índices en sus integrales al aplicarla transformación como en la ecuación 4.12. De esta forma se prueba la invariancia frente a la transformación unitaria de OM's de todos los términos, luego de aplicar la traza a la misma.

$$\begin{aligned}
(P|q_{m\alpha}^\dagger)_2 * (q_{m\alpha}|\tilde{P})_2 &= C \left( \sum_{ab} k_{\delta\pi}^{ab} (P_{m\delta} k_{\alpha\pi}^{ab} + P_{b\alpha} k_{\delta\pi}^{am}) \right) \left( \sum_{ab} \tilde{k}_{\delta\pi}^{ab} (\tilde{P}_{m\delta} \tilde{k}_{\alpha\pi}^{ab} + \tilde{P}_{b\alpha} \tilde{k}_{\delta\pi}^{am}) \right) \\
&= C \sum_{ab} (k_{\delta\pi}^{ab} k_{\alpha\pi}^{ab} \tilde{k}_{\delta\pi}^{ab} \tilde{k}_{\alpha\pi}^{ab} |P_{m\delta}|^2 + k_{\delta\pi}^{am} k_{\delta\pi}^{am} \tilde{k}_{\delta\pi}^{ab} \tilde{k}_{\delta\pi}^{am} |P_{b\alpha}|^2)
\end{aligned} \tag{C.9}$$

siendo,

$$k_{\delta\pi}^{ab} = \frac{\langle ab || \delta\pi \rangle}{\epsilon(\delta\pi ab)}, \tag{C.10}$$

los coeficientes de correlación de primer orden en teoría de perturbación. Al igual que en el caso anterior  $k_{\delta\pi}^{ab} k_{\alpha\pi}^{ab} \tilde{k}_{\delta\pi}^{ab} \tilde{k}_{\alpha\pi}^{ab} = k_{\delta\pi}'^{ab} k_{\alpha\pi}'^{ab} \tilde{k}_{\delta\pi}'^{ab} \tilde{k}_{\alpha\pi}'^{ab}$  y es sencillo demostrar su invariancia.[86]

# Apéndice D

## Tablas de resultados en el estudio de enlace de hidrógeno

### D.1. Tablas de datos correspondientes al estudio del enlace de hidrógeno

Se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de los parámetros correspondientes a la molécula malonaldehído, donde se observa la importancia de los efectos relativistas en cada punto de la trayectoria supuesta del hidrógeno que forma el enlace de hidrógeno entre el átomo de oxígeno y selenio.

Tabla D.1: Apantallamiento magnético (en ppm) del selenio involucrado en el enlace de hidrógeno entre O y Se del malonaldehído sustituido. Cálculos a nivel PBE0/aug-cc-pVTZ.

Posición	$\sigma^t(R)$	$\sigma^t(limNR)$	$\Delta R$
O-H	266.223	181.175	85.048
a	609.380	479.905	129.475
b	937.266	770.451	166.815
c	1187.267	991.957	195.309
d	1346.806	1129.940	216.866
e	1437.626	1212.825	224.799
f	1500.593	1271.346	229.247
H-Se	1525.916	1296.402	229.513

Las posiciones (O-H) y (H-Se) se refieren a los puntos extremos de la trayectoria del protón donde este se encuentra enlazado al tautómero (O-H) y (H-Se), respectivamente.

Tabla D.2: Apantallamiento magnético (en ppm) del hidrógeno involucrado en el enlace de hidrógeno entre oxígeno y selenio del malonaldehído sustituido. Cálculos a nivel PBE0/aug-cc-pVTZ.

Posición	$\sigma^t(R)$	$\sigma^t(limNR)$	$\Delta R$
O-H	17.663	17.993	-0.331
a	12.992	13.092	-0.100
b	10.616	10.537	0.077
c	10.816	10.370	0.446
d	13.034	12.034	0.998
e	16.036	14.731	1.304
f	19.133	17.823	1.309
H-Se	22.985	21.585	1.400

Tabla D.3: Resultados del acoplamiento J(SeH) obtenidos a partir de cálculos a nivel PBE0/aug-cc-pVTZ. Todos los valores están dados en Hz.

Posición	$R$	$limNR$	$\Delta R$
O-H	-25.359	-23.381	-1.978
a	-28.745	-23.847	-4.898
b	-30.947	-20.862	-10.085
c	-34.243	-16.280	-17.963
d	-36.722	-10.822	-25.900
e	-29.185	1.764	-30.950
f	-4.654	27.642	-32.297
H-Se	7.088	40.919	-33.831



# Bibliografía

- [1] P. Jørgensen, J . Oddershede. *J. Chem. Phys.* 57, 277, 1972.
- [2] J. Oddershede, P. Jørgensen. *J. Chem. Phys.* 66, 1541, 1977.
- [3] G. A. Aucar, J . Oddershede. *Int. J. Quantum Chem.* 47, 425 , 1993.
- [4] G. A . Aucar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 4420 , 2014.
- [5] P. A. M . Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics.* Claredon , 1981.
- [6] N. Zettili. *Quantum Mechanics.* Wiley, 2009.
- [7] K . Huang. *Quantum Field Theory.* Wiley-VCH. Weinheim , 2010.
- [8] R. P. Feynman, A. R . Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals.* Dover Publication, Inc, 1965.
- [9] L. A. Millán, C. G. Giribet, A. G. Aucar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 24832, 2018.
- [10] N. S. Greiner. *Thermodynamics and Statistical Mechanics.* Springer , 1995.
- [11] N. Zarycz, G. A. Aucar. *J. Phys. Chem. A* 116, 1272, 2012.
- [12] N. Zarycz, G. A. Aucar. *J. Chem. Phys.* 136, 174115, 2012.
- [13] J. Geertsen, S. Eriksen, J . Oddershede. *Adv. Quantum Chem. Vol 22, 167,* 1991.
- [14] J. Oddershede. *Adv. Quantum Chem. Vol 11, 275,* 1978.
- [15] E. S. Nielsen, P. Jørgensen, J. Oddershede. *J. Chem. Phys.* 73, 6238 , 1980.

- [16] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azua, C. G. Giribet, G. A. Aucar, R. H. Romero. *J. Chem. Phys.* 118, 471, 2003.
- [17] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar, P. F. Provasi. *J. Chem. Phys.* 121, 6798, 2004.
- [18] D. Zaccari, J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. . Giribet. *J. Chem. Phys.* 130, 084102, 2009.
- [19] J. I. Melo, A. F. Maldonado, G. A. Aucar. *J. Chem. Phys.* 137, 214319, 2012.
- [20] A. F. Maldonado, J. I. Melo, G. A. Aucar. *J. Mol. Mod.* 20, 2417, 2014.
- [21] P. Manninen, P. Lantto, J. Vaara, K. Ruud. *J. Chem. Phys.* 119, 2623, 2003.
- [22] P. Manninen, K. Ruud, P. Lantto, J. Vaara. *J. Chem. Phys.* 122, 114107, 2005.
- [23] D. N . Zubarev. *Usp. Fiz. Nauk.* 71, 71 , 1960.
- [24] M. A. Ball, A. D. McLachlan. *Mol. Phys.* 7, 501, 1964.
- [25] A. D. McLachlan, M. A. Ball. *Rev. Mod. Phys.* 36, 844, 1964.
- [26] J.Linderberg, Y. öhrn. *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 285, 445, 1965.
- [27] A. L. Fetter, J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particles Systems. Dover Publication, Inc*, 1971.
- [28] J. Oddershede, P. Jørgensen, D. L. Yeager. *Comp. Phys. Rep.* 2, 33, 1984.
- [29] O. Goscinski, B. Lukman. *Chem. Phys. Lett.*, 7 573, 1970.
- [30] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen. *Molecular electronic-Structure Theory. John Wiley and Sons Ltd*, 2000.
- [31] J. Čížek. *J. Chem. Phys.* 45, 4256, 1966.
- [32] J. Čížek. *Adv. Chem. Phys.* 14, 35, 1969.
- [33] D. Cremer. *WIREs Comput Mol Sci*, Vol 00, 2012.
- [34] J. Geertsen, J . Oddershede. *J. Chem. Phys.* Vol. 85, 15, 1986.
- [35] T. Helgaker et al. DALTON 2016 a molecular electronic structure program. (<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton>), 2016.

- [36] W. M. Latimer, W. H. Rodebush. *J. Am. Chem. Soc.* 1920, 42, 1919.
- [37] M. L. Huggins. *J. Org. Chem.* 01, 407, 1936.
- [38] M. L. Huggins. *Chem. Int. Ed.* 10, 147, 1971.
- [39] G. C. Pimentel, A. L . McClellan. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 22, 347, 1971.
- [40] L . Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY , 1960.
- [41] D. L. Howard, H. G. Kjaergaard. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4113–4118 , 2008.
- [42] K. K. Mishra, S. K. Singh, P. Ghosh, D. Ghosh, A . Das. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 24179, 2017.
- [43] V. Rao Mundlapati, D. Kumar Sahoo, S. Ghosh, U. Kumar Purame, S . Pandey. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 794, 2017.
- [44] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, L. B. Krivdin. *Magn. Reson. Chem.* 53, 485, 2015.
- [45] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, L. B . Krivdin. *Mol. Phys.* 115(24), 3117, 2017.
- [46] Y. Y. Rusakov, L. B . Krivdin. *J. Comput. Chem.* 36, 1756, 2015.
- [47] P. Pyykkö, A. Görling, N . Rösch. *Mol. Phys.* 61, 195, 1987.
- [48] K. G . Dyall. *J. Chem. Phys.* 100, 2118, 1994.
- [49] G. A. Aucar, R. H. Romero, A. F. Maldonado. *Int. Rev. in Phys. Chem.* 29, 1, 2010.
- [50] M. J. Packer, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, H. J. Aa. Jensen, J . Oddershede. *J. Chem. Phys.* 105, 5886, 1996.
- [51] T. Santa Cruz and G. A. Aucar. *Chem. Phys. Lett.*, 761, 138027, 2020.
- [52] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J . Harrison. *J. Chem. Phys.* 96, 6796, 1992.
- [53] K. G. Dyall. *Theor. Chem. Acc.*, 115, 441, 2006.

- [54] A. D . Becke. *J. Chem. Phys.* 98, 5648, 1993.
- [55] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J . Frisch. *J. Chem. Phys.* 98, 11623, 1993.
- [56] C. Adamo, V . Barone. *J. Chem. Phys.* 110, 6158, 1999.
- [57] P. Garbacz, K. Jackowski, W. Makulski, R. E. Wasylshen. *J. Phys. Chem. A*, 116, 11896 , 2012.
- [58] W. Makulski. *J. Mol. Struct.*, 839, 90, 2007.
- [59] W. Makulski, A. Szyprowska, and K. Jackowski. *Chem. Phys. Lett.*, 511, 224, 2011.
- [60] M. Wilczek. *Ph.D Thesis, University of Warsaw, Warszawa*, 2006.
- [61] Dage Sundholm and Jurgen Gauss. *Mol. Phys.*, 92 (6), 1007, 1997.
- [62] A. Antusek, K. Jackowski, M. Jaszunski, W. Makulski, and M. Wilczek. *Chem. Phys. Lett.*, 411, 111, 2005.
- [63] M. Jaszunski, A. Antusek, P. Garbacz, K. Jackowski, W. Makulski, and M. Wilczek. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 67, 49, 2012.
- [64] M. Wilczek, W.Kozminski, and K. Jackowski. *Chem. Phys. Lett.*, 358, 263, 2002.
- [65] N. M. Sergeyev, N. D. Sergeyeva, Y. A. Strelenko, and W. T. Raynes. *Chem. Phys. Lett.*, 277, 142, 1997.
- [66] A. A. Auer, J. Gauss, J. F. Stanton. *J. Chem. Phys.* 118, 10407, 2003.
- [67] B. J. Bruna, M. R.J. Hachey, F . Grein. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 400, 177, 1997.
- [68] N. M. Sergeyev, N. D. Sergeyeva, Y. A. Strelenko, W. T . Raynes. *Chem. Phys. Lett.* 277, 142, 1997.
- [69] H. Kjær, S. P. A. Sauer, J . Kongsted. *J. Chem. Phys.* 133, 144106, 2010.
- [70] T. Helgaker, M. Jaszunski, K . Ruud. *Chem. Rev.* 99, 293, 1999.
- [71] J. E. Del Bene, I. Alkorta, J . Elguero. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 208, 2009.

- [72] W. Liu. *Phys. Rep.* 537, 59 , 2014.
- [73] W . Kutzelnigg. *Chem. Phys.* 395, 16, 2012.
- [74] G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher, H. J. A . Jensen. *J. Chem. Phys.* 110, 6208, 1999.
- [75] J. Roukala, A. F. Maldonado, J. Vaara, G. A. Aucar, P . Lantto. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 21016, 2011.
- [76] L. J. Niedernhofer, J. S. Daniels, C.A. Rouzer, R. E. Greene, L. J. Marnett. *J. Biol. Chem.* 278, 31426, 2003.
- [77] N. Zarycz, G. A. Aucar. *J. Phys. Chem. A* 112, 8767, 2008.
- [78] V. R. Mundlapati, D. K. Sahoo, S. Ghosh, U. K. Purame, S. Pandey, R. Acharya, N. Pal, P. Tiwari, H. S. Biswal. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 794, 2017.
- [79] U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T. K. Venkatachalam, E . Buncel. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5982, 1987.
- [80] W. Liu. Handbook of Relativistic Quantum Chemistry. *Springer*, 2017.
- [81] K. Jackowski, M. Kubiszewski, M . Wilczek. *Chem. Phys. Lett.* 440, 176, 2007.
- [82] G. A . Webb. *Nuclear Magnetic Resonance. RSC, Vol 29* , 2000.
- [83] T. H . Dunning jr. *J. Chem. Phys.* 90, 1007, 1989.
- [84] D. E. Woon, T. H . Dunning jr. *J. Chem. Phys.* 98, 1358, 1993.
- [85] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 90, 1007, 1989.
- [86] Teresita Santa Cruz and Gustavo A. Aucar. On the invariance of polarization propagators at soppa level of approach under unitary transformations of mos. *Chemical Physics Letters*, 761:138027, 2020.
- [87] K. Jackowski and M. Wilczek M. Kubiszewski. *Chem. Phys. Lett.*, 440, 176, 2007.