



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, Y NATURALES Y AGRIMENSURA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

# INCLUSIÓN DE LA RELATIVIDAD EN PROPIEDADES DE RESPUESTA ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS

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

BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. ALEJANDRO F. MALDONADO  
(UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE)

Y LA CO-DIRECCIÓN DEL DR. JUAN I. MELO  
(UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES)

CORRIENTES, ARGENTINA  
2025

*Juntos crecen el trigo y la cizaña, porque así es la vida en esta tierra: la soberbia baila con la humildad, el egoísmo y la generosidad conviven en extraño abrazo, la razón y la sinrazón discuten sobre lo humano y lo divino, sabiduría y necedad comparten melodías, víctima y verdugo se sientan en el mismo banco, la intransigencia de unos y la tolerancia de otros miden con distinto rasero las mismas historias. En un solo cofre se guardan puñales y versos, recuerdos y desmemorias, rencores y afectos. Dios, que es bueno, hace salir el sol sobre justos e injustos. El mundo es así, enredado, discordante, complejo. Pero no es este el tiempo de los veredictos, sino el de las oportunidades.*

José María R. Olaizola, sj



---

# Agradecimientos

Quisiera agradecer a tantos que me han acompañado durante este tiempo de doctorado, sosteniéndome y animándome a aventurarme en este intento de hacer este pequeño aporte.

Agradezco a Dios, a quien he conocido y sentido cerca en mi vida, y que ha dado lugar a este universo tan fascinante y apasionante.

A mi director de doctorado Alejandro Maldonado, que supo acompañarme, orientarme y animarme en este proceso; por haber estado presente de lunes a lunes, dispuesto a discutir al detalle los desarrollos y resultados alcanzados. A Juan Melo, quien tuvo un rol sumamente activo como codirector de esta tesis, acompañando muy de cerca y valorando todo el trabajo que hemos podido hacer.

Agradezco a mis padres, que han sabido acompañarme y enseñarme tanto en esta vida; por su permanente apoyo, y especialmente por compartir el conocer a Dios. De mi padre aprendí a fascinarme y apasionarme por la física, a intentar entender todo a fondo, y dedicar en ello el esfuerzo que me sea necesario; su pasión, honestidad y sacrificio nos permite a muchos hacer ciencia desde este lugar tan alejado de los grandes centros del conocimiento. A mi madre, quien supo transitar estos años con la confianza puesta en Aquel que da sentido a cada situación de dolor y enfermedad. A mis hermanos (Espe, Cielo, Gaby, Emi, Agus, Fran) que siempre estuvieron presentes, dispuestos a todo.

A Luli, por haberme acompañado tan de cerca, interesándose y animándome a dedicarme a fondo a este doctorado. Por elegir compartir conmigo tantos años de nuestras vidas, conociéndonos siempre más y sosteniéndonos mutuamente.

A mis amigos, presentes desde la carrera de grado (Estefi, Dani, Mariano, Ale). Por tanto compartido, por sostenernos unos a otros durante este difícil e intenso camino de aprendizaje. Porque supimos construir un vínculo de mucha gratuidad. Agradezco también a compañeros y profesores con quienes compartimos la oficina durante todo este tiempo (Andy, Pato, Fer, Diego).

Agradezco a todos los que forman y formaron parte del Grupo de Física Atómica y Molecular del Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica. Porque sin lugar a dudas el desarrollo de esta tesis fue posible gracias a los aportes desinteresados de quienes hoy lo conforman así como quienes han aportado desde sus inicios.

En este tiempo fue para mí muy significativo participar de los espacios diocesano y regional de la pastoral de juventud. Me encontré con infinitud de rostros, historias, personas que convencidas ponen su grano de arena en la búsqueda de construir un mundo más fraterno. Quisiera agradecer

a Juan F., Elio, P. José, P. Diego, Erick y Ro, Mavi, Lucas A., Lucas G., Vero, Franco, Maxi, Iara, Juanma, P. Nico, Pablo, Gusti, Mili, Marce, Miriam, Sole, Nico, Flor, Celia, P. Enrique, P. Pedro, Eli, P. Roberto, Nicole, Flavia, Itatí, Pachín y Mary. Y de manera especial a Nahue y Marita, con quienes compartimos estos años muy intensamente, acompañándonos en este caminar con el equipo regional, y en nuestros procesos personales. A César y Ceci, que supieron hacerse presentes. Gracias a Albaro y Nacho, por los gratos momentos de confianza, de amistad.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme brindado la beca necesaria para realizar este doctorado. A la Universidad Nacional del Nordeste, que me ha permitido alcanzar este grado de formación académica.

A las secretarias del Instituto IMIT (Mabel, Carolina, Eugenia) por haberse ocupado de atender las situaciones administrativas que demandó este doctorado con tanta competencia y amabilidad; así también a Liz, de la Secretaría de Posgrado de la Facultad.

Quisiera agradecer también al Dr. Alessandro Stroppa, con quien hemos establecido un vínculo de cooperación activa; por su hospitalidad en cada estadía en Italia y su intensa búsqueda de resultados prometedores. Agradezco a Gonca, Muthu y Muskan por el tiempo y trabajo compartido.

Al Dr. Robert Berger, por su visita en el año 2023. Con su sencillez, calidez humana y excelencia en el trabajo, la serie de seminarios que nos brindó fue un gran incentivo en la labor hecha.

A Dios gracias por estos años de tan intensa vida. Tantos rostros, historias, experiencias, alegrías y dolores, recibidos gratuitamente.

---

# Resumen

La presente tesis doctoral aborda la inclusión de efectos relativistas en el cálculo de propiedades de respuesta eléctricas y magnéticas de sistemas moleculares, especialmente aquellos que contienen átomos pesados. La motivación principal radica en la importancia de considerar la relatividad especial en la descripción de la dinámica electrónica en este tipo de sistemas para obtener resultados consistentes, y en precisar el origen de los mecanismos electrónicos que dan lugar a dichos efectos. Así, la tesis se centra en el desarrollo y la aplicación del formalismo de respuesta lineal con eliminación de la componente pequeña (LRESC), que permite incorporar efectos relativistas como correcciones a los cálculos no relativistas, en término de operadores bien conocidos, facilitando la interpretación de su origen y naturaleza. Antes del inicio de esta tesis, dicho formalismo se encontraba desarrollado a primer orden para la descripción de la constante isotrópica del apantallamiento magnético nuclear de la resonancia magnética nuclear y para el gradiente de campo eléctrico (EFG). Se destaca la información que proveen el EFG, el momento cuadrupolar nuclear y el apantallamiento magnético nuclear, como herramientas para comprender las estructuras moleculares y sus entornos electrónicos.

Se detalla la formulación del formalismo LRESC en el cálculo de propiedades moleculares y se discuten reglas de selección relevantes que se originan en simetrías de espín electrónico. En el caso de las correcciones al tensor de apantallamiento magnético nuclear dentro del esquema LRESC, se generaliza el formalismo para describir la anisotropía del apantallamiento magnético nuclear en sistemas moleculares de cualquier simetría, superando limitaciones previas. En este sentido, se presentan dos estrategias diferentes para incluir una corrección considerada por vez primera para sistemas de cualquier simetría, que resulta crucial en la descripción precisa de los parámetros de anisotropía. Finalmente, como una extensión en el estudio del EFG en un contexto relativista de cuatro componentes, se desarrollan por primera vez en la presente tesis las expresiones formales para describir los efectos de violación de la paridad (PV) en el EFG.

En cuanto a resultados, se presenta una exhaustiva aplicación del formalismo LRESC al cálculo del EFG y de los parámetros de anisotropía del apantallamiento magnético nuclear en una amplia variedad de sistemas moleculares, así como resultados para los efectos de PV en el EFG y la NQCC.

Se estudian los efectos relativistas en el EFG en haluros de hidrógeno, dihalógenos, sistemas bini-neales con metales de transición, moléculas tetrahédricas y quirales. Se analiza la importancia de los mecanismos electrónicos escalares y dependientes del espín electrónico, así como la influencia de la correlación electrónica según la Teoría de Funcionales de Densidad y la metodología Coupled Cluster con excitaciones simples y dobles. Se demuestra la capacidad del formalismo LRESC para reproducir los resultados de cálculos relativistas de cuatro componentes, especialmente al incluir las correcciones de orden  $1/c^4$ , siendo  $c$  el valor de la velocidad de la luz en el vacío. Se compara el desempeño del LRESC con metodologías como la Teoría de Perturbaciones Directa, encontrando un buen acuerdo entre ambas. Con los resultados obtenidos a nivel LRESC se calcula el momento cuadrupolar nuclear y la NQCC, encontrando una buena concordancia entre estos resultados y datos experimentales extraídos de la bibliografía.

En cuanto a resultados para los parámetros de anisotropía del apantallamiento magnético nuclear obtenidos con la metodología LRESC, se presentan los valores obtenidos para haluros de hidrógeno, sistemas tetrahédricos con estaño y moléculas quirales. Se evalúan las dos propuestas de la presente tesis para incluir la corrección denotada como  $\sigma^{SOS}$ , encontrando que la basada en cálculos de cuatro componentes proporciona una mejor descripción de los parámetros de anisotropía. Se observa que el mecanismo  $\sigma^{SOS}$  es crucial para describir la anisotropía y la asimetría en los sistemas estudiados. Se introduce por primera vez el análisis de los mecanismos LRESC de tipo *ligand* y *core* en la descripción de la anisotropía, los cuales son dependientes e independientes respectivamente de variaciones en el entorno electrónico del núcleo en estudio, mostrando que las correcciones de tipo *ligand* son las que describen la anisotropía y la asimetría.

Se exploran los efectos de PV en el EFG, utilizando como modelo el sistema quiral CHFCII. En dicha molécula, se analiza la dependencia de los resultados con el conjunto de funciones de base, la prescripción de balance cinético y el modelo de carga nuclear. Se obtienen resultados para los efectos de PV en el EFG y el NQCC en una amplia variedad de sistemas, hallándose que en moléculas quirales que contienen Uranio los efectos son sólo dos órdenes de magnitud menores que el actual nivel de precisión de los datos experimentales.

Entre los principales logros de la tesis se destaca la validez y aplicabilidad del formalismo LRESC para describir efectos relativistas en el gradiente de campo eléctrico y la anisotropía del tensor de

apantallamiento magnético nuclear, en una amplia variedad de sistemas moleculares. Se subraya la importancia de incluir en la descripción del EFG correcciones de segundo orden en el formalismo, así como de incluir mecanismos dependientes del espín electrónico, para obtener resultados precisos, especialmente en sistemas con núcleos pesados. Se destaca también la generalización del formalismo LRESC para el cálculo de la anisotropía del apantallamiento magnético nuclear y la identificación del rol crucial del mecanismo  $\sigma^{SO}$  en la descripción de los parámetros de anisotropía. En cuanto a los efectos de PV, se destaca el orden de magnitud de los resultados obtenidos, y discuten las perspectivas de la investigación, incluyendo la búsqueda de moléculas prometedoras para la detección experimental de efectos de violación de la paridad.

Esta tesis doctoral presenta un desarrollo teórico y una aplicación exhaustiva del formalismo LRESC para el estudio de propiedades moleculares que requieren la inclusión de efectos relativistas. Los resultados obtenidos demuestran la eficacia y la precisión de esta metodología, proporcionando una valiosa herramienta para comprender el origen de los efectos relativistas en las propiedades estudiadas.





---

# Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
<b>I Introducción</b>	<b>1</b>
<b>II Fundamentos teóricos</b>	<b>7</b>
<b>1 Sistemas moleculares</b>	<b>8</b>
1.1. Hamiltoniano de Schrödinger . . . . .	8
1.2. Hamiltoniano de Dirac . . . . .	10
1.3. Aproximación de Hartre-Fock . . . . .	12
1.3.1. Operador de Fock . . . . .	13
1.3.2. Operador de Dirac Hartre-Fock . . . . .	14
<b>2 Propiedades de respuesta</b>	<b>16</b>
2.1. Propiedades eléctricas . . . . .	16
2.1.1. Expansión multipolar del potencial electrostático . . . . .	16
2.1.2. Gradiente de campo eléctrico . . . . .	19
2.2. Propiedades magnéticas . . . . .	23
2.2.1. Expansión multipolar del potencial vector . . . . .	23
2.2.2. Parámetros de la RMN . . . . .	23
2.3. Teoría de Perturbaciones de Rayleigh Schrödinger . . . . .	27
2.3.1. Funciones de respuesta lineales y cuadráticas . . . . .	28
2.4. Simetrías de espín . . . . .	30
<b>III Desarrollo</b>	<b>34</b>
<b>3 Respuesta Lineal con Eliminación de las Componentes Pequeñas</b>	<b>35</b>
3.1. Modelo LRESC . . . . .	35
3.1.1. Estados moleculares de Pauli . . . . .	36

3.1.2.	Verificación a través del método de ajuste de cuadrados mínimos . . . . .	39
3.2.	Descripción del EFG con el formalismo LRESC . . . . .	41
3.2.1.	Aproximación sin contribución de pares virtuales . . . . .	43
3.2.2.	Contribuciones de pares virtuales . . . . .	48
3.3.	Anisotropía del apantallamiento magnético nuclear con el formalismo LRESC . . . . .	52
3.3.1.	Correcciones al tensor de apantallamiento . . . . .	52
3.3.2.	Componente paramagnética . . . . .	53
3.3.3.	Componente diamagnética . . . . .	56
3.3.4.	Inclusión del mecanismo electrónico $\sigma^{SO}$ . . . . .	57
3.3.5.	Generalización de los mecanismos diamagnéticos . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Efectos de violación de la paridad</b>	<b>62</b>
4.1.	Efectos de violación de la paridad en el EFG . . . . .	64
4.1.1.	Precisión experimental . . . . .	65
<b>IV</b>	<b>Resultados</b>	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>Gradiente de campo eléctrico</b>	<b>68</b>
5.1.	Aproximación a primer orden en el esquema LRESC . . . . .	69
5.1.1.	Descripción de los efectos relativistas . . . . .	69
5.1.2.	Mecanismos electrónicos . . . . .	70
5.1.3.	Correlación electrónica . . . . .	73
5.1.4.	Ajuste por cuadrados mínimos . . . . .	77
5.2.	Aproximación a segundo orden en el esquema LRESC . . . . .	81
5.2.1.	Implementación de las integrales del mecanismos $\Delta^{SO-S}$ . . . . .	81
5.2.2.	Correcciones dependientes del espín electrónico . . . . .	83
5.2.3.	Contribuciones de las componentes grandes y pequeñas . . . . .	84
5.2.4.	Comparación con otra metodología en haluros de hidrógeno . . . . .	85
5.2.5.	Sistemas lineales que contienen mercurio . . . . .	86
5.2.6.	Sistemas de baja simetría . . . . .	87
5.2.7.	Momento cuadrupolar nuclear . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Anisotropía del apantallamiento magnético nuclear</b>	<b>103</b>
6.1.	Estudio de referencia en haluros de hidrógeno . . . . .	104
6.2.	Estudio del Sn en $\text{SnH}_3\text{Br}$ y $\text{SnH}_3\text{I}$ . . . . .	105
6.2.1.	Bromo e yodo en los sistemas quirales $\text{CHFCIX}$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) . . . . .	107
6.2.2.	Parámetros de anisotropía con el formalismo LRESC . . . . .	109
6.2.3.	Mecanismos electrónicos . . . . .	110
<b>7</b>	<b>Efectos de violación de la paridad en el gradiente de campo eléctrico</b>	<b>113</b>
7.1.	Sistema modelo . . . . .	113
7.2.	Moléculas quirales $\text{XHFCIY}$ ( $X = \text{C}, \text{Sn}$ ; $Y = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) . . . . .	116
7.3.	Sistemas que contienen Uranio . . . . .	118

V Conclusiones	121
8 Conclusiones finales y perspectivas	122
Publicaciones	126
Desarrollo de código	127
Apéndice A Relación de Dirac	129
Apéndice B Mecanismos de segundo orden en la descripción del EFG	130
Apéndice C Correcciones diamagnéticas del apantallamiento	132
Bibliografía	134

---

# Nomenclatura

**CCSD** coupled cluster con excitaciones simples y dobles\*

**DFT** teoría de funcionales de la densidad\*

**DHF** Dirac Hartree Fock

**EFG** gradiente de campo eléctrico\*

**FC** contacto de Fermi\*

**HAHA** efecto de átomos pesados sobre sí mismos\*

**HALA** efecto de átomos pesados sobre átomos livianos\*

**HF** Hartree-Fock

**LRESC** respuesta lineal con eliminación de las componentes pequeñas\*

**NQCC** constante de acoplamiento cuadrupolar nuclear\*

**NQM** momento cuadrupolar nuclear\*

**NP** sin contribución de pares virtuales\*

**NR** no relativista

**QED** electrodinámica cuántica\*

**RKB** balance cinético restringido\*

**RMN** resonancia magnética nuclear

**RSPT** teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger\*

**SD** dependientes del espín electrónico\*

**SR** términos escalares\*

**SI** sistema internacional

**UKB** balance cinético no restringido\*

(\*) *Acrónimo en inglés*

# Parte I

## Introducción

---

# Introducción

En el campo de la física atómica y molecular, es bien conocido que el gradiente de campo eléctrico (EFG) cuantifica la variación del campo eléctrico en la posición de un núcleo debido a la distribución electrónica de carga y a la presencia de los demás núcleos del sistema, siendo muy sensible a la densidad electrónica en la proximidad del núcleo en estudio.<sup>1</sup> En una expansión multipolar del potencial electrostático, el EFG se acopla al momento cuadrupolar nuclear (NQM) de un dado núcleo, dando lugar a la interacción cuadrupolar nuclear.<sup>2</sup> El NQM provee también información de la densidad de distribución de carga electrónica en dicha vecindad, y puede utilizarse como un modo de probar la precisión de enfoques teóricos que describen propiedades nucleares.<sup>3-5</sup> Por otra parte, el tensor de apantallamiento magnético nuclear de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) surgió en este campo como una herramienta fundamental para comprender las estructuras moleculares y sus entornos electrónicos.<sup>6,7</sup> Los parámetros anisotrópicos como la anisotropía o la asimetría del tensor de apantallamiento están directamente correlacionados con el grado de distorsión en la nube electrónica alrededor de un núcleo particular en un sistema molecular. Junto con el EFG y el apantallamiento, existen otras herramientas como los acoplamientos entre espines nucleares en RMN, los acoplamientos magnéticos de intercambio, la energía de anisotropía magnética, las cuales describen características moleculares específicas. A lo largo de los años, se han presentado diversos artículos y revisiones que discuten los avances experimentales y teóricos en el estudio de estos parámetros moleculares.

Por otra parte, el estudio de la violación de la simetría de inversión espacial, también conocida como violación de paridad (PV), en física nuclear y de partículas elementales permite poner a prueba el actual Modelo Estándar de la Física de Partículas a bajas energías, así como buscar nueva física más allá del modelo estándar.<sup>8,9</sup> La conexión entre los efectos de PV y la quiralidad molecular también ha sido ampliamente estudiada desde principios de los años 60,<sup>10-12</sup> aprovechando el hecho de que los enantiómeros (imagen especular de las moléculas) tienen energías de estado fundamental y excitado diferentes. Aunque está bien establecido que los átomos pesados amplifican significativamente los efectos de PV,<sup>13,14</sup> sigue siendo un desafío detectarlos en moléculas. Aún no se ha reportado ninguna medición exitosa luego de muchos intentos en moléculas diatómicas<sup>15,16</sup> y quirales<sup>17,18</sup>. Los experimentos sobre la violación de paridad molecular abrieron una nueva ventana para estudiar aspectos fundamentales del modelo estándar y podrían contribuir a la comprensión de las leyes fundamentales de la física.<sup>19-22</sup> A fin de seleccionar los mejores candidatos para los experimentos, se han desarrollado algunas metodologías que se basan en la cuantificación del grado de quiralidad de una estructura determinada utilizando descriptores geométricos,<sup>23,24</sup> mientras que

---

algunas propuestas recientes se basan en la función de onda electrónica.<sup>25,26</sup>

Al estudiar sistemas que contienen átomos pesados, es crucial incluir los efectos relativistas para describir con precisión el EFG y el apantallamiento magnético nuclear. A principios de los años 50 se realizaron los primeros cálculos no relativistas del EFG y del NQM en sistemas moleculares,<sup>27</sup> mientras que a principios de los años 70 Desclaux y Bessis presentaron los primeros cálculos numéricos relativistas de cuatro componentes.<sup>28</sup> Hacia los años 90, los cálculos que incluían relatividad comenzaron a realizarse de manera rutinaria en la búsqueda de reproducir con precisión el EFG en sistemas que contienen átomos pesados, aplicándose actualmente métodos de cálculo muy precisos.<sup>29–34</sup> En cuanto a los parámetros del tensor de apantallamiento, está también bien establecido que para sistemas moleculares con átomos pesados los esquemas teóricos no relativistas no logran reproducirlos correctamente.<sup>35–39</sup> Se han propuesto diversas aproximaciones teóricas para describir estos efectos. Las primeras aproximaciones se remontan a unos 50 años, cuando se estudiaron núcleos livianos como el carbono y el hidrógeno en distintos entornos moleculares, incorporando únicamente la interacción espín-órbita (SO) de un cuerpo, utilizando teoría de perturbaciones para describir los estados moleculares no relativistas, lo que demostró proporcionar resultados en acuerdo razonable con los datos experimentales de referencia.<sup>40–43</sup>

Al incluir los efectos relativistas, es necesario realizar un tratamiento consistente de los operadores involucrados dentro del marco relativista. Esto puede abordarse mediante distintas metodologías, como el método de cuatro componentes, el método exacto de dos componentes (X2C), la aproximación regular de orden cero (ZORA), el método de Douglas-Kroll-Hess, o la eliminación normalizada de la componente pequeña.<sup>44–50</sup> También se han desarrollado algunos métodos perturbativos para incluir efectos relativistas en propiedades moleculares. Vaara y colaboradores presentaron un esquema sin considerar la creación de pares virtuales de partículas (aproximación no-pair) denominado teoría de perturbaciones de Breit-Pauli (BPPT) para la constante de apantallamiento de la RMN.<sup>51</sup> Varios años después, Gauss y colaboradores aplicaron al EFG el esquema de teoría de perturbaciones directa (DPT)<sup>52,53</sup>, utilizando  $1/c^2$  como parámetro de expansión, siendo  $c$  el valor de la velocidad de la luz en el vacío. Los métodos más precisos para incluir los efectos relativistas han sido desarrollados a nivel de cuatro componentes. Sin embargo, el empleo de esquemas semi-relativistas permite el entendimiento de los mecanismos electrónicos que dan lugar a tales efectos, y generalmente presentan una menor demanda computacional.<sup>1,30,44,54,55</sup>

Además de las metodologías mencionadas, el formalismo de respuesta lineal con eliminación de las componentes pequeñas (LRESC)<sup>56,57</sup> es un método preciso para obtener resultados en moléculas que contienen átomos pesados, y que permite identificar los mecanismos electrónicos que dan origen a los efectos relativistas. Fue presentado originalmente para describir la constante isotrópica del tensor de apantallamiento magnético nuclear de la RMN en haluros de hidrógeno y haluros de metilo, en función de correcciones al estado fundamental relativista molecular, considerando la no conservación del número total de partículas. En la última década, LRESC se ha desarrollado para el cálculo de una amplia variedad de propiedades,<sup>58</sup> y más recientemente se ha aplicado al cálculo del EFG.<sup>59–62</sup>

Recientemente, Gaul y Berger aplicaron el método semi-relativista de dos componentes ZORA para calcular el tensor de acoplamiento cuadrupolar nuclear de los derivados quirales de polihalometano, CHBrCIF y CHClFI<sup>63</sup>. Estas moléculas tienen dos núcleos con momentos cuadrupolares eléctricos, lo que representa desafíos especiales para el análisis de espectros rovibracionales de alta resolución



---

y hace que los cálculos precisos de los parámetros de acoplamiento cuadrupolar nuclear sean particularmente valiosos.<sup>64,65</sup> En dicho trabajo, estudiaron la influencia de los efectos relativistas y analizaron el impacto de las contribuciones del acoplamiento SO, encontrando que sus resultados a nivel ZORA-LDA estaban en buen acuerdo con los valores reportados para NQM y que, en el caso del yodo en la molécula CHClFI, los efectos relativistas superaban a los efectos de correlación. También los metanos halogenados como CH<sub>2</sub>FBr, CH<sub>2</sub>FI y CHF<sub>2</sub>Br han sido objeto de numerosas investigaciones espectroscópicas debido a su importante papel en la degradación del ozono estratosférico y el calentamiento global. Estos compuestos pueden seleccionarse como sistemas de prueba, ya que se han obtenido experimentalmente sus NQCC. Puzzarini y sus colaboradores estudiaron estas moléculas combinando datos teóricos y experimentales para la determinación precisa de los parámetros espectroscópicos relevantes, así como de los parámetros estructurales a partir de los espectros rotacionales,<sup>66–68</sup> encontrando un excelente acuerdo entre los valores determinados experimentalmente y los cálculos realizados a nivel cuatro componentes sin considerar el acoplamiento espín-órbita, incluyendo además la correlación electrónica a nivel Coupled Cluster con excitaciones simples y dobles. Las constantes NQCC también han sido estudiadas teóricamente utilizando DPT. Para CH<sub>2</sub>FBr, se encontró que las correcciones DPT hasta el orden  $1/c^4$  solo aportan contribuciones pequeñas que no necesariamente mejoran el acuerdo con los valores experimentales. Sin embargo, para CH<sub>2</sub>FI, dichas correcciones proporcionan una mejora significativa en el tensor de acoplamiento cuadrupolar nuclear del yodo, incluyendo efectos de espín-órbita a nivel HF.<sup>53</sup> La importancia de los efectos de espín-órbita en los cálculos del EFG y de las constantes NQCC en sistemas con átomos pesados ya había sido destacada previamente por Pyykko y Seth<sup>54</sup> a través del denominado efecto de inclinación espín-órbita (spin-orbit tilting).

Actualmente, existen valores experimentales muy precisos de NQCC obtenidos a partir de mediciones de la interacción nuclear cuadrupolar mediante técnicas espectroscópicas experimentales como la correlación angular perturbada de  $\gamma$ <sup>69</sup>, la espectroscopía Mössbauer<sup>70</sup> y la Resonancia Cuadrupolar Nuclear. El aumento en la precisión de las técnicas experimentales hace necesaria la mayor exactitud posible en los cálculos del EFG para actualizar los valores del NQM. En este sentido, cálculos recientes de EFG junto con datos experimentales de NQCC se han utilizado para determinar valores más precisos de NQM en una gran variedad de isótopos, los cuales fueron publicados por Pyykkö.<sup>71</sup> Calculado como un valor medio, el EFG puede describirse con gran precisión incluyendo efectos relativistas, correlación electrónica<sup>30,49,72</sup> y conjuntos de funciones de base saturados. Sin embargo, se conoce poco sobre los mecanismos electrónicos que dan lugar a los efectos relativistas cuando están involucrados átomos de la quinta o sexta fila de la tabla periódica.

Para describir con precisión la constante isotrópica del apantallamiento magnético de núcleos pesados en moléculas que contienen uno o más átomos pesados, la aproximación basada únicamente en las correcciones de Pauli no es adecuada. En este contexto, se han identificado distintos efectos que resaltan el papel significativo de los átomos pesados de dichas moléculas. Entre ellos se encuentran el efecto del átomo pesado sobre un átomo liviano, el efecto del átomo pesado sobre átomos pesados vecinos y el efecto del átomo pesado sobre sí mismo.<sup>40,73–76</sup> Como se mencionó anteriormente, los efectos relativistas sobre la constante de apantallamiento también fueron estudiados mediante el formalismo LRESC. Entre otras metodologías, en 2003 P. Manninen propuso un enfoque basado en teoría de perturbaciones para describir los efectos relativistas en el tensor de apantallamiento, dentro de BPPT,<sup>51,77</sup> basada en el Hamiltoniano no-pair presentado por Fukui *et al.*<sup>78</sup>. Pocos

años después, Zaccari *et al.* probaron formalmente las relaciones entre los mecanismos LRESC y BPPT, encontrando diferencias numéricas pequeñas para átomos que pertenecen a la quinta fila de la tabla periódica.<sup>79</sup> En cuanto a los efectos relativistas sobre los parámetros anisotrópicos del tensor de apantallamiento, compuestos con xenón fueron abordados teóricamente desde 2007 por Vaara *et al.*, quienes estudiaron los corrimientos químicos y el tensor de apantallamiento magnético nuclear en compuestos que contienen  $^{129}\text{Xe}$ . Utilizaron el esquema BPPT para estudiar dímeros de xenón-flúor, fluoruros de xenón y compuestos organo-xenón, demostrando que cinco de todas las correcciones relativistas de BPPT son responsables de la mayor parte de los efectos relativistas en la anisotropía del apantallamiento y de la constante isotrópica. Esto dió lugar al modelo BPPT-5,<sup>80-82</sup> que conserva únicamente dichas correcciones.

En el año 2011, Azúa *et al.*<sup>83</sup> emplearon el esquema LRESC para obtener la anisotropía del apantallamiento magnético nuclear de un conjunto de compuestos lineales, incluyendo  $\text{XeF}_2$ , y presentaron por primera vez la influencia del operador spin-Zeeman en la evaluación de la corrección espín-órbita, denominando a dicha corrección  $\sigma^{SOS}$ . Este estudio proporcionó una estimación de los efectos relativistas en la anisotropía dentro del esquema LRESC para un conjunto de moléculas lineales, ya que la corrección  $\sigma^{SOS}$  implica una respuesta cuadrática que involucra tres operadores tripletes (espín-órbita, espín electrónico y momento angular molecular), que no puede calcularse en códigos no relativistas estándar. Para superar este problema, derivaron una relación que se aplica a moléculas lineales en su estado fundamental singlete, entre la contribución orbital Zeeman al efecto espín-órbita y la corrección de espín-Zeeman, lo que permitió el cálculo de la corrección  $\sigma^{SOS}$  en moléculas con simetría axial. Este enfoque demostró la importancia de la contribución espín-Zeeman a la corrección espín-órbita del tensor de apantallamiento magnético nuclear dentro del formalismo LRESC. También mostraron que la contribución  $\sigma^{SOS}$  a la constante isotrópica de apantallamiento es cero, pero podría jugar un papel significativo en el cálculo de los elementos individuales del tensor o de la anisotropía. Como consecuencia de estos hallazgos, en 2012 Lantto *et al.* aplicaron el método BPPT-5 incluyendo también la corrección  $\sigma^{SOS}$  presentada por Azúa, que fue derivada dentro del formalismo LRESC, y encontraron que se obtiene un acuerdo considerablemente mejor en los resultados para la anisotropía en compuestos de Xe si se incluye dicha corrección. Estudiaron además los corrimientos químicos y parámetros de anisotropía en moléculas lineales que contienen  $^{129}\text{Xe}$ , encontrando que los efectos relativistas inducidos por Xe en los hidrógenos vecinos son considerablemente más importantes que los del propio núcleo de Xe.<sup>84</sup>

En el ámbito molecular ha habido un gran interés por comprender el origen de las contribuciones a los efectos de violación de paridad (PV) en la energía molecular,  $E^{PV}$ . Desde un enfoque semi-relativista, se observa que el término principal que contribuye a  $E^{PV}$  de cada núcleo se debe a la corrección espín-órbita y al Hamiltoniano de violación de paridad independiente del espín.<sup>13,14,85,86</sup> A partir de cálculos utilizando el Hamiltoniano X2C, Bast *et al.*<sup>87</sup> concluyeron que las contribuciones SO son en su mayoría aditivas y que, para el átomo más pesado del sistema, la contribución SO da una contribución significativa a la energía de PV del mismo centro. Por otro lado, los cálculos relativistas de cuatro componentes muestran que  $E^{PV}$  está completamente dominado por contribuciones intra-atómicas.<sup>87</sup> La naturaleza atómica de la violación de paridad surge no solo de la presencia de las densidades de carga nuclear en el Hamiltoniano de interacción débil, sino también del acoplamiento de las componentes grandes y pequeñas de los espinores de Dirac mediante el operador  $\gamma^5$ . La energía de violación de paridad surge de la mezcla de orbitales atómicos  $s_{1/2}$  y  $p_{1/2}$  de

---

valencia en el mismo centro, lo que contrasta con el mecanismo interatómico sugerido por el marco semi-relativista mencionado anteriormente. En los últimos años, muchos proyectos de investigación se han centrado en moléculas a fin de detectar corrimientos de frecuencia causados por la interacción electrodébil, incluyendo el estudio de parámetros de la RMN tales como el apantallamiento magnético nuclear y el tensor de acoplamiento indirecto entre espines nucleares,<sup>88–90</sup> pero a pesar de la creciente precisión experimental, los efectos de violación de paridad siguen sin detectarse.

En la presente tesis se proporciona una visión general del marco teórico subyacente a la metodología LRESC, aplicándolo a la descripción del EFG y los parámetros de anisotropía del tensor de apantallamiento magnético nuclear de la RMN. En el EFG se estudian los mecanismos electrónicos que dan origen a los efectos relativistas en esta propiedad, incluyendo los mecanismos de orden  $1/c^4$  que dependen del espín electrónico, en una amplia variedad de sistemas moleculares, e incluyendo núcleos que pertenecen a la sexta fila de la tabla periódica. Los resultados obtenidos se comparan con los presentados en la bibliografía a partir de otros esquemas teóricos, así como con resultados experimentales. Para los parámetros de anisotropía, se generaliza el esquema LRESC, que fue presentado originalmente en las Refs. 56,57 para describir la constante de apantallamiento isotrópico. Se amplía su aplicabilidad a todos los elementos del tensor de apantallamiento. Además, la formulación para la corrección  $\sigma^{SOS}$  estaba restringida a moléculas de simetría lineal, y se extiende en la presente tesis su aplicabilidad a cualquier simetría molecular. Se analizan los efectos relativistas así como los mecanismos electrónicos subyacentes en los parámetros de anisotropía del tensor de apantallamiento nuclear, en moléculas lineales y tetraédricas, tanto no quirales como quirales. Por último, se obtienen las expresiones formales que permiten describir los efectos de PV en el EFG en un marco relativista de cuatro componentes, y se encuentra que en sistemas quirales que contienen Uranio dichos efectos en el NQCC son dos órdenes de magnitud menores que el actual nivel de precisión experimental.

## Parte II

# Fundamentos teóricos

# Sistemas moleculares

En la descripción de los sistemas moleculares y sus propiedades se emplean conceptos, técnicas y notaciones propias de la física molecular. Se debe considerar la estructura de operadores multi-electrónicos, la descripción de la función de onda molecular en los regímenes no relativista (NR) y relativista y métodos que permiten obtener dicha función de onda, como Hartree-Fock (HF), la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y métodos perturbativos (Moller-Plesset, coupled cluster, métodos multiconfiguracionales, entre otros) .

## 1.1. Hamiltoniano de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger propone la descripción de la dinámica de los electrones a través de una función de onda, la cual contiene toda la información que es posible conocer sobre este sistema cuántico. La ecuación de Schrödinger que describe la evolución temporal de una partícula en el potencial  $V(\mathbf{r})$  se satisface por soluciones con energías bien definidas  $E$ , llamadas estados estacionarios<sup>91</sup>

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (1.1)$$

donde  $\psi(\mathbf{r})$  es solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

siendo  $\hat{H}$  el hamiltoniano del sistema molecular en la representación de coordenadas. En unidades del sistema internacional (SI) el hamiltoniano para un sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos es

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m_e} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar}{2M_A} \hat{\nabla}_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{\hat{r}_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{\hat{R}_{AB}} \quad (1.3)$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón en reposo,  $M_{A(B)}$  es la masa del núcleo  $A(B)$ ,  $Z_{A(B)}$  es el número atómico del núcleo  $A(B)$ ,  $r_{iA(B)}$  es la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $A(B)$ ,  $r_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ ,  $R_{AB}$  la distancia entre los núcleos atómicos  $A$  y  $B$ . Los operadores laplacianos involucran diferenciaciones con respecto a las coordenadas del electrón  $i$  y el núcleo  $A$ , respectivamente. El primer término de la ecuación (1.3) es el operador de energía cinética de los electrones; el segundo término es el operador de energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la atracción coulombiana entre electrones y núcleos; el cuarto y el quinto término

representan la repulsión entre electrones y entre núcleos, respectivamente. Dado que los núcleos son mucho más masivos que los electrones, podemos realizar una aproximación considerando que los electrones en una molécula se mueven en los campos de núcleos que se encuentran fijos, la cual se denomina aproximación de Born-Oppenheimer<sup>92</sup>. Así, el segundo término de la ecuación (1.3) puede ser despreciado, y el último término se considera constante, de modo que está relacionado a una constante aditiva a los autovalores del hamiltoniano, pero no modifica las funciones de onda electrónicas. Podemos entonces definir el hamiltoniano electrónico como

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m_e} \hat{\nabla}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \quad (1.4)$$

La solución del hamiltoniano electrónico (1.4) corresponde a la función de onda electrónica  $\psi_{elec} = \psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})$  que describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas  $\{\mathbf{r}_i\}$  y paramétricamente de las coordenadas nucleares  $\{\mathbf{R}_A\}$ . En la descripción de sistemas moleculares es de interés considerar la interacción de partículas cargadas con un campo electromagnético externo, considerando a este último como una perturbación externa. El hamiltoniano de interacción toma la forma<sup>7</sup>

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})]^2 - e\hat{\phi}(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

siendo  $e$  la carga elemental de las partículas cargadas. En el gauge de Coloumb, donde  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , la ecuación (1.5) puede escribirse como

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{1}{m_e} e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2m_e} e^2 [\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})]^2 - e\hat{\phi}(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

Así, el hamiltoniano que describe el sistema molecular y su interacción con un campo electromagnético externo toma la forma

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{(0)}(i) + \sum_{i<j}^N \hat{g}(i, j) + \hat{H}_{nuc}^{(0)} + \sum_{i=1}^N \hat{h}^{(1)}(i) + \hat{H}_{nuc}^{(1)} + \sum_{i=1}^N \hat{h}^{(2)}(i) \quad (1.7)$$

donde  $\hat{H}^{(0)}$  es el hamiltoniano no perturbado de la ec. (1.3) en la aproximación de Born-Oppenheimer que contiene contribuciones monoelectrónicas, bielectrónicas y nucleares

$$\begin{aligned} \hat{h}^{(0)}(i) &= \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}}, \\ \hat{g}(i, j) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_{ij}}, \\ \hat{H}_{nuc}^{(0)} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A<B}^M \frac{Z_B Z_A}{\hat{R}_{BA}} \end{aligned} \quad (1.8)$$

$\hat{H}^{(1)}$  incluye los operadores monoelectrónicos y nucleares que son lineales en el campo perturbativo

$$\begin{aligned} \hat{h}^{(1)}(i) &= \frac{e}{m_e} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{p}}_i + \frac{ge}{2m_e} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot [\hat{\nabla} \times \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)] - e\hat{\phi}(\mathbf{r}_i), \\ \hat{H}_{nuc}^{(1)} &= e \sum_{A=1}^M Z_A \hat{\phi}(\mathbf{R}_A) \end{aligned} \quad (1.9)$$

donde  $\hat{\mathbf{s}}_i$  es el operador electrónico de espín.  $\hat{H}^{(2)}$  contiene los operadores monoelectrónicos que son cuadráticos en las perturbaciones

$$\hat{h}^{(2)}(i) = \frac{e^2}{2m_e} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (1.10)$$

## 1.2. Hamiltoniano de Dirac

En el estudio de sistemas moleculares que contienen átomos pesados, la descripción de la dinámica de los electrones debe abordarse en un contexto relativista. El Hamiltoniano del sistema debe satisfacer los requerimientos de la relatividad especial, en la cual las coordenadas espaciales y el tiempo se tratan de la misma manera. Considerando interacciones de carácter electromagnético, el Hamiltoniano puede expresarse como<sup>93</sup>

$$H = c\sqrt{m_e^2 c^2 + [\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2} - e\phi(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

Debido a la raíz cuadrada en la ecuación (1.11), no es posible la cuantización del hamiltoniano según el principio de correspondencia. El enfoque de Dirac consiste en asumir que el radicando puede escribirse como el cuadrado de alguna cantidad,

$$m_e^2 c^2 + [\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 = \{\beta m_e c + \boldsymbol{\alpha} \cdot [\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})]\}^2 \quad (1.12)$$

con lo cual el hamiltoniano relativista para un electrón en un campo electromagnético puede escribirse como

$$\hat{H} = \beta m_e c^2 + c\boldsymbol{\alpha} \cdot [\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})] - e\hat{\phi}(\mathbf{r})\mathbb{I}_4 \quad (1.13)$$

donde

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -\mathbb{I}_2 \end{pmatrix} \quad \hat{\alpha}_k = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \sigma_k \\ \sigma_k & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

siendo  $\mathbb{I}_4$ ,  $\mathbb{I}_2$  y  $\mathbf{0}_2$  las matrices identidad de 4x4, 2x2 y la matriz nula de 2x2, respectivamente, y  $\sigma_k$  la componente  $k$  de las matrices de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

La representación usada es la denominada *representación estándar*. Dejando actuar el hamiltoniano sobre la función de onda electrónica dependiente del tiempo, se obtiene la Ecuación de Dirac dependiente del tiempo<sup>93</sup>

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \{\beta m_e c^2 + c\boldsymbol{\alpha} \cdot [\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)] - e\hat{\phi}(\mathbf{r}, t)\mathbb{I}_4\} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.16)$$

Como  $\beta$  y las componentes del operador vectorial  $\hat{\alpha}$  son de dimensión 4x4, la función de onda  $\psi$  tendrá cuatro componentes

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

de modo que es usual referirse a ella como un espinor de cuatro componentes. Las componentes  $\psi_1$  y  $\psi_3$  tienen valores de espín 1/2 y las componentes  $\psi_2$  y  $\psi_4$  valores de espín -1/2.

La Ecuación de Dirac (1.16) contempla la existencia de electrones de energía negativa, presentando para una partícula libre un conjunto continuo de soluciones a ambos lados de una banda prohibida de energía, de  $-mc^2$  a  $+mc^2$ . Para las soluciones de energía positiva, la componente  $\psi^L$  es mucho mayor que la componente  $\psi^S$ , mientras se cumple lo opuesto para las soluciones de energía negativa. Por

ello, usualmente se denomina componente grande a  $\psi^L$  y componente pequeña a  $\psi^S$ . La existencia de estados de energía negativa implica que una partícula en un estado de energía positiva puede espontáneamente caer en un estado de energía negativa emitiendo un fotón con al menos  $2m_e c^2$  de energía. Dado que la interacción con el campo radiativo ocurre a través del operador  $\hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{A}}$ , los momentos radiativos de transición pueden conectar las componentes grandes de las soluciones de energía positiva con las componentes pequeñas de las soluciones de energía negativa.

Para recuperar la Ecuación de Schrödinger en presencia de campos electromagnéticos externos, es necesario considerar un corrimiento en la energía que equivale a reemplazar  $E$  por  $E - m_e c^2$ , debido a que el estado de menor energía NR para una partícula libre es cero en vez de  $+m_e c^2$ , y recurrir a una aproximación en la relación entre las componentes pequeña y grande de la función de onda de cuatro componentes,

$$\psi^S \approx \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}}{2m_e c} \psi^L \quad ; \quad \hat{\boldsymbol{\pi}} = \hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \quad (1.18)$$

lo que asegura que los estados con energía por debajo de  $-2m_e c^2$  desaparecen en el límite NR. La aproximación (1.18) se conoce como balance magnético, y como balance cinético si  $\hat{\mathbf{A}} = 0$ . Así, en el límite NR, tomando el límite  $c \rightarrow \infty$ , la componente  $\psi^L$  se corresponde con la función de onda NR en dos componentes. La aproximación (1.18) se considera válida para átomos livianos<sup>93</sup>, donde la componente pequeña es de uno o dos órdenes de magnitud más pequeña que la componente grande para orbitales 1s, y cualquier valor esperado que involucre dichos orbitales será de dos a cuatro órdenes de magnitud más pequeño que el valor esperado del mismo operador sobre la componente grande. Considerando además que  $\hat{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$  en el gauge de Coulomb, se obtiene finalmente la ecuación no relativista de Schrödinger-Pauli<sup>7,94</sup>

$$\left\{ \frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})]^2 \mathbb{I}_2 + \frac{e\hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot [\hat{\nabla} \times \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})] - e\hat{\phi}(\mathbf{r}, t) \right\} \psi^L = E^{NR} \psi^L \quad (1.19)$$

donde el término de interacción entre el espín del electrón y el campo magnético es el denominado *spin-zeeman*. Por otra parte, empleando la aproximación (1.18) y normalizando la componente grande permite obtener de manera natural los operadores monoelectrónicos mass-velocity (Mv), Darwin (Dw) y espín-órbita (SO, por sus siglas en inglés), usados en teoría de perturbaciones para encontrar las correcciones relativistas a propiedades moleculares obtenidas a partir de la Ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}^{Mv} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2} \quad (1.20)$$

$$\hat{H}^{Dw} = \frac{\hbar^2 (\hat{\nabla}^2 \hat{\phi})}{8m_e^2 c^2} \quad (1.21)$$

$$\hat{H}^{SO} = \frac{\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\nabla} \hat{\phi}) \times \hat{\mathbf{p}}}{4m_e^2 c^2} \quad (1.22)$$

La expansión se basa en asumir que el potencial escalar es pequeño, lo cual no se cumple para electrones *internos* en átomos pesados dado que en la región cercana al núcleo el potencial de Coulomb es fuerte, y puede ser necesario incluir en la expansión contribuciones de órdenes superiores.

En los cálculos computacionales, se utilizan conjuntos de funciones de base gaussianas debido a que presentan un modo directo de evaluar integrales centradas en distintos puntos. Las funciones gaussianas en coordenadas cartesianas pueden ser escritas como

$$G_{ijk}^\alpha = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r_A^2} \quad (1.23)$$



donde  $N$  es una constante de normalización,  $A$  hace referencia al centro del núcleo y la suma sobre los índices  $i, j, k$  está relacionada con el número cuántico de momento angular  $\ell$

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

Es posible transformar dichas funciones en un conjunto de espinores de dos componentes de funciones gaussianas de la forma

$$G_{nkm_j}^\alpha = N \mathbf{r}_A^{n-1} e^{-\alpha r_A^2} \chi_{km_j}(\theta, \phi) \quad (1.24)$$

donde  $\chi_{km_j}$  es la parte angular de la solución hidrogenoide de la ecuación de Dirac. Las componentes de la función de onda de Dirac pueden expandirse según

$$\psi^L \propto \chi^L \cdot \eta^L(r) = \{G_\ell^\alpha\} \Rightarrow \psi^S \propto \chi^S \cdot \eta^S(r) = \{c_{\ell-1}G_{\ell-1}^\alpha + c_{\ell+1}G_{\ell+1}^\alpha\} \quad (1.25)$$

donde  $\eta^L(r)$  y  $\eta^S(r)$  representan la parte radial, que también pueden elegirse correspondientes a aquellas de átomos hidrogenoides;<sup>94</sup>  $c_{\ell-1}$  y  $c_{\ell+1}$  son constantes. En este caso, si las dos funciones generadas se toman como combinación lineal para generar una única función la prescripción del balance cinético es conocida como balance cinético restringido (RKB). Es posible también conservar ambos tipos de funciones de base para la componente pequeña como funciones separadas,

$$\psi^L \propto \chi^L \cdot \eta_\mu^L(r) = \{G_\ell^\alpha\} \Rightarrow \psi^S \propto \chi^S \cdot \eta_\mu^S(r) = \{c_{\ell-1}G_{\ell-1}^\alpha\} \cup \{c_{\ell+1}G_{\ell+1}^\alpha\} \quad (1.26)$$

caso en el cual la prescripción de balance cinético es conocida como balance cinético no restringido (UKB). En la prescripción RKB hay una relación de 1:1 entre los conjuntos de funciones de base de las componentes grande y pequeña. En la prescripción UKB, cada función gaussiana generada es usada independientemente como una función de base, lo que provoca un incremento en el tamaño del conjunto de funciones de base de la componente pequeña, mejorando sustancialmente la descripción del espacio de energías negativas.<sup>74</sup>

### 1.3. Aproximación de Hartre-Fock

Se considera a continuación un método de solución del problema de autovalores de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con un hamiltoniano de la forma (1.7) que permite encontrar soluciones aproximadas a las funciones de onda electrónicas (1.19). La aproximación de Hartree-Fock es fundamental en la descripción de sistemas moleculares; sirve también como punto de partida para aproximaciones más precisas. En la aproximación de Hartree-Fock, interesa hallar un conjunto de orbitales de espín  $\{\psi_a\}$  tal que un sólo determinante formado a partir de los mismos

$$\Theta(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}_1) & \psi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.27)$$

es la mejor aproximación al estado fundamental del sistema de N-electrones descrito por un hamiltoniano electrónico  $H$ . De acuerdo al principio variacional, tales orbitales de espín serán aquellos que minimicen la energía electrónica

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \{[aa|bb] - [ab|ba]\} \quad (1.28)$$

donde  $\hat{h}$  está dado por los dos primeros términos de (1.8) y

$$\begin{aligned} [aa|bb] &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \psi_a^*(\mathbf{x}_1) \psi_a(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \psi_b(\mathbf{x}_2)^* \psi_b(\mathbf{x}_2) \\ [ab|ba] &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \psi_a^*(\mathbf{x}_1) \psi_b(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \psi_b(\mathbf{x}_2)^* \psi_a(\mathbf{x}_2) \end{aligned} \quad (1.29)$$

Es posible variar sistemáticamente los orbitales de espín  $\{\psi_a\}$ , restringiéndolos sólo al hecho de que permanezcan ortonormales, hasta que la energía  $E_0$  alcance un mínimo. Al buscar esto, se obtiene una ecuación que define los orbitales de espín que minimizan la energía  $E_0$ . Dicha ecuación es la llamada Ecuación Íntegro-Diferencial de Hartree-Fock<sup>95</sup>

$$h(\mathbf{x}_1) \psi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b \neq a} \left[ \int d\mathbf{x}_2 |\psi_b(\mathbf{x}_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \psi_a(\mathbf{x}_1) - \sum_{b \neq a} \left[ \int d\mathbf{x}_2 \psi_b^*(\mathbf{x}_2) \psi_a(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \right] \psi_b(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \psi_a(\mathbf{x}_1) \quad (1.30)$$

donde

$$h(\mathbf{x}_1) = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{r_1}^2 - \sum_A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{r_{1,A}} \quad (1.31)$$

representan la energía cinética y el potencial de atracción de los núcleos del sistema con cada electrón. La energía del orbital de espín  $\psi_a$  es  $\epsilon_a$ .

### 1.3.1. Operador de Fock

Los dos términos que aparecen en (1.30) y que involucran sumas sobre  $b$  representan las interacciones electrón-electrón. El primero de los términos es el llamado término de Coloumb, mientras el segundo es denominado término de intercambio, y surge de la naturaleza antisimétrica de la función de onda. El término coulombiano reemplaza a la interacción instantánea entre electrones, introduciendo en cambio un potencial monoelectrónico, obtenido promediando la interacción entre un electrón y todos los demás, sobre todas las coordenadas espaciales y de espín de los  $N-1$  electrones, con peso probabilístico  $d\mathbf{x}_2 |\psi_b(\mathbf{x}_2)|^2$ . Se define entonces el Operador Coulombiano

$$J_b(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 |\psi_b(\mathbf{x}_2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (1.32)$$

que representa el potencial local promedio en  $\mathbf{x}_1$  debido al electrón que se encuentra en el orbital  $\psi_b$ . El término de intercambio en (1.30) no tiene una interpretación clásica simple como el término coulombiano, y se define por su efecto al operar sobre un orbital de espín

$$K_b(\mathbf{x}_1) \psi_a(\mathbf{x}_1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \psi_b^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \psi_a(\mathbf{x}_2) \right] \psi_b(\mathbf{x}_1) \quad (1.33)$$

El operador de Intercambio es un operador deslocalizado, pues depende del valor de  $\psi_a$  en todo el espacio, no sólo en  $\mathbf{x}_1$ . Definidos sendos operadores, los términos que aparecen en la expresión de la energía (1.28) son los valores esperados de los operadores de Coloumb y de Intercambio de un electrón en  $\psi_a$

$$\begin{aligned} \langle \psi_a(\mathbf{x}_1) | J_b(\mathbf{x}_1) | \psi_a(\mathbf{x}_1) \rangle &= [aa|bb] \\ \langle \psi_a(\mathbf{x}_1) | K_b(\mathbf{x}_1) | \psi_a(\mathbf{x}_1) \rangle &= [ab|ba] \end{aligned} \quad (1.34)$$

Evaluando el efecto de la aplicación de los operadores de Coloumb (1.32) y de Intercambio (1.33) es posible notar que

$$[J_a(\mathbf{x}_1) - K_a(\mathbf{x}_1)] \psi_a(\mathbf{x}_1) = 0 \quad (1.35)$$

Entonces se reescribe la ecuación (1.30) y se define el Operador de Fock

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_b [J_b(\mathbf{x}_1) - K_b(\mathbf{x}_1)] = h(\mathbf{x}_1) + v^{HF}(\mathbf{x}_1) \quad (1.36)$$

donde el último término es un potencial efectivo monoeléctrico llamado Potencial de Hartree-Fock. Así, la Ecuación de Hartree-Fock toma la forma

$$f |\psi_a\rangle = \epsilon_a |\psi_a\rangle \quad (1.37)$$

La expresión (1.37) es una ecuación de autovalores con los orbitales de espín como autofunciones y la energía de los mismos como autovalores. La solución exacta se corresponde con los orbitales de espín exactos de Hartree-Fock. En la práctica, se utiliza un conjunto de orbitales de espín para expandir los orbitales de espín de Hartree-Fock y, en la medida en que la base sea cada vez más completa, la solución se aproxima al límite de Hartree-Fock. Dado que los operadores de Coulomb y de Intercambio tienen una dependencia funcional de las soluciones  $\psi_a$ , las ecuaciones de Hartree-Fock (1.37) son ecuaciones no lineales que precisan ser resueltas de modo iterativo mediante el método de Campos Autoconsistentes (SCF) <sup>94,95</sup>.

### 1.3.2. Operador de Dirac Hartre-Fock

Para determinar el conjunto de espinores del sistema electrónico en el régimen relativista se aplica también el principio variacional. Sin embargo, debido a las propiedades del Hamiltoniano de Dirac que se introduce en el operador de Fock, habría de considerarse los espinores moleculares que representan estados de energía negativa. Una de las características principales de las metodologías de campos autoconsistentes en cuatro componentes es la eliminación de estos estados de energía negativa, evitando su consideración en la construcción de las matrices densidad. Como consecuencia, sólo los  $N$  estados electrónicos de menor energía son tratados como estados ocupados e incorporados a las matrices densidad. Así, se minimiza la energía como función de dichos espinores de cuatro componentes. El estado electrónico  $\psi_A$  puede aproximarse por un sólo determinante de Slater, lo cual representa la aproximación más simple al estado fundamental electrónico. El mismo se construye a partir de los espinores que son soluciones del Hamiltoniano monoeléctrico de Dirac, obteniendo una expresión análoga a la Ec. (1.27). La expresión de la energía se reduce a la forma compacta <sup>93,94</sup>

$$E_{el,0}^{DHF} = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.38)$$

donde

$$h_i = \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \hat{h}^D(\mathbf{x}_1) | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \quad (1.39)$$

las integrales bielectrónicas de Coulomb están dadas por

$$J_{ij} = \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) | \hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) | \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle \quad (1.40)$$

las de intercambio por

$$K_{ij} = \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) | \hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) | \psi_j(\mathbf{x}_1) \psi_i(\mathbf{x}_2) \rangle \quad (1.41)$$

donde  $\hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  es el operador de Coulomb, y el operador  $\hat{h}^D$  es el hamiltoniano de Dirac monoeléctrico.

En el primer paso del procedimiento, se consideran como estados ocupados sólo a los correspondientes estados electrónicos de energía positiva. Los estados de energía negativa son el complemento del conjunto anterior, pero se los considera desocupados. Luego, se minimiza la energía con respecto a las transformaciones entre espinores de energía positiva, y se la maximiza con respecto a transformaciones que involucran también espinores de energía negativa, en un procedimiento conocido como *minimax*<sup>96</sup>. En la llamada *aproximación no-pair*, se eliminan a continuación los estados de energía negativa<sup>97</sup>.

Al igual que en el régimen NR, el operador de intercambio es un operador no local, lo que produce una contribución “inhomogénea” al aplicarse sobre el espinor  $\psi_i$ . La aproximación de Dirac-Hartree-Fock es tratada de modo análogo a la teoría de Hartree-Fock no relativista. La mayor diferencia reside en el hecho de que los operadores de energía cinética presentan formas distintas en ambos regímenes. De todos modos, en el límite NR ( $c \rightarrow \infty$ ), la parte monoelectrónica  $h^D$  del operador de Fock de cuatro componentes se vuelve idéntica a la componente monoelectrónica del operador  $h$  del operador de Fock NR: las componentes pequeñas del espinor  $\psi_i$  se anulan y las componentes grandes tienden a los ya conocidos espín orbitales  $-\alpha$   $-\beta$  de la teoría multielectrónica no relativista.

La teoría de Hartree-Fock considera la interacción entre electrones de una manera promediada, sin tener en cuenta el movimiento instantáneo de ellos. En tal caso, no se tiene en cuenta la correlación electrónica, la cual se define como la diferencia entre la energía exacta y la energía de Dirac Hartree Fock (DHF)

$$\Delta E_{corr} = E_{el} - E_{el}^{DHF} \quad (1.42)$$

La teoría de HF permite aproximar el estado electrónico fundamental, pero no los estados excitados. Además, existen métodos denominados post-Hartree-Fock, que usan al mismo como punto de partida e introducen correcciones para considerar la correlación electrónica. Algunos de ellos son los denominados Configuración de Interacciones (CI), Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP), Coupled-Cluster (CC), etc. El primero de ellos emplea un método variacional para hallar la función de onda, la cual es una combinación lineal de funciones de estado construidos a partir de los orbitales de espín monoelectrónicos de HF. Se minimiza la energía dejando variar los coeficientes asociados a los determinantes de Slater. Debido al alto costo computacional, este método es limitado a sistemas relativamente pequeños.

## Propiedades de respuesta

Definido el hamiltoniano de un sistema molecular en interacción con un campo electromagnético externo (1.7) y los métodos para hallar la función de onda que describa al sistema electrónico (1.17) es posible estudiar las propiedades eléctricas y magnéticas del sistema. Las que se abordan en este trabajo son conocidas de teorías clásicas, de modo que se extenderá a continuación la noción de las mismas a sus expresiones cuánticas.

### 2.1. Propiedades eléctricas

Para definir las propiedades eléctricas de interés, es necesario desarrollar la expansión multipolar del potencial electrostático producto de las cargas dentro de una molécula, lo cual conduce a la definición de los momentos eléctricos.

#### 2.1.1. Expansión multipolar del potencial electrostático

Si se considera la energía de interacción entre el núcleo N en un sistema molecular y los demás núcleos y la nube electrónica, en términos de las distribuciones de carga nuclear  $\rho_M(\mathbf{r})$  y electrónica  $\rho_e(\mathbf{r})$ , la misma puede expresarse como<sup>98</sup>

$$E_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_N(\mathbf{R}) [\rho_e(\mathbf{r}) + \sum_{M \neq N} \rho_M(\mathbf{r})]}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{R} d\mathbf{r} = \int \rho_N(\mathbf{R}) \left[ \phi_e(\mathbf{R}) + \sum_{M \neq N} \phi_M(\mathbf{R}) \right] d\mathbf{R}$$

Expandiendo el potencial electrostático electrónico  $\phi_e(\mathbf{R})$  así como  $\phi_M(\mathbf{R})$  en series de Taylor alrededor del punto  $\mathbf{R}_N$  con parámetro de expansión  $\mathbf{R} - \mathbf{R}_N$ , el término de segundo orden de la interacción toma la forma

$$\begin{aligned} E_{int}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \right) + \sum_{M \neq N} \left( \frac{\partial^2 \phi_M}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \right) \right] \bigg|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_N} \times \int \rho_N(\mathbf{R}) (\mathbf{R} - \mathbf{R}_N)_\alpha (\mathbf{R} - \mathbf{R}_N)_\beta d\mathbf{R} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_N) Q_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_N) \end{aligned}$$

donde el tensor gradiente de campo eléctrico (EFG) se define como

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) &= \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} + \sum_{M \neq N} \frac{\partial^2 \phi_M}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(r_\alpha - R_\alpha)(r_\beta - R_\beta) - \delta_{\alpha\beta} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^5} \\ &\quad - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{M \neq N} Z_M e \left[ 3 \frac{(R_{M,\alpha} - R_{N,\alpha})(R_{M,\beta} - R_{N,\beta}) - \delta_{\alpha\beta} |\mathbf{R}_M - \mathbf{R}_N|^2}{|\mathbf{R}_M - \mathbf{R}_N|^5} \right] \end{aligned}$$

y las componentes cartesianas del momento nuclear de segundo orden según

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_N) = \int \rho_N(\mathbf{R}) (\mathbf{R} - \mathbf{R}_N)_\alpha (\mathbf{R} - \mathbf{R}_N)_\beta d\mathbf{R} \quad (2.1)$$

El gradiente de campo eléctrico en la posición de un núcleo es altamente dependiente de la densidad electrónica en la vecindad del mismo, pues el operador escala como  $r^{-3}$ , siendo  $r$  la distancia electrón-núcleo. Las expresiones mecano-cuánticas del campo eléctrico y del gradiente de campo eléctrico molecular están dadas por

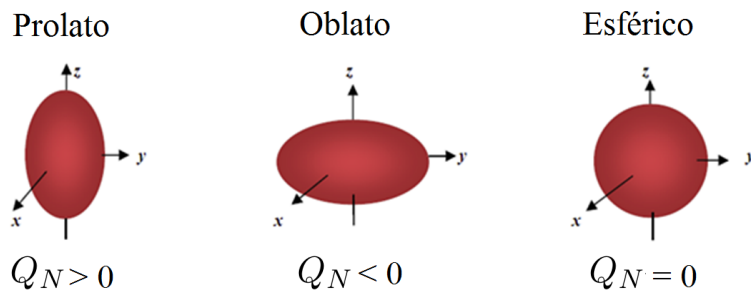
$$\hat{E}_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N \frac{\hat{r}_{i,\alpha} - \hat{R}_{i,\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|^3} | \Psi_0 \rangle - \sum_M \frac{Z_M e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hat{R}_{M,\alpha} - \hat{R}_\alpha}{|\mathbf{R}_M - \mathbf{R}|^3} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_N) &= \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N \left[ 3 \frac{(\hat{r}_{i,\alpha} - \hat{R}_{N,\alpha})(\hat{r}_{i,\beta} - \hat{R}_{N,\beta})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N|^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N|^3} \right] | \Psi_0 \rangle \\ &\quad - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{M \neq N} Z_M e \left[ 3 \frac{(\hat{R}_{M,\alpha} - \hat{R}_{N,\alpha})(\hat{R}_{M,\beta} - \hat{R}_{N,\beta})}{|\mathbf{R}_M - \mathbf{R}_N|^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\mathbf{R}_M - \mathbf{R}_N|^3} \right] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Las cantidades (2.2) y (2.3) no pueden medirse experimentalmente en un punto arbitrario dentro de una distribución de carga molecular. Sin embargo, es posible obtener información acerca de estas cantidades por su interacción con los núcleos del sistema, y hallar sus magnitudes en las posiciones de dichos núcleos. La contribución electrónica al valor del EFG (2.3) en la posición de uno de los núcleos de un sistema molecular depende drásticamente de la densidad de carga electrónica cerca del núcleo implicado.

Los momentos dipolares interactúan con el campo eléctrico y los momentos cuadrupolares con el gradiente de campo eléctrico<sup>7</sup>; pero los núcleos no poseen momentos dipolares eléctricos, ya que no existe asimetría de cargas arriba-abajo, de manera que el campo eléctrico molecular no puede investigarse de este modo.

Figura 2.1: Caracterización de la forma de la distribución de carga nuclear según  $Q_N$ .



El momento cuadrupolar nuclear (**NQM**) informa de las desviaciones a la estructura esférica de cargas (figura 2.1). Para un núcleo  $N$ , si dicho momento ( $Q_N$ ) es nulo el núcleo es esférico. Si es positivo/negativo, el núcleo es prolato/oblato (alargado/achatado en el eje de preferencia). En general, si una distribución de cargas tiene un eje de simetría, éste coincidirá con uno de los autovectores del tensor (2.3) y el tensor sólo tendrá una componente independiente. Los núcleos con número cuántico de espín  $I \geq 1$  poseen un momento eléctrico cuadrupolar ( $Q_N$ ) de modo que es posible estudiar el gradiente de campo eléctrico molecular en la posición de los núcleos,  $V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_N)$ , a través de la interacción con los momentos cuadrupolares eléctricos nucleares. Así, considerando que se desprecia la pequeña penetración del electrón dentro del núcleo, expresado en el SI el Hamiltoniano cuadrupolar nuclear toma la forma<sup>99</sup>

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ_N}{2I(2I-1)\hbar} (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z) \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

donde  $\hat{I}$  es el operador de espín nuclear y el **EFG** está descrito por un tensor simétrico y sin traza de segundo rango con cinco elementos independientes  $V_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ). Como se observa en la Ec. (2.3),  $V_{\alpha\beta}$  tiene tanto una contribución electrónica como otra proveniente de los otros núcleos en la molécula. En su sistema de ejes principales, el tensor **EFG** puede caracterizarse por dos parámetros independientes: la componente principal de mayor valor (absoluto)  $V_{ZZ}$  y el parámetro de asimetría

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (2.5)$$

donde se sigue la convención  $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$ .

El acoplamiento entre el **EFG** y el **NQM** de un dado núcleo  $N$  se describe a través de la constante de acoplamiento cuadrupolar nuclear (**NQCC**), definida como

$$\nu_N = \frac{e}{h} Q_N \langle V_{ZZ}(\mathbf{R}_N) \rangle \quad (2.6)$$

donde  $\nu_N$  representa a **NQCC** en MHz y  $\langle V_{zz}(\mathbf{R}_N) \rangle$  es el **EFG** en la posición del núcleo  $N$  (en u.a.). El **NQM** del núcleo  $N$  puede obtenerse según

$$Q_N = k \frac{\nu_N}{\langle V_{ZZ}(\mathbf{R}_N) \rangle} \quad (2.7)$$

donde  $k$  es el factor de conversión que da lugar a  $Q_N$  expresado en mili-barns [mb];  $k = 1/0,2349647$ . El **NQM** depende tanto de la **NQCC** como del **EFG**; por lo tanto, con una determinación de alta precisión experimental de la constante de acoplamiento, la precisión del **NQM** está determinada por la calidad del cálculo del **EFG**, el cual debe mejorarse entre otros factores mediante una elección adecuada del conjunto de bases que describa la región cercana al núcleo. Cada isótopo cuadrupolar tiene un valor fijo de  $Q_N$  de dimensión (longitud)<sup>2</sup>, de modo que  $\nu_N$  puede variar como función del **EFG**, debido a cambios en la distribución de carga circundante (átomos, enlaces, electrones, estructura molecular, etc).

Desde el punto de vista experimental, los espectros rotacionales de moléculas que contienen núcleos cuadrupolares exhiben una estructura fina debido a la interacción del momento angular de espín nuclear  $\mathbf{I}$  con el momento angular de rotación de la molécula  $\mathbf{J}$ . Debido a este acoplamiento, el análisis de espectros rotacionales de alta resolución de núcleos cuadrupolares proporciona tanto los

tensores de espín-rotación nuclear como los tensores cuadrupolares nucleares. A partir de la espectroscopía de microondas o de técnicas de haz molecular, el tensor [EFG](#) se obtiene en el sistema de ejes principales del momento de inercia.<sup>99</sup> Además, los tensores cuadrupolares también pueden caracterizarse mediante resonancia cuadrupolar nuclear y espectroscopía de resonancia magnética nuclear ([RMN](#)), también para moléculas que contienen núcleos pesados; pero estas técnicas generalmente no pueden caracterizar moléculas aisladas.

### 2.1.2. Gradiente de campo eléctrico

De acuerdo a la Ec. (2.3), el [EFG](#) es descrito por un tensor de segundo rango que en coordenadas cartesianas toma la forma<sup>100</sup>

$$\bar{V} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

donde cada una de las componentes describe la variación de las componentes del vector campo eléctrico con respecto a la posición en un sistema de referencia arbitrario. Si la densidad de carga que da origen al [EFG](#) es nula en el punto donde se evalúa esta propiedad, el tensor es de traza cero debido a la ecuación de Laplace ( $\sum_u V_{uu} = 0$ ,  $u \in \{x, y, z\}$ ). Además, el tensor es simétrico. Como se ha descrito anteriormente, la convención usual al diagonalizar el tensor es ordenar sus tres componentes principales de modo que  $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$ . Para una dada distribución de carga  $\rho(\mathbf{r})$  el potencial eléctrico es

$$\phi(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \cdot \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (2.9)$$

en unidades del [SI](#). Para describir la carga electrónica de una molécula, la densidad continua de carga electrónica es usada

$$\rho^{el} = -eN \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \cdot \Psi * \Psi \quad (2.10)$$

siendo  $\Psi$  la función de onda del sistema N-electrónico y  $e$  la carga del electrón. Para un conjunto de núcleos clásicos puntuales de cargas  $Z_A, Z_B, \dots$  en las posiciones  $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots$  la densidad de carga nuclear es

$$\rho^{nuc} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_A Z_A \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (2.11)$$

donde la sumatoria se realiza sobre todos los nucleos del sistema. Los elementos cartesianos  $\alpha, \beta$  del tensor [EFG](#) usualmente se definen por  $-(\partial/\partial r_\alpha)(\partial/\partial r_\beta)\phi(\mathbf{R})$ . Para dos vectores cualesquiera  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ ,

$$-\frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \left[ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_\alpha - r'_\alpha)(r_\beta - r'_\beta)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} \right] = -\hat{V}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.12)$$

de modo que el operador [EFG](#) tiene signo contrario a la propiedad gradiente de campo eléctrico. Realizando las correspondientes derivadas en (2.9), empleando las distribuciones de carga (2.10)-(2.11) y evaluando la expresión en la posición del núcleo centrado en  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_K$ , se obtienen los elementos cartesianos del tensor [EFG](#) descritos en la Ec. (2.3).

En la aproximación de Born-Oppenheimer el [EFG](#) en la posición de un núcleo depende sólo de la densidad electrónica y de las cargas y posiciones de los núcleos circundantes, pero no del momento cuadrupolar del núcleo en cuestión. Sin embargo, si se consideran correcciones vibracionales, se



introduce una pequeña dependencia respecto de la masa del isótopo nuclear; se conoce que tales correcciones son del orden del 0.1 % del valor total para sistemas como la molécula tetraédrica  $\text{CHF}_2\text{Br}$ <sup>68,101</sup>, y no son considerados en la presente tesis.

Asumiendo la condición de traza nula del EFG, el tensor tiene sólo dos componentes principales independientes. Así, se puede caracterizarlo por su componente principal de mayor magnitud  $V_{ZZ}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  definido en la Ec. (2.5). Para  $\eta = 0$  el eje alrededor del cual la simetría axial es descripta tiene la componente más grande del tensor EFG, mientras para  $|\eta| = 1$  dicho eje está asociado a una componente principal nula. Dados  $V_{ZZ}$  y  $\eta$ , las otras dos componentes principales se definen por  $-1/2V_{ZZ}(1 \pm \eta)$ .

El operador EFG es particularmente singular en la posición del núcleo en el cual se mide la propiedad. Las capas de electrones de orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc. que estén llenos generan un campo eléctrico uniforme en la posición del núcleo en el cual están centrados, de modo que no contribuyen al tensor EFG. Para un átomo en una molécula, a primera aproximación el EFG es dominado por huecos en las capas  $p, d$ , etc. o más generalmente por poblaciones desiguales de los orbitales de una dada capa atómica. Si se considera solamente la contribución electrónica al EFG y se sitúa el núcleo en estudio en el origen del sistema de coordenadas, entonces

$$\hat{V}^{elec} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^5} \begin{pmatrix} \hat{r}^2 - 3\hat{x}\hat{x} & -3\hat{x}\hat{y} & -3\hat{x}\hat{z} \\ -3\hat{y}\hat{x} & \hat{r}^2 - 3\hat{y}\hat{y} & -3\hat{y}\hat{z} \\ -3\hat{z}\hat{x} & -3\hat{z}\hat{y} & \hat{r}^2 - 3\hat{z}\hat{z} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Si se considera las contribuciones de los orbitales  $s$  y  $p$  a los elementos diagonales del tensor  $\bar{V}^{elec}$  (frente a la transformación al sistema de ejes principales, la traza es invariante) se demuestra<sup>100</sup> que los orbitales  $s$  no contribuyen al EFG en su centro de carga y, si todos los orbitales  $p$  están uniformemente poblados la suma de sus contribuciones para todos los elementos del tensor se cancelan, reflejando la simetría esférica en la distribución de carga de capas  $p$  llenas. Lo mismo sucede con los orbitales  $d, f$ , etc. ( $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$  para la contribución de la capa llena).

Es importante clarificar a qué se hace alusión al definir el operador EFG como local. Si bien la propiedad es local en el sentido de que el operador da lugar a grandes contribuciones de los orbitales cercanos al centro del operador, el EFG es sensible también a la localización de cargas que estén a mayor distancia, como es el caso de las interacciones en un sólido iónico debido a la interacción de Coulomb de largo alcance. Además, pequeñas perturbaciones de un orbital localizado centrado cerca del centro del operador, que pueden tener su origen en lo que sucede lejos, pueden causar cambios significativos en la propiedad. Sin embargo, la perturbación a un orbital localizado lejos del centro del operador no será significativa en el EFG.

De acuerdo a la Ecuación de Poisson  $\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_e(\mathbf{r})$ , siendo  $\Delta$  el operador laplaciano, la energía de interacción cuadrupolar depende también de la densidad electrónica en la posición del núcleo. En notación compacta de coordenadas cartesianas, la energía de interacción cuadrupolar puede expresarse como<sup>102</sup>

$$E_{int}^{(2)} = \frac{1}{3} Q'_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \quad (2.14)$$

donde

$$Q'_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_N) = \frac{1}{2} \int \left[ 3(r_\alpha - R_{N,\alpha})(r_\beta - R_{N,\beta}) - \delta_{\alpha\beta} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_N)^2 \right] \rho_N(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad tr(Q'_{\alpha\beta}) = 0 \quad (2.15)$$

siendo  $\overline{Q}'$  el *tensor momento cuadrupolar eléctrico*.

Las contribuciones de orbitales  $s$  al tensor EFG pueden ser muy grandes, especialmente para núcleos pesados. Dado que  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = V_s$  para distribuciones totalmente simétricas  $s$ , estos orbitales no contribuyen a la energía de interacción,

$$\frac{1}{3} \left( \sum_{\alpha=x,y,z} Q'_{\alpha\alpha} V_{\alpha\alpha} \right) = \frac{1}{3} V_s \left( \sum_{\alpha=x,y,z} Q'_{\alpha\alpha} \right) = 0 \quad (2.16)$$

Para investigar el desdoblamiento en la energía en átomos con momento angular electrónico o en moléculas rotantes es posible construir autofunciones acopladas al operador momento angular nuclear  $\hat{I}^2$  y al operador rotacional electrónico  $\hat{J}^2$  respectivamente. Estas funciones de onda se caracterizan por los números cuánticos  $F = |I + J|, |I + J - 1|, \dots, |I - J|$  y su proyección  $M_F$  y se utilizan para determinar el valor esperado de la interacción cuadrupolar, que puede expresarse por

$$E_{int}^{(2)} = \langle \gamma I J F | \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hat{Q}_{\alpha\beta} \hat{V}_{\alpha\beta} | \gamma I J F \rangle \quad (2.17)$$

Aplicando espectroscopía rotacional, se observan transiciones entre diferentes niveles de energía caracterizados por  $I, J$  y  $F$  según las reglas de selección

$$J \rightarrow J + 1, \quad F \rightarrow F \pm 1, 0, \quad I \rightarrow I \quad (2.18)$$

Las frecuencias rotacionales de perturbación son entonces

$$\nu = \frac{1}{h} [E_r(J + 1) - E_r(J)] + \frac{1}{h} [E^{(2)}(J + 1, I, F + 1) - E^{(2)}(J, I, F)] = \nu_r + \nu^{(2)} \quad (2.19)$$

donde  $E_r$  son los niveles rotacionales. En la forma de traza nula (del tensor momento cuadrupolar) la perturbación hiperfina  $\nu^{(2)}$  vale

$$\begin{aligned} \nu^{(2)} = \frac{1}{h} & \left[ \langle \gamma, I, J + 1, F + 1 | \frac{1}{3} Q'_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} | \gamma, I, J + 1, F + 1 \rangle - \langle \gamma, I, J, F | \frac{1}{3} Q'_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} | \gamma, I, J, F \rangle \right. \\ & + \langle \gamma, I, J, F | \frac{\Delta V|_{\mathbf{r}=0}}{3} \int \rho_n(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r} | \gamma, I, J, F \rangle \\ & \left. - \langle \gamma, I, J + 1, F + 1 | \frac{\Delta V|_{\mathbf{r}=0}}{3} \int \rho_n(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r} | \gamma, I, J + 1, F + 1 \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.20)$$

Esta reformulación tiene dos consecuencias. La primera es que puede realizarse la aproximación de que los dos últimos términos de (2.20) se cancelan entre ellos. Esto se justifica si el valor esperado de  $\Delta V|_{\mathbf{r}=0}$  para dos funciones de onda  $|\gamma, I, J, F\rangle$  y  $|\gamma, I, J + 1, F + 1\rangle$  es aproximadamente el mismo. Se puede asumir que el acoplamiento de la función de onda rotacional con la distribución electrónica es extremadamente pequeño<sup>102</sup> de modo que diferentes niveles rotacionales no modifican la densidad electrónica en la posición del núcleo  $\Delta\phi|_{\mathbf{r}=0} = -4\pi\rho(\mathbf{r} = \mathbf{0})$ . En el caso de desdoblamientos para orbitales externos de valencia con momento angular no nulo, se observa que sólo los orbitales no esféricos producen un desdoblamiento. Estos orbitales (en el régimen NR) tienen densidad electrónica nula en la posición del núcleo, y su contribución no se ve afectada por el término  $\Delta\phi$ . Esto ha conducido a la conocida expresión de que  $\Delta\phi = 0$ , lo cual puede ser un poco confuso debido a que cuánticamente puede existir una densidad electrónica no nula en la posición del núcleo.<sup>102</sup> De acuerdo a las consideraciones anteriores, estas contribuciones son pequeñas y no se observan en el espectro producido por el desdoblamiento, de modo que el operador de interacción de segundo

orden se escribe en su forma de traza nula. Entonces, en las fórmulas que describen el desdoblamiento de la energía la introducción de  $\Delta\phi = 0$  en vez de la interacción completa es justificada, y utilizaremos esa aproximación de aquí en adelante. Así, analizando separadamente las contribuciones para orbitales atómicos  $s$  centrados en el núcleo de interés, se demuestra la equivalencia entre las expresiones que definen la energía de interacción cuadrupolar<sup>7</sup>

$$E_{int}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^{x,y,z} Q_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta}^{x,y,z} Q'_{\alpha\beta} V'_{\alpha\beta} \quad (2.21)$$

siendo  $V'_{\alpha\beta}$  los elementos cartesianos del tensor de EFG en su forma de traza nula,

$$\begin{aligned} V'_{ii} &= \frac{(2V_{ii} - V_{jj} - V_{kk})}{3} \\ V'_{ij} &= V_{ij} \quad , \quad i \neq j \end{aligned} \quad (2.22)$$

con  $i, j, k \in \{x, y, z\}$ .

## 2.2. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de interés se definen de modo análogo a las propiedades eléctricas ya definidas. El potencial que representa al campo magnético externo es el vector potencial  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ . Se presentan también en esta sección los parámetros de la RMN.

### 2.2.1. Expansión multipolar del potencial vector

Interesa hallar la expresión para el potencial vector originado por una corriente de carga  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ . Se considera la corriente como estacionaria ( $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ ) y se realiza una expansión en series de Taylor sobre el término  $\frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}$  alrededor de la posición  $\mathbf{R}_{OG}$  (denominada posición del origen del gauge) ubicada dentro de la distribución de cargas. El término monopolar es nulo; los efectos del momento cuadrupolar eléctrico y del dipolo magnético son del mismo orden de magnitud. Realizando la expansión hasta primer orden, en unidades del SI

$$\mathbf{A}^j(\mathbf{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{m} \times \frac{\mathbf{R} - \mathbf{R}_{OG}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_{OG}|^3} + \dots \quad (2.23)$$

donde  $\mathbf{m}$  es el momento magnético de primer orden o momento dipolar magnético y se define como

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{OG}) \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Como consecuencia directa de la ausencia del momento magnético monopolar, el momento dipolar magnético es independiente del origen de gauge  $\mathbf{R}_{OG}$ . Las moléculas de capa cerrada en el estado fundamental no poseen momento magnético electrónico permanente, pues el momento angular electrónico total  $J$  es nulo. En cambio, las moléculas de capa abierta pueden tener momentos magnéticos electrónicos no nulos. Además, núcleos con espín no nulo tienen momento magnético nuclear permanente, lo cual da origen a interacciones con los electrones, que se evidencian en el espectro de la RMN. En el caso de un campo magnético externo estático y homogéneo, su potencial vector puede escribirse en la forma

$$\mathbf{A}^B(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{OG}) \quad (2.25)$$

Una transformación de gauge (o de norma) dada por la función de gauge

$$\chi(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{R}_{OG}) \cdot \mathbf{r}_i \quad (2.26)$$

deja invariante los campos eléctrico y magnético y permite simplificar algunas ecuaciones.

### 2.2.2. Parámetros de la RMN

Al igual que en el caso eléctrico, en presencia de un campo magnético externo la densidad de corriente se redistribuye para minimizar la energía. La expresión final de la energía para una densidad de carga polarizable en presencia de un campo magnético externo  $\mathbf{B}$  y de  $M$  momentos magnéticos nucleares  $\{\mathbf{m}^K\}$  es<sup>6,7</sup>

$$\begin{aligned} E(\mathbf{B}, \{\mathbf{m}^K\}) &= E^{(0)} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} - \sum_{K=1}^M \mathbf{m}^K \cdot \mathbf{B} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} \xi_{\alpha\beta} B_{\alpha} B_{\beta} + \sum_{K=1}^M \sum_{\alpha\beta=x,y,z} \sigma_{\alpha\beta}^K m_{\alpha}^K B_{\beta} + \dots \end{aligned} \quad (2.27)$$

donde  $\xi_{\alpha\beta}$  y  $\sigma_{\alpha\beta}^K$  son las componentes cartesianas de la magnetizabilidad dipolar y del tensor de apantallamiento magnético nuclear. La magnetizabilidad dipolar es el análogo magnético de la polarizabilidad, y puede ser considerada como la respuesta lineal del momento dipolar magnético molecular a una inducción magnética externa. El tensor de apantallamiento magnético nuclear es la respuesta lineal del momento dipolar magnético molecular al momento dipolar magnético del núcleo K. La expresión (2.27) permite definir algunas propiedades magnéticas como derivadas de la energía. En particular,

$$\sigma_{\alpha\beta}^K = \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{B})}{\partial B_\beta \partial m_\alpha^K} \right|_{|\mathbf{B}|=|\mathbf{m}^K|=0} \quad (2.28)$$

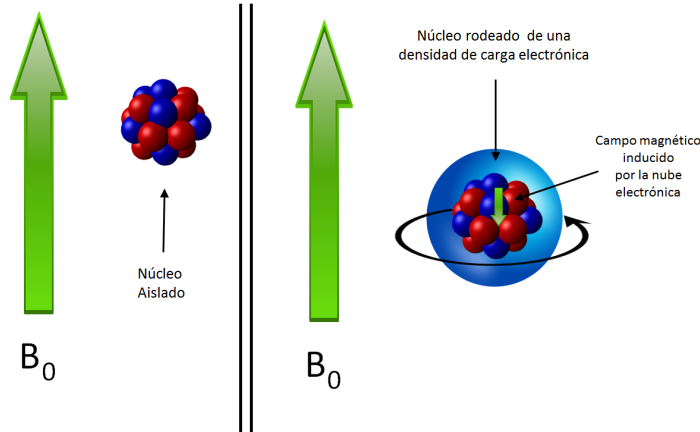
La interacción de la densidad de corriente con el campo magnético externo y con momentos magnéticos nucleares da lugar a una densidad de corriente inducida, lo que origina un campo magnético molecular inducido  $\mathbf{B}^{j,ind}(\mathbf{R})$ . Dado que

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = - \left. \frac{\partial B_\alpha^j(\mathbf{R}, \mathbf{B})}{\partial B_\beta} \right|_{|\mathbf{B}|=0} \quad (2.29)$$

el producto  $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{B}$  es la contribución al campo magnético electrónico inducido en el punto  $\mathbf{R}$  debido a cambios en el movimiento de los electrones producidos por el campo magnético externo, donde (2.29) es una generalización de (2.28).

Una constante de apantallamiento magnético nuclear (2.28) positiva(negativa) implica que el núcleo K se encuentra apantallado(desapantallado) por los electrones, de modo que el campo magnético en el núcleo es menor(mayor) que el campo externo, como se observa en la Figura 2.2.

Figura 2.2: **Izq.:** núcleo atómico aislado en presencia de un campo magnético externo  $B_0$ . El núcleo no está apantallado. **Dcha:** núcleo atómico inmerso en una nube electrónica. En la figura  $\sigma > 0$  de modo que el núcleo está apantallado, es decir, el campo magnético efectivo en el núcleo atómico  $B < B_0$ .



El apantallamiento magnético no puede ser obtenido de manera directa a partir de la espectroscopía de la RMN. El parámetro que se mide es el corrimiento químico  $\delta$ ,

$$\delta = \frac{\nu^K - \nu^{K,ref}}{\nu^{K,ref}} \times 10^6 (\text{en ppm}) \quad (2.30)$$

donde  $\nu^K$  es la frecuencia de Larmor, llamada así a la frecuencia de una transición permitida entre dos estados nucleares de espín del núcleo K. Para una transición  $\Delta m_{I,K} = \pm 1$ , y suponiendo un campo magnético externo en la dirección z, se tiene que

$$\nu^K = \frac{g_K \mu_N}{h} (1 - \sigma^K) B_z \quad (2.31)$$

El valor de referencia  $\sigma^{K,ref}$  es el apantallamiento magnético nuclear de un núcleo de igual tipo en una sustancia de referencia agregada a la muestra. Se observa que un valor positivo (negativo) del corrimiento químico indica que el núcleo K está menos (más) apantallado que en la molécula de referencia. De acuerdo a (2.28), el apantallamiento magnético nuclear puede ser definido en términos de una derivada segunda de la energía del sistema molecular en presencia de un campo magnético externo  $\mathbf{B}$  y del momento magnético nuclear  $\mathbf{m}^K$ . Si el campo magnético externo es homogéneo y estático, según (1.9) (1.10) y (2.25), podemos expresar el tensor de apantallamiento magnético nuclear en el régimen NR como

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^K &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{O}_{\alpha\beta}^{m,K,B} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{O}_{K,\alpha}^{O,P} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{m}_\beta^l(\mathbf{R}_{OG}) | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &+ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{m}_\beta^l(\mathbf{R}_{OG}) | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{O}_{K,\alpha}^{O,P} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \sigma_{\alpha\beta}^{K,dia}(\mathbf{R}_{OG}) + \sigma_{\alpha\beta}^{K,para}(\mathbf{R}_{OG}) \end{aligned} \quad (2.32)$$

donde la componente paramagnética incluye las sumas sobre estados electrónicos y la componente diamagnética está representada por el valor medio del estado electrónico fundamental del operador

$$\begin{aligned} \hat{O}_{\alpha\beta}^{m,K,B}(\mathbf{R}_{OG}) &= \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m_e} \sum_i \left[ (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{OG}) \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|^3} \delta_{\alpha\beta} - (r_{i,\alpha} - R_{OG,\alpha}) \frac{(r_{i,\beta} - R_{K,\beta})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|^3} \right] \\ \hat{m}_\beta^l(\mathbf{R}_{OG}) &= -\frac{e}{2m_e} \sum_{i=1}^N [(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{OG}) \times \hat{\mathbf{p}}_i]_\alpha \\ \hat{O}_{K,\alpha}^{OP} &= \frac{\mu_0 e}{4\pi m_e} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|^3} \times \hat{\mathbf{p}}_i \right)_\alpha \end{aligned} \quad (2.33)$$

Ambas componentes dependen del origen de gauge, pero la suma de ellas es independiente de tal parámetro.

En el régimen relativista, de acuerdo a (1.16) el Hamiltoniano que describe un sistema multielectrónico puede expresarse como

$$\hat{H}_0 = c\hat{\alpha} \cdot (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})) + \beta mc^2 - \sum_A \frac{Z_K e^2}{r_K} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.34)$$

con lo cual puede descomponerse según

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad \hat{H}_1 = ce \hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{A}} \quad (2.35)$$

donde el potencial vector que describe la interacción de los electrones del sistema con el campo externo y con el generado por los espines nucleares es el mismo que en el caso no relativista. Considerando que el Hamiltoniano perturbativo  $\hat{H}_1$  es mucho menor que  $\hat{H}_0$ , aplicando teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT), el apantallamiento magnético nuclear puede obtenerse como<sup>103,104</sup>

$$\sigma_K = \frac{\mu_0}{4\pi} (ec)^2 \langle \left( \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_K) \times \boldsymbol{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_K|^3} ; (\mathbf{r} - \mathbf{r}_G) \times \boldsymbol{\alpha} \right) \rangle \quad (2.36)$$

Se define la constante isotrópica del apantallamiento magnético nuclear como un tercio de la traza del tensor,

$$\sigma^{iso} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=x,y,z} \sigma_{\alpha\alpha} \quad (2.37)$$

Cuando se utiliza una función de onda aproximada, las componentes del tensor de apantallamiento magnético nuclear pueden depender del origen de gauge. Existen métodos que independizan el apantallamiento magnético nuclear del origen de gauge aún para funciones de onda aproximadas (descriptas por un conjunto de funciones de base incompleto), como la transformación continua del origen de la densidad de corriente.<sup>105</sup>

En átomos, la elección natural del origen del gauge son los núcleos atómicos; pero esta elección no es trivial en moléculas. Si  $\chi_\mu(\mathbf{r}_M)$  es un orbital atómico centrado en la posición  $\mathbf{R}_M$  del núcleo M, es posible usar funciones de base asociadas de la forma

$$\phi_\mu = \exp \left\{ \frac{1}{2} [\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_{OG} - \mathbf{R}_{OG'})] \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{OG}) \right\} \chi_\mu(\mathbf{r}_M) \quad (2.38)$$

donde  $R_{OG}$  y  $R_{OG'}$  son posiciones arbitrarias del origen del gauge y  $\chi_0$  es la función de base normal derivada de cálculos sin campos. Las funciones (2.38) son usualmente llamadas Orbitales de London, pues fueron introducidas por F. London<sup>106</sup>, y mejoran la convergencia en el cálculo de propiedades magnéticas. Ruud et al.<sup>107</sup> demostraron en una serie de cálculos sobre moléculas pequeñas cómo el uso de orbitales London mejora drásticamente la convergencia en la magnetizabilidad, en función del tamaño del conjunto de funciones de base. Lo mismo sucede en el cálculo del apantallamiento magnético nuclear.<sup>108</sup>

Para sistemas moleculares que contienen átomos pesados existen diferentes efectos que pueden contribuir al apantallamiento magnético total relativista: el efecto de átomos pesados sobre sí mismos (HAHA), y que depende principalmente de los electrones de las capas internas<sup>73,109</sup>; el efecto de átomos pesados sobre átomos livianos (HALA)<sup>110</sup> y el efecto de átomos pesados en átomos vecinos pesados, que es diferente a los efectos HABA y HALA, y su mecanismo básico todavía no se comprende en su totalidad.

## 2.3. Teoría de Perturbaciones de Rayleigh Schrödinger

La idea fundamental de la teoría de perturbaciones mecano-cuántica es la partición del operador hamiltoniano en dos partes<sup>91,111,112</sup>

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_P \quad (2.39)$$

donde  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano del sistema no perturbado y  $\hat{H}_P$  es la perturbación, que se supone pequeña respecto del hamiltoniano no perturbado. Es decir,  $\hat{H}_P = \lambda \hat{W}$  con  $\lambda \ll 1$ . Para expandir la autofunción  $|\Psi_m\rangle$  del hamiltoniano exacto (2.39)

$$\hat{H} |\Psi_m\rangle = E_m |\Psi_m\rangle \quad (2.40)$$

se emplean los autoestados ortonormales del hamiltoniano  $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0 |\Psi_m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |\Psi_m^{(0)}\rangle \quad (2.41)$$

donde el caso en que  $m = 0$  hace referencia al llamado *estado fundamental* del sistema. Luego, se expanden las diferencias  $|\Psi_m\rangle - |\Psi_m^{(0)}\rangle$  y  $E_m - E_m^{(0)}$  en órdenes de  $\hat{H}_P$ . Este procedimiento, realizado orden por orden, puede converger siempre que  $\hat{H}_0$  incorpore las características principales de  $\hat{H}$  y que  $\hat{H}_P$  sea en algún sentido significativamente menor que  $\hat{H}_0$ . Dado que no es necesario especificar la forma del operador hamiltoniano, los resultados son válidos para cualquier elección de dicho hamiltoniano y del operador perturbativo. Usualmente, la teoría RSPT se utiliza en el cálculo de correlación de energía, pero sus técnicas son válidas también en otras situaciones (efectos relativistas, dependencia temporal).

Para hallar expresiones analíticas que permitan aproximar la función de onda y su energía a un orden arbitrario, se proponen las expansiones de los mismos en función del parámetro  $\lambda$ ,

$$E_m = E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \quad (2.42)$$

$$|\Psi_m\rangle = |\Psi_m^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_m^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_m^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.43)$$

Conociendo las soluciones exactas del hamiltoniano no perturbado (2.41), se realizan las expansiones en órdenes de la perturbación,

$$|\Psi_m\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |\Psi_m^{(k)}\rangle \quad (2.44)$$

$$E = \sum_{k=0}^{\infty} E_m^{(k)} \quad (2.45)$$

Siendo los términos de orden cero en estas expansiones conocidos, para determinar los órdenes siguientes se sustituye estas expansiones en la ecuación de autovalores y autoestados del hamiltoniano perturbado (2.40),

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_P) \sum_{k=0}^{\infty} |\Psi_m^{(k)}\rangle = \left( \sum_{k'=0}^{\infty} E_m^{(k')} \right) \sum_{k=0}^{\infty} |\Psi_m^{(k)}\rangle \quad (2.46)$$

Considerando (2.42) y (2.43), como se requiere que la expresión anterior sea válida siendo el parámetro  $\lambda$  pequeño pero arbitrario, se igualan los coeficientes de potencias sucesivas de  $\lambda$ . Así, para los términos de orden  $n$  en la perturbación,<sup>91</sup>

$$(\hat{H}_0 - E_m^{(0)}) |\Psi_m^{(n)}\rangle = -\hat{H}_P |\Psi_m^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=1}^n E_m^{(k)} |\Psi_m^{(n-k)}\rangle, \quad n > 0 \quad (2.47)$$



Esta ecuación se aplica recursivamente para generar las correcciones de órdenes superiores a la función de onda, a partir de las correcciones de órdenes menores. Sin embargo, la ecuación (2.40) define  $|\Psi_m\rangle$  salvo por una constante arbitraria (y una fase, que no abordaremos en esta sección) dado que, para cualquier escalar  $a$ ,

$$\text{Si } \hat{H} |\Psi_m\rangle = E_m |\Psi_m\rangle \Rightarrow \hat{H} c |\Psi_m\rangle = E_m c |\Psi_m\rangle \quad , \quad c = |c| e^{i\theta} \quad (2.48)$$

Esta arbitrariedad se remueve al imponer alguna condición de normalización. Es frecuente el empleo de la *normalización intermedia*, pero a fin de obtener expresiones más compactas al trabajar con la función de onda  $|\Psi_m\rangle$  aproximada a segundo orden, se utilizará la *normalización exacta a orden  $n$* . Se asume además que los autoestados de  $\hat{H}_0$  no presentan degeneración.

### 2.3.1. Funciones de respuesta lineales y cuadráticas

En teoría de funciones de respuesta, interesa describir la respuesta de un estado a cierta perturbación. Se asume que se conocen los autovalores y autoestados del hamiltoniano no perturbado bajo la aproximación de Born-Oppenheimer. Las llamadas *funciones de respuesta* se definen considerando los coeficientes de expansión del valor esperado de un operador<sup>113</sup>. Así, la respuesta lineal entre dos operadores cualesquiera  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  en el límite de frecuencia cero se define según

$$\langle\langle \hat{A} ; \hat{B} \rangle\rangle_{w=0} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{A} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{B} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{B} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (2.49)$$

donde  $|\Psi_0\rangle$  es el estado de referencia y  $|\Psi_n\rangle$  son los demás autoestados del operador hamiltoniano  $\hat{H}_0$  que representa al sistema N-electrónico no perturbado. En particular, será de interés el caso en que el estado de referencia es el estado molecular fundamental de Schrödinger del sistema N-electrónico y los estados  $|\Psi_n\rangle$  son los estados excitados asociados. Indicando al estado de referencia por el índice  $m$  e introduciendo la notación

$$\epsilon_{ij}^{(0)} = \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (2.50)$$

$$O_{ij} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{O} | \Psi_j^{(0)} \rangle \quad (2.51)$$

la respuesta cuadrática en el límite de frecuencia cero está dada por<sup>113-116</sup>

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{A} ; \hat{B}^{w_1} ; \hat{C}^{w_2} \rangle\rangle_{w_1, w_2=0} = & \sum_{n, k \neq m} \epsilon_{km}^{(0)} \epsilon_{nm}^{(0)} [A_{mk} (B_{kn} - \delta_{kn} B_{mm}) C_{nm} \\ & + C_{mk} (B_{kn} - \delta_{kn} B_{mm}) A_{nm} \\ & + B_{mk} (A_{kn} - \delta_{kn} A_{mm}) C_{nm} + A_{mk} (C_{kn} - \delta_{kn} C_{mm}) B_{nm} \\ & + B_{mk} (C_{kn} - \delta_{kn} C_{mm}) A_{nm} + C_{mk} (A_{kn} - \delta_{kn} A_{mm}) B_{nm}] \end{aligned} \quad (2.52)$$

Aplicando la RSPT, empleando la condición de normalización exacta a orden  $n$  que, como su nombre lo indica, exige que la función de onda aproximada a orden  $n$  esté normalizada, para  $n = 2$  la misma se aproxima por

$$|\Psi_m\rangle = |\Psi_m^{(0)}\rangle + |\Psi_m^{(1)}\rangle + |\Psi_m^{(2)}\rangle \quad (2.53)$$

donde la condición de normalización se expresa como

$$\langle \Psi_m | \Psi_m \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(0)} \rangle + \left( \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(1)} \rangle + c.c. \right) + \langle \Psi_m^{(1)} | \Psi_m^{(1)} \rangle + \left( \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(2)} \rangle + c.c. \right) = 1 \quad (2.54)$$

$$\Rightarrow \left( \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(1)} \rangle + c.c. \right) + \langle \Psi_m^{(1)} | \Psi_m^{(1)} \rangle + \left( \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(2)} \rangle + c.c. \right) = 0 \quad (2.55)$$

Los términos de (2.55) deben cancelarse para cada orden en la perturbación. Así, si además los estados son estacionarios, podemos asumir que  $\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(1)} \rangle$  y  $\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(2)} \rangle$  son reales, de modo que

$$\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(1)} \rangle = \langle \Psi_m^{(1)} | \Psi_m^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.56)$$

y

$$\begin{aligned} 2 \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(2)} \rangle + \langle \Psi_m^{(1)} | \Psi_m^{(1)} \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(2)} \rangle &= -1/2 \langle \Psi_m^{(1)} | \Psi_m^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.57)$$

Bajo esta normalización, las correcciones a la energía toman la forma

$$E_m^{(0)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_m^{(0)} \rangle \quad (2.58)$$

$$E_m^{(n)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}_P | \Psi_m^{(n-1)} \rangle, \quad n > 0 \quad (2.59)$$

Considerando que  $\{ | \Psi_m^{(0)} \rangle \}$  es un conjunto completo ortonormal, las correcciones a la función de onda se expresan según

$$| \Psi_m^{(1)} \rangle = \sum_{i \neq m} \epsilon_{mi}^{(0)} H_{im}^P | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} | \Psi_m^{(2)} \rangle &= \sum_{i,j \neq m} \epsilon_{mi}^{(0)} \epsilon_{mj}^{(0)} H_{ij}^P H_{jm}^P | \Psi_i^{(0)} \rangle - \sum_{i \neq m} [\epsilon_{mi}^{(0)}]^2 H_{mm}^P H_{im}^P | \Psi_i^{(0)} \rangle - 1/2 \sum_{i \neq m} [\epsilon_{im}^{(0)}]^2 | H_{im}^P |^2 | m^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.61)$$

Es así que, bajo las condiciones de la normalización exacta a segundo orden, el valor medio de un operador cualquiera  $\hat{O}$  será aproximado a segundo orden en la perturbación  $\hat{H}^P$  por

$$\langle \Psi_m | \hat{O} | \Psi_m \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{O} | \Psi_m^{(0)} \rangle + \langle \langle \hat{O} ; \hat{H}_P \rangle \rangle + 1/2 \langle \langle \hat{O} ; \hat{H}_P ; \hat{H}_P \rangle \rangle \quad (2.62)$$

## 2.4. Simetrías de espín

Al trabajar con elementos matriciales de operadores en la base molecular, es posible aplicar reglas de simetría según el carácter de espín de los operadores y estados. Como el hamiltoniano de Schrödinger conmuta con  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ , se derivan reglas de selección aplicando el Teorema de Wigner-Eckart. El tipo exacto de función de onda no relativista es irrelevante siempre y cuando se pueda describir por las etiquetas asociadas a números cuánticos espaciales,  $S^2$  y  $S_z$ . Una excepción notable es la función de onda irrestricta de Hartree-Fock (UHF), donde las reglas de simetrías de momento angular de espín no son aplicables, porque la función de onda no es un autoestado de  $\hat{S}^2$ .

El Teorema de Wigner-Eckart establece que *los elementos matriciales de un operador tensorial esférico  $\hat{T}_q^k$  con respecto a los autoestados del momento angular  $|j, m\rangle$  están dados por*

$$\langle \alpha j m | \hat{T}_q^k | \alpha' j' m' \rangle = \langle j', k', m', q' | j, m \rangle \frac{\langle \alpha j | T^k | \alpha' j' \rangle}{\sqrt{2j' + 1}} \quad (2.63)$$

donde  $\hat{T}_q^k$  es un operador tensorial esférico irreducible de orden  $k$ ,  $T^k$  es el llamado *operador tensorial reducido*,  $(j', k', m', q' | j, m)$  son los coeficientes de Clebsch-Gordan (se asume aquí que son reales),  $|\alpha j m\rangle$  son los autovectores de los operadores de momento angular total  $\hat{J}^2$  y  $\hat{J}_z$  y  $\alpha$  se usa para denotar cualquiera otra etiqueta. El teorema implica que los elementos matriciales  $\langle \alpha j m | \hat{T}_q^k | \alpha' j' m' \rangle$  pueden ser escritos como el producto entre dos términos: un coeficiente de Clebsch-Gordan que depende de la geometría del sistema pero no de su dinámica, y un factor dinámico que no depende de la orientación del sistema, dada por los números cuánticos  $m, m', q$ .

El operador monoelectrónico de espín puede representarse como un tensor irreducible esférico de orden  $k = 1$ , cuyas componentes se relacionan al operador vectorial en componentes cartesianas según

$$\hat{s}_x(i) = +\frac{1}{2} [\hat{s}_+(i) + \hat{s}_-(i)] \quad (2.64)$$

$$\hat{s}_y(i) = -\frac{i}{2} [\hat{s}_+(i) - \hat{s}_-(i)] \quad (2.65)$$

$$\hat{s}_z(i) = \hat{s}_z(i) \quad (2.66)$$

Interesa derivar reglas de selección para valores medios, así como funciones de respuesta lineales y cuadráticas, según si los operadores involucrados dependen o no del espín electrónico, siendo el estado de referencia el fundamental de Schrödinger de una molécula de capa cerrada de  $N$  electrones, en la aproximación RHF. En primer lugar,

$$\left( \sum_i^N \hat{\sigma}_i \right) \left| \Psi_0^{\text{Sch}} \right\rangle = 0 \quad (2.67)$$

donde  $\hat{\sigma}_i$  es el operador vectorial de las matrices de Pauli. La demostración es sencilla, y consiste en reescribir las componentes del operador espín total en término de los operadores de subida y bajada, siendo la función de onda de tipo singlete, es decir que  $\left| \Psi_0^{\text{Sch}} \right\rangle$  es autoestado de  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  con autovalores nulos.

Los operadores de espín total  $\hat{S}$  y de proyección de espín total  $\hat{S}_z$  se corresponden con tensores esféricos de rango 1, por lo cual conectan estados con  $S$  y  $M_S$  que difieren en 0 o en  $\pm 1$ , respectivamente. En el caso de estados moleculares excitados en la aproximación de RHF, los mismos

se construyen como combinaciones de estados singletes, tripletes, quintupletes, etc. Los elementos matriciales de operadores monoeléctricos que dependen del espín electrónico pueden escribirse en la forma<sup>95</sup>

$$\hat{O} = \sum_i^N \hat{\mathbf{A}}(i) \cdot \hat{\mathbf{s}}(i) \quad (2.68)$$

donde  $[\hat{\mathbf{A}}(i), \hat{\mathbf{s}}(i)] = 0$ . Reexpresando (2.68) con los operadores de subida y bajada,

$$\hat{O} = \sum_i^N \left[ \frac{1}{2} \hat{A}_+(i) \hat{s}_-(i) + \frac{1}{2} \hat{A}_-(i) \hat{s}_+(i) + \hat{A}_z(i) \hat{s}_z(i) \right] = \sum_i^N \sum_{m=-1}^{m=1} \hat{f}_m(i) \hat{s}_m(i)$$

donde  $\hat{f}_m(i)$  contiene operadores que no dependen del espín, y  $m = -1, 0, 1$ . Introduciendo la función densidad reducida y aplicando el teorema de Wigner-Eckart, se deduce que

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_{\kappa'}^{\text{Sch}} \left| \sum_i^N \hat{\mathbf{A}}(i) \cdot \hat{\mathbf{s}}(i) \right| \Psi_{\kappa}^{\text{Sch}} \right\rangle &= \left\langle \Psi_{\kappa'}^{\text{Sch}} \left| \sum_i^N \sum_{m=-1}^{m=1} \hat{f}_m(i) \hat{s}_m(i) \right| \Psi_{\kappa}^{\text{Sch}} \right\rangle \\ &\propto \sum_{m=-1}^1 \langle S_{\kappa'}, 1, M_{\kappa'}, m | S_{\kappa}, M_{\kappa} \rangle \langle S_{\kappa} | S^{(1)} | S_{\kappa'} \rangle \end{aligned}$$

Según las reglas de selección de los coeficientes de Clebsch-Gordan, los únicos términos no nulos serán aquellos que cumplan las condiciones

$$M_{\kappa} - M_{\kappa'} = m \quad ; \quad |S_{\kappa'} - 1| \leq S_{\kappa} \leq |S_{\kappa'} + 1| \quad (2.69)$$

Además, para  $S_{\kappa} = 0$  y  $S_{\kappa'} = 0$  el coeficiente  $\langle S_{\kappa'}, 1, 0, 0 | S_{\kappa}, 0 \rangle = 0$ , de modo que los elementos matriciales que involucran dos singletes son nulos.

A los operadores del tipo (2.68) se los llama operadores tripletes pues conectan estados singletes con estados tripletes, ya que sus elementos matriciales son cero a menos que  $|S - S'| \leq 1$ . Es así que, dados  $S$  y  $S'$ , se necesitan calcular explícitamente a lo sumo tres elementos matriciales, y los demás elementos no nulos pueden ser obtenidos a partir de ellos.<sup>117</sup> Aquellos operadores que no son del tipo (2.68) son denominados operadores singletes, pues conectan estados con iguales autovalores de  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ . Se denotará a los operadores singletes por  $\hat{S}$ , y a los tripletes por  $\hat{T}$ ; a los estados singletes  $|S\rangle$  y a los tripletes  $|T\rangle$ .

En el caso de las funciones de respuesta lineal (2.49), si  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  son operadores del tipo triplete (2.68) se puede aplicar las reglas de selección (2.69). Los elementos matriciales involucrados son del tipo

$$\textcircled{\text{A}} \rightarrow \left\langle \Psi_{\kappa'}^{\text{Sch}} \left| \sum_i \hat{f}_m(i) \hat{s}_m(i) \right| \Psi_{\kappa}^{\text{Sch}} \right\rangle \rightarrow \langle 0, 0 | \sum_i \hat{f}_m(i) \hat{s}_m(i) | S_{\kappa}, M_{\kappa} \rangle \quad (2.70)$$

y

$$\textcircled{\text{B}} \rightarrow \left\langle \Psi_{\kappa}^{\text{Sch}} \left| \sum_i \hat{f}_m(i) \hat{s}_m(i) \right| \Psi_{\kappa'}^{\text{Sch}} \right\rangle \rightarrow \langle S_{\kappa}, M_{\kappa} | \sum_i \hat{f}_m(i) \hat{s}_m(i) | 0, 0 \rangle \quad (2.71)$$

Las reglas de selección que se deducen para estos elementos matriciales se resumen en la Tabla 2.1, que indica las condiciones necesarias para que dichos elementos puedan ser no nulos.

Las respuestas lineales entre operadores monoeléctricos tripletes pueden expresarse como

$$\langle \langle \sum_i \hat{f}(i) \hat{\sigma}_p(i) ; \sum_j \hat{g}(j) \hat{\sigma}_q(j) \rangle \rangle \quad , \quad p, q = x, y, z \quad (2.72)$$

Tabla 2.1: Reglas de selección según (2.69) aplicada a los elementos matriciales de tipo  $\mathbb{A}$  y  $\mathbb{B}$  de las Ecs. (2.70) y (2.71).

	Elemento Matricial			
	$\mathbb{A}$		$\mathbb{B}$	
m	$M_\kappa$	$S_\kappa$	$M_\kappa$	$S_\kappa$
-1	-1	1	+1	1
0	0		0	
+1	+1		-1	

Aplicando las reglas de selección resumidas en la Tabla 2.1, considerando las expresiones (2.64), (2.65) y (2.66), y asumiendo que los operadores  $\hat{f}$  y  $\hat{g}$  de la Ec. (2.72) son hermíticos, el análisis de todas las combinaciones posibles en término de los operadores de subida y bajada conduce a la condición

$$\langle \langle \sum_i \hat{f}(i) \hat{\sigma}_p(i) ; \sum_j \hat{g}(j) \hat{\sigma}_q(j) \rangle \rangle = 0 \text{ si } p \neq q \quad (2.73)$$

De manera análoga es posible hallar que, para funciones de respuesta cuadrática (2.52), si  $\hat{A}(\mathbf{r})$  es un operador singlete,

$$\langle \langle \hat{A}(\mathbf{r}) ; \sum_i \hat{f}(i) \hat{\sigma}_p(i) ; \sum_j \hat{g}(j) \hat{\sigma}_q(j) \rangle \rangle = 0 \text{ si } p \neq q \quad (2.74)$$

Así, considerando que el estado de referencia es un estado singlete,

- El valor medio de un operador triplete para un estado singlete es nulo,

$$\langle S | \hat{T} | S \rangle = 0 \quad (2.75)$$

- Para funciones de respuesta lineal, los operadores involucrados deben tener la misma paridad de espín,

$$\hat{A} \equiv \hat{T} \vee \hat{B} \equiv \hat{T} \Rightarrow \langle \langle \hat{A} ; \hat{B} \rangle \rangle = 0 \quad (2.76)$$

- Para funciones de respuesta lineal, si los operadores involucrados son tripletes que se escriben en término de sólo una de las matrices de Pauli, la función de respuesta puede ser no nula sólo si dichas matrices corresponden a igual componente cartesiana (2.73),

$$\langle \langle \sum_i \hat{f}(i) \hat{\sigma}_p(i) ; \sum_j \hat{g}(j) \hat{\sigma}_q(j) \rangle \rangle = 0 \text{ si } p \neq q$$

- Para funciones de respuesta cuadrática, de la forma (2.52), si  $\hat{A}$  es un operador singlete, la función de respuesta puede ser no nula solamente si los operadores  $\hat{B}$  y  $\hat{C}$  tienen la misma paridad de espín,

$$\text{Si } \hat{A} \equiv \hat{S} \wedge \left[ \left( \hat{B} \equiv \hat{S}, \hat{C} \equiv \hat{T} \right) \vee \left( \hat{B} \equiv \hat{T}, \hat{C} \equiv \hat{S} \right) \right] \Rightarrow \langle \langle \hat{A} ; \hat{B} ; \hat{C} \rangle \rangle = 0 \quad (2.77)$$

- Para funciones de respuesta cuadrática, de la forma (2.52), si el operador  $\hat{A}$  es singlete y los operadores  $\hat{B}$  y  $\hat{C}$  son tripletes que se escriben en término de sólo una de las matrices de Pauli, según (2.74) la función de respuesta puede ser no nula sólo si dichas matrices corresponden a igual componente cartesiana,

$$\langle \langle \hat{A} ; \sum_i \hat{f}(i) \hat{\sigma}_p(i) ; \sum_j \hat{g}(j) \hat{\sigma}_q(j) \rangle \rangle \text{ si } p \neq q$$

- Para funciones de respuesta cuadrática, de la forma (2.52), si uno de los operadores involucrados es el operador spin-Zeeman,

$$\langle \langle \hat{A} ; \hat{H}^{SZ} ; \hat{C}^{w_2} \rangle \rangle_{w_2=0} = 0 \quad \text{si} \quad \begin{cases} \hat{A} \text{ singlete} \wedge \hat{C} \text{ triplete} \\ \hat{C} \text{ triplete} \wedge \hat{A} \text{ singlete} \end{cases} \quad (2.78)$$

Reglas de selección para operadores específicos que aparecen como correcciones relativistas al apantallamiento magnético nuclear pueden encontrarse en la Ref. 116.

# Parte III

## Desarrollo

# Respuesta Lineal con Eliminación de las Componentes Pequeñas

La inclusión de los efectos relativistas en sistemas moleculares es fundamental al trabajar con sistemas que contienen átomos pesados, más aún en el caso de propiedades que dependen de la densidad electrónica en regiones cercanas a los núcleos, como el apantallamiento magnético nuclear y el gradiente de campo eléctrico. El primer esquema relativista para calcular alguno de los parámetros de la RMN en sistemas moleculares fue presentado en 1993 por G. Aucar y Oddershede, desarrollado para calcular propiedades moleculares magnéticas en el marco de la teoría de respuestas, empleando el formalismo de propagadores de polarización relativistas como una extensión natural de su expresión no relativista.<sup>118</sup> Se desarrolló además una gran diversidad de formalismos, en esquemas de cuatro, dos o una componente<sup>44,78,103,118-120</sup>.

## 3.1. Modelo LRESC

Los esquemas perturbativos que permiten el cálculo de efectos relativistas en propiedades moleculares empleando el espectro de Schrödinger son atractivos debido a su posible implementación en códigos computacionales estándar no relativistas. El esquema de respuesta lineal con eliminación de las componentes pequeñas (LRESC) fue presentado por primera vez en 2003<sup>121</sup> para el estudio de los efectos relativistas en el apantallamiento magnético nuclear. Para ello, se expande la expresión en cuatro componentes en series de  $1/c$ , aplicando la teoría de RSPT a las expresiones relativistas. De esta manera, se obtuvieron las expresiones formales que describen los efectos relativistas hasta el orden  $1/c^4$ .

En el régimen relativista, las propiedades magnéticas moleculares que son bilineales en el potencial magnético  $V$  pueden describirse como correcciones de segundo orden a la energía del estado molecular fundamental. Se considera primeramente al hamiltoniano de Breit como el del sistema no perturbado

$$\hat{H}^B = \hat{h}^D + \hat{V}^C + \hat{V}^B \quad (3.1)$$

donde  $\hat{h}^D$  es el hamiltoniano de Dirac de un cuerpo para una partícula en el campo de los núcleos (dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer) en tanto que  $\hat{V}^C$  y  $\hat{V}^B$  representan los operadores de interacción de dos cuerpos de Coulomb y Breit en el espacio de Dirac-Fock. Si se introduce un



conjunto completo de autoestados del Hamiltoniano de Breit y se substraen el término de polarización del vacío<sup>122</sup>, las correcciones de segundo orden a la energía pueden expresarse como

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{4c} | \hat{V} | \Psi_n^{4c} \rangle \langle \Psi_n^{4c} | \hat{V} | \Psi_0^{4c} \rangle}{E_0 - E_n} - \sum_{n \neq \text{vac}} \frac{\langle \text{vac} | \hat{V} | \Psi_n^{4c} \rangle \langle \Psi_n^{4c} | \hat{V} | \text{vac} \rangle}{E_{\text{vac}} - E_n} \quad (3.2)$$

donde  $|\Psi_n^{4c}\rangle$  son todos los estados en el espacio de Dirac-Fock que pueden estar conectados a  $|\Psi_0^{4c}\rangle$  o  $|\text{vac}\rangle$  por el operador magnético  $\hat{V}$ . El espectro de estados  $\{|\Psi_0^{4c}\rangle, |\Psi_n^{4c}\rangle\}$  tiene una carga electrónica fija  $Q = -eN$ , siendo  $N$  el número de electrones del sistema. El número de partículas no es fijo, ya que tanto  $\hat{V}$  como  $\hat{H}^B$  contienen operadores de creación y aniquilación de pares de partículas. El estado  $|\text{vac}\rangle$  representa el estado vacío en la representación de la electrodinámica cuántica (QED).<sup>93</sup>

Las sumas en (3.2) pueden separarse según el comportamiento de  $(E_0 - E_n)^{-1}$ . Para ello, se expresa que

$$E^{(2)} = E_a + E_b \quad (3.3)$$

donde  $E_a$  contiene aquellos términos tales que  $(E_0 - E_n)^{-1}$  es no nulo en el límite NR, en el cual los respectivos estados  $|\Psi_n^{4c,a}\rangle$  corresponden a los estados del espectro molecular de Schrödinger, y  $E_b$  contiene en cambio aquellos términos tales que  $(E_0 - E_n)^{-1} = 0$  en el límite NR; es decir, contienen la creación de al menos un par virtual electrón-positrón sobre  $|\Psi_0^{4c}\rangle$ . Por otra parte, la contribución del vacío se incluye en  $E_b$ . La expansión de  $E_a$  a orden  $1/c^2$  conduce a las contribuciones no relativistas paramagnéticas, mientras la expansión de  $E_b$  al mismo orden conduce a las contribuciones diamagnéticas no relativistas. Las correcciones relativistas de orden más bajo se obtienen del desarrollo de (3.3) a orden  $1/c^4$ .<sup>121</sup>

En la última década, se aplicó el formalismo LRESC para la descripción de efectos relativistas en el tensor de apantallamiento magnético, el tensor de espín-rotación nuclear, el tensor g rotacional y el tensor de susceptibilidad magnética.<sup>58</sup> Más recientemente, se lo aplicó a la descripción del gradiente de campo eléctrico.<sup>59–62</sup>

### 3.1.1. Estados moleculares de Pauli

La aproximación no pair al hamiltoniano de Breit se obtiene considerando todas las configuraciones posibles  $|K^4\rangle = |\phi_{K_1}^4 \dots \phi_{K_N}^4\rangle$  de  $N$  espinores de cuatro componentes de energía positiva  $|\phi_i^4\rangle$  que son soluciones al Hamiltoniano de Dirac de un cuerpo  $h_1^D$ ,

$$\hat{h}_1^D = c\hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + mc^2\hat{\beta} + \hat{V} \quad (3.4)$$

$$\hat{h}_1^D |\phi_i^{4c}\rangle = (mc^2 + \epsilon_i) |\phi_i^{4c}\rangle \quad (3.5)$$

donde

$$\hat{V} = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (3.6)$$

y  $\epsilon_i$  no incluye la energía de masa en reposo, de modo que corresponde al valor observable.

La ecuación diferencial para la componente grande del espectro de energías positivas  $|\phi_i^L\rangle$  que surge del hamiltoniano de Dirac puede ser transformada en un problema de autovalores con métrica unitaria para un espinor *normalizado*.<sup>93</sup> A partir de la Ecuación de Dirac en dos componentes,<sup>94</sup>

$$(\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}) |\phi_i^L\rangle + \frac{1}{2m} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \left[ \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right]^{-1} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) |\phi_i^L\rangle = 0 \quad (3.7)$$

se puede realizar la aproximación

$$\left[ \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right]^{-1} \approx \hat{\mathbb{I}} + \frac{(\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}})}{2mc^2} + \frac{(\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}})^2}{4m^2c^4} \quad (3.8)$$

obteniendo

$$(\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}) |\phi_i^L\rangle + \frac{1}{2m} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) \left[ \hat{\mathbb{I}} + \frac{(\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}})}{2mc^2} + \frac{(\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}})^2}{4m^2c^4} \right] (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) |\phi_i^L\rangle = 0 \quad (3.9)$$

$$(\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}) |\phi_i^L\rangle + \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{(\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) (\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}) (\hat{\sigma} \cdot \hat{p})}{4m^2c^2} + \frac{(\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) (\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}})^2 (\hat{\sigma} \cdot \hat{p})}{8m^3c^4} \right] |\phi_i^L\rangle = 0 \quad (3.10)$$

con lo cual

$$(\hat{H}^{ESC} - E\hat{\mathbb{I}}) |\phi_i^L\rangle = 0 \quad (3.11)$$

En la ecuación de autovalores (3.11)  $\langle \phi_i^L | \phi_i^L \rangle \neq 1$  por lo cual se introduce una función de onda a normalizar,

$$|\tilde{\phi}_i\rangle = \hat{O} |\phi_i^L\rangle \quad (3.12)$$

$$1 = \int d\tau (\tilde{\phi}_i)^\dagger \tilde{\phi}_i = \int d\tau (\phi_i^L)^\dagger \hat{O}^\dagger \hat{O} \phi_i^L = \int d\tau \left[ (\phi_i^L)^\dagger \phi_i^L + (\phi_i^S)^\dagger \phi_i^S \right] \quad (3.13)$$

Utilizando la relación (exacta) entre  $\phi^S$  y  $\phi_i^L$ ,

$$\phi^S = \frac{1}{2mc} \left[ \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right]^{-1} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) \phi_i^L \quad (3.14)$$

en (3.13), se obtiene que

$$\hat{O}^\dagger \hat{O} = \hat{\mathbb{I}} + \frac{1}{4m^2c^2} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) \left[ \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right]^{-2} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) \quad (3.15)$$

La solución más sencilla para  $\hat{O}$  consiste en requerir que el mismo sea un operador hermítico ( $\hat{O}^\dagger = \hat{O}$ ). En tal caso,

$$\hat{O} = \left[ \hat{\mathbb{I}} + \frac{1}{4m^2c^2} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right)^{-2} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) \right]^{1/2} \quad (3.16)$$

y

$$\hat{O}^{-1} = \left[ \hat{\mathbb{I}} + \frac{1}{4m^2c^2} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) \left( 1 - \frac{V - E\hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right)^{-2} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) \right]^{-1/2} \quad (3.17)$$

Para hallar una expresión aproximada del operador, se aproxima en primer lugar la expresión

$$\begin{aligned} \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right)^{-2} &= (\hat{\mathbb{I}} - \hat{x})^{-2} \quad ; \quad \hat{x} = \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \\ &\approx \hat{\mathbb{I}} + 2\hat{x} + 3\hat{x}^2 \\ &= \hat{\mathbb{I}} + \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{mc^2} + \frac{3(\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}})^2}{4m^2c^4} \end{aligned} \quad (3.18)$$

y luego, introduciendo la aproximación (3.18) en (3.16) y (3.17),

$$\begin{aligned}\hat{O} &\approx \left\{ \hat{\mathbb{I}} + \frac{1}{4m^2c^2} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \left[ \hat{\mathbb{I}} + \frac{\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}}{mc^2} + \frac{3}{4m^2c^4} (\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}})^2 \right] (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \right\}^{1/2} \\ &\approx \hat{\mathbb{I}} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} + \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) (\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}})}{8m^3c^4} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{128m^4c^4} \\ \hat{O}^{-1} &\approx \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} - \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) (\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}})}{8m^3c^4} + \frac{3\hat{\mathbf{p}}^4}{128m^4c^4}\end{aligned}\quad (3.19)$$

A partir de las expresiones (3.12) y (3.19) se obtiene que, a orden  $1/c^4$ ,

$$|\phi_i^L\rangle = \hat{O}^{-1} |\tilde{\phi}_i\rangle = \left[ \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} - \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) (\hat{V} - E\hat{\mathbb{I}}) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}})}{8m^3c^4} + \frac{3\hat{\mathbf{p}}^4}{128m^4c^4} \right] |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.20)$$

donde, distinguiendo los órdenes en el operador asociado a la normalización, es posible escribir la Ec. (3.19) como

$$|\phi_i^L\rangle = \hat{N} |\tilde{\phi}_i\rangle = [\hat{N}^{(0)} + \hat{N}^{(2)} + \hat{N}^{(4)}] |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.21)$$

Hallada la función de onda normalizada  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ , interesa encontrar el hamiltoniano asociado. El procedimiento usual consiste en aplicar la identidad  $\hat{\mathbb{I}} = \hat{O}^{-1}\hat{O}$  entre la función de onda y el hamiltoniano en (3.11), y premultiplicar por  $\hat{O}$ ,

$$\hat{O}\hat{H}^{ESC}\hat{O}^{-1}\hat{O}|\phi_i^L\rangle = E\hat{O}|\phi_i^L\rangle = E|\tilde{\phi}_i\rangle$$

lo cual, aplicando además la relación de Dirac (A.5) y conservando los términos de orden  $1/c^2$ , no conduce a una ecuación de autovalores. Sin embargo, es posible partir de (3.10) y (3.11), de modo que

$$\hat{O}^{-1}\hat{H}^{ESC}\hat{O}^{-1}|\tilde{\phi}_i\rangle = E\hat{O}^{-2}|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.22)$$

e, introduciendo la aproximación para  $\hat{O}^{-1}$  (3.19) en (3.22), y aproximando siempre a orden  $1/c^2$ , se obtiene que (A.6)

$$\left[ \hat{V} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{V}\hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}^2\hat{V}}{8m^2c^2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hat{V}\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} + \frac{\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\nabla\hat{V}) \times \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} - \frac{i\hbar(\nabla\hat{V}) \cdot \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} \right] |\tilde{\phi}_i\rangle = E|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.23)$$

Teniendo en cuenta que

$$\hat{V}\hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}^2\hat{V} = -\hbar^2 [2(\nabla\hat{V})\nabla + (\nabla^2\hat{V}) + 2\hat{V}\nabla^2] \quad (3.24)$$

se obtiene

$$(\hat{h}^{Sch} + \hat{D}_1) |\tilde{\phi}_i\rangle = \hat{H}^P |\tilde{\phi}_i\rangle = E|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.25)$$

siendo  $\hat{h}^{Sch}$  es el hamiltoniano monoelectrónico de Schrödinger y  $\hat{H}^P$  el denominado Hamiltoniano de Pauli, con

$$\hat{D}_1 = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2(\nabla^2\hat{V})}{8m^2c^2} + \frac{\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\nabla\hat{V} \times \hat{\mathbf{p}})}{4m^2c^2} = \hat{H}^{Mv} + \hat{H}^{Dw(1)} + \hat{H}^{SO(1)} \quad (3.26)$$

Partiendo del Hamiltoniano de Breit Pauli, y reteniendo nuevamente los términos de hasta orden  $1/c^2$ , al hamiltoniano de Pauli se debe adicionar el operador<sup>56</sup>

$$\hat{D}_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i \neq j} \left[ -\frac{1}{4} \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ij}^2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}_j + \hat{\mathbf{r}}_{ij} (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) \hat{\mathbf{p}}_i}{r_{ij}^3} - \pi \delta(\hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \frac{(\frac{\hat{\sigma}_i}{2} + \hat{\sigma}_j) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i}{r_{ij}^3} \right. \\ \left. - \frac{\pi}{3} (\hat{\sigma}_i \cdot \hat{\sigma}_j) \delta(\hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \frac{1}{8} \frac{r_{ij}^2 (\hat{\sigma}_i \cdot \hat{\sigma}_j) - 3 (\hat{\sigma}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) (\hat{\sigma}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

donde  $i, j$  denotan un electrón en particular. Además,  $\hat{D}_1$  y  $\hat{D}_2$  son operadores de uno y dos cuerpos, respectivamente.

Habiendo hallado la función de onda monoeléctronica normalizada  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  y su correspondiente ecuación de autovalores, es posible aproximar el estado fundamental de la función de onda N-electrónica  $|\Psi_0^{Pauli}\rangle$  formada por los orbitales moleculares monoeléctronicos  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  aplicando la teoría RSPT. Siendo  $|\Psi_0^{Sch}\rangle$  y  $|\Psi_m^{Sch}\rangle$  el estado fundamental y los estados excitados moleculares de Schrödinger del sistema N-electrónico respectivamente, formados por los estados moleculares monoeléctronicos que son solución de  $\hat{h}^{Sch}$ , y tomando a  $\hat{D}_1$  (3.26) como la parte perturbativa del hamiltoniano, según (2.62) el valor medio de un operador  $\hat{O}$  puede escribirse como

$$\langle \Psi_0^{Pauli} | \hat{O} | \Psi_0^{Pauli} \rangle = \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{O} | \Psi_0^{Sch} \rangle + \langle \langle \hat{O} ; \hat{D}_1 \rangle \rangle + 1/2 \langle \langle \hat{O} ; \hat{D}_1 ; \hat{D}_1 \rangle \rangle \quad (3.27)$$

La componente grande sería exacta a orden  $1/c^4$  si se obtuvieran los términos de orden  $1/c^4$  en el Hamiltoniano  $\hat{H}^{ESC}$  de (3.22), y se retuvieran además los términos del mismo orden en  $\hat{N}$  (3.21). En la aplicación del formalismo LRESC a la descripción de la contribución no-pair al EFG en la Sección 3.2.1, como se aproxima  $\hat{H}^{ESC}$  a orden  $1/c^2$ , será exacta a orden  $1/c^2$ , con correcciones de orden  $1/c^4$ .

### 3.1.2. Verificación a través del método de ajuste de cuadrados mínimos

En la descripción de propiedades en sistemas que contienen átomos pesados, dentro del formalismo LRESC es de interés conocer el valor de las correcciones que provienen de mecanismos electrónicos de distintos órdenes en el parámetro de expansión. Según el esquema LRESC, al describir propiedades como el EFG o el apantallamiento magnético nuclear, las mismas se pueden describir por una serie de potencias de distintos órdenes en  $1/c^2$ . De manera general, para una propiedad P, se tiene que

$$P = a_0 + a_1/c^2 + a_2/c^4 + a_3/c^6 + a_4/c^8 + \mathcal{O}(1/c^{10}) \quad (3.28)$$

donde  $a_0$  representa el valor no relativista de la propiedad, y los demás coeficientes dependerán de la contribución de los mecanismos electrónicos de distinto orden. Siguiendo la propuesta presentada por I. A. Aucar et al.<sup>123</sup> para estudiar los efectos relativistas dentro del formalismo LRESC en el tensor g rotacional, se propone variar artificialmente la velocidad de la luz en cálculos de cuatro componentes y, mediante un ajuste por cuadrados mínimos<sup>124</sup> de la curva resultante según la Ec. (3.28), obtener valores de referencia para las correcciones LRESC de distinto orden en  $1/c^2$ . Definiendo  $\alpha = c_0/c$ , donde  $c_0$  corresponde a la velocidad de la luz en el vacío y se mantiene constante en los cálculos, mientras el valor de  $c$  se varía artificialmente,

$$P = a_0 + a_1\alpha^2 + a_2\alpha^4 + a_3\alpha^6 + a_4\alpha^8 + \mathcal{O}(1/c^{10}) \quad (3.29)$$

donde  $\alpha = 0$  corresponde al límite [NR](#) y  $\alpha = 1$  al regimen relativista. Esta metodología no permite obtener la expresión formal de los mecanismos electrónicos que dan origen a los efectos relativistas según el esquema [LRESC](#), pero sí la magnitud de tales efectos. La desventaja de esta estimación es que se requiere una cantidad considerable de cálculos de cuatro componentes, por cada sistema en estudio, para obtener resultados confiables. Por otra parte, para distinguir las contribuciones que provienen de términos escalares ([SR](#)) de aquellas dependientes del espín electrónico ([SD](#)) a la propiedad en estudio  $P$ , es posible obtener la contribución de tipo [SR](#) a nivel relativista empleando el hamiltoniano de cuatro componentes independiente del espín electrónico<sup>125</sup> de modo que,

$$P^{\text{SR}} = a_0^{\text{SR}} + a_1^{\text{SR}}\alpha^2 + a_2^{\text{SR}}\alpha^4 + a_3^{\text{SR}}\alpha^6 + a_4^{\text{SR}}\alpha^8 + \mathcal{O}^{\text{SR}}(1/c^{10}) \quad (3.30)$$

y la magnitud de los mecanismos de tipo [SD](#) se puede obtener como  $P^{\text{SD}} = P - P^{\text{SR}}$ .

Al emplear esta metodología es necesario tener en cuenta ciertas consideraciones.<sup>126</sup> Los resultados obtenidos a partir de una regresión polinomial por ajuste de cuadrados mínimos no son equivalentes a aquellos que se obtienen a partir de una Serie de Taylor, salvo que ambos se conozcan de manera exacta. En la regresión, cada punto de la serie se trata con igual ponderación (salvo que se indique lo contrario).

### 3.2. Descripción del EFG con el formalismo LRESC

Para describir los efectos relativistas del EFG con el formalismo LRESC, se procede en dos pasos. Primero se desacopla el hamiltoniano molecular relativista del sistema en término de los múltiples espacios de número fijo de partículas y se tratan las contribuciones de pares virtuales como perturbaciones. Luego, se desarrollan los estados de cuatro componentes en series de potencia de  $1/c^2$ , siendo  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. En el régimen relativista, el valor esperado de la componente principal electrónica del EFG en la posición de un núcleo  $K$  se obtiene según

$$\langle \Psi_0^{4c} | \hat{q}_{zz}(\hat{\mathbf{R}}_K) | \Psi_0^{4c} \rangle \quad (3.31)$$

donde  $|\Psi_0^{4c}\rangle$  es el estado fundamental del hamiltoniano de Breit molecular del sistema  $\hat{H}^B$ . A priori, dicho hamiltoniano no conserva el número total de partículas, pero sí conserva la carga electrónica total  $Q = -eN$ , para un sistema N-electrónico. Se expande entonces el hamiltoniano  $\hat{H}^B$  en término de los múltiples subespacios de número fijo de partículas,<sup>59</sup>

$$\hat{H}^B = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(\pm)} \equiv \begin{pmatrix} \hat{H}_N^{(0)} & \hat{H}_{N,N\pm 2} & \dots \\ \dots & \hat{H}_{N\pm 2}^{(0)} & \hat{H}_{N\pm 2,N\pm 4} \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

donde  $\hat{H}^{(0)}$  contiene aquellos términos en  $\hat{H}^B$  que no conectan espacios con diferentes números de partículas en el espacio de Dirac-Fock. Resolver  $\hat{H}^{(0)}$  en el subespacio de  $N$  partículas del espacio de Dirac-Fock representa la llamada *aproximación no pair* de los estados relativistas. La parte de un sólo cuerpo  $\hat{h}_1^D$  está completamente contenida en  $\hat{H}^{(0)}$ , mientras  $\hat{H}^{(\pm)}$  contiene los operadores de dos cuerpos de las interacciones de Coulomb y Breit que crean o destruyen uno o dos pares de partículas, conectando estados de  $N$  partículas con subespacios de  $N\pm 2$  y  $N\pm 4$  partículas. El formalismo LRESC considera la influencia de  $\hat{H}^{(\pm)}$  por teoría de perturbaciones con  $1/c$  como parámetro de expansión. Así, el conjunto de estados moleculares  $\{|\Psi_0^{4c}\rangle, |\Psi_n^{4c}\rangle\}$  de  $\hat{H}^B$  se expande en término del espacio completo de estados que son soluciones del hamiltoniano de Dirac de un cuerpo  $\hat{h}_1^D$  para una partícula en el campo de Coulomb nuclear. Consistente con el enfoque de la QED, este procedimiento define un conjunto de espinores electrónicos y positrónicos que se necesitan para expandir el espacio de Dirac-Fock. En término de estos estados de una partícula, el conjunto molecular  $\{|\Psi_0^{4c}\rangle, |\Psi_n^{4c}\rangle\}$  no contiene un número fijo de partículas debido a la presencia de operadores de creación y aniquilación de pares virtuales en los operadores de Coulomb y Breit. El estado  $|\Psi_0^{4c}\rangle$  es esencialmente un estado de  $N$  partículas más pequeñas contribuciones provenientes de la creación y aniquilación de pares virtuales. Entonces, el estado fundamental relativista puede aproximarse como

$$\begin{aligned} |\Psi_0^{4c}\rangle &\approx |\Psi_{0,N}^{4c}\rangle + \sum_{n,m'} \frac{|\Psi_{n,m'}^{4c}\rangle \langle \Psi_{n,m'}^{4c} | \hat{H}^{(\pm)} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle}{E_{0,N} - E_{n,m'}} \\ &= |\Psi_{0,N}^{4c}\rangle + \sum_{n,m} \frac{|\Psi_{n,m}^{4c}\rangle \langle \Psi_{n,m}^{4c} | \hat{H}^{+} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle}{E_{0,N} - E_{n,m}} \end{aligned} \quad (3.33)$$

donde  $|\Psi_{n,m}^{4c}\rangle$  son estados relativistas del espacio de Dirac-Fock con  $m = N+k$  ( $k = 2, 4$ ) partículas, que pertenecen al conjunto completo de autoestados de  $\hat{H}^B$ . Los estados  $|\Psi_{n,m}^{4c}\rangle$  se construyen a partir de los  $n$  excitados  $|\Psi_{n,N}^{4c}\rangle$  que son autoestados de  $\hat{H}^{(0)}$ , al crear sobre ellos uno o dos pares de

partículas. Cabe destacar que la energía total del estado fundamental  $|\Psi_0^{4c}\rangle$  permanece invariante debido a que  $H^\pm$  conecta estados con diferente número de partículas. De igual manera,

$$\langle \Psi_0^{4c} | \approx \langle \Psi_{0,N}^{4c} | + \sum_{n,m} \frac{\langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{H}^- | \Psi_{n,m}^{4c} \rangle \langle \Psi_{n,m}^{4c} |}{E_{0,N} - E_{n,m}} \quad (3.34)$$

La suma de la ecuación (3.33) actúa como un proyector en los múltiples subespacios de correspondientes números de partículas, de modo que es posible definir el operador de proyección  $\hat{P}_m$  en el subespacio de  $m$  partículas del espacio de Dirac-Fock  $\hat{P}_m = \sum_n |\Psi_{n,m}^{4c}\rangle \langle \Psi_{n,m}^{4c}|$ . Conservando en  $\hat{H}^{(\pm)}$  la parte que crea o destruye sólo uno o dos pares de partículas, y el término principal en los polos,

$$\begin{aligned} (E_{0,N} - E_{n,N+2}) &\approx -2mc^2 = E_{0,N} - E_{0,N+2} \\ (E_{0,N} - E_{n,N+4}) &\approx -4mc^2 = E_{0,N} - E_{0,N+4} \end{aligned}$$

las ecuaciones (3.33) y (3.34) pueden aproximarse según

$$|\Psi_0^{4c}\rangle \approx |\Psi_{0,N}^{4c}\rangle - \frac{1}{2mc^2} \left( \hat{P}_{N+2} \hat{H}^+ + \frac{\hat{P}_{N+4} \hat{H}^+}{2} \right) |\Psi_{0,N}^{4c}\rangle \quad (3.35)$$

$$\langle \Psi_0^{4c} | \approx \langle \Psi_{0,N}^{4c} | - \frac{1}{2mc^2} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \left( \hat{H}^- \hat{P}_{N+2} + \frac{\hat{H}^- \hat{P}_{N+4}}{2} \right) \quad (3.36)$$

Sustituyendo en la ecuación (3.31) las expresiones (3.35) y (3.36), obtenemos la contribución no pair al EFG así como las contribuciones pair, en las cuales conservamos los términos hasta el orden  $1/c^4$ ,

$$\langle \Psi_0^{4c} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{4c} \rangle^{\text{no-pair}} = \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{q}_{zz} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0^{4c} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{4c} \rangle^{\text{pair}} &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \left( \hat{H}^- \hat{P}_{N+2} \hat{q}_{zz} + \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+2} \hat{H}^+ \right) | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \\ &+ \frac{1}{4m^2 c^4} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{H}^- \hat{P}_{N+2} \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+2} \hat{H}^+ | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \\ &+ \frac{1}{4mc^2} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \left( \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+4} \hat{H}^+ + \hat{H}^- \hat{P}_{N+4} \hat{q}_{zz} \right) | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \\ &+ \frac{1}{8m^2 c^4} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \left[ \hat{H}^- \hat{P}_{N+2} \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+4} + \hat{P}_{N+4} \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+2} \hat{H}^+ \right] | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \\ &+ \frac{1}{16m^2 c^4} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{H}^- \hat{P}_{N+4} \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+4} \hat{H}^+ | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

Dado que  $\hat{H}^\pm$  conecta estados de  $N$  partículas con estados de  $N \pm 2$  y  $N \pm 4$  partículas, mientras el proyector  $\hat{P}_K$  proyecta cualquier estado sobre el subespacio de  $K$  partículas, y expresando el operador de un cuerpo  $\hat{q}_{zz}$  en segunda cuantización,

$$\langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+4} \hat{H}^+ | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle = 0$$

$$\hat{P}_{N+4} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle = 0$$

con lo cual<sup>59</sup>

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{q}_{zz} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle^{\text{pair}} &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \left( \hat{H}^- \hat{P}_{N+2} \hat{q}_{zz} + \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+2} \hat{H}^+ \right) | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \\ &+ \frac{1}{4m^2 c^4} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{H}^- \hat{P}_{N+2} \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+2} \hat{H}^+ | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \\ &+ \frac{1}{16m^2 c^4} \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{H}^- \hat{P}_{N+4} \hat{q}_{zz} \hat{P}_{N+4} \hat{H}^+ | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \end{aligned} \quad (3.39)$$

### 3.2.1. Aproximación sin contribución de pares virtuales

La contribución no pair al EFG es la expresada en la ecuación (3.37). En esta sección nos ocuparemos de desarrollar dicha expresión, hallando la relación entre los estados moleculares relativistas de cuatro componentes  $\{|\Psi_{0,N}^{4c}\rangle, |\Psi_{n,N}^{4c}\rangle\}$ , que son autoestados de  $\hat{H}^{(0)}$ , y el espectro de estados moleculares de Schrödinger  $\{|\Psi_0^{\text{Sch}}\rangle, |\Psi_n^{\text{Sch}}\rangle\}$ .

Interesa aproximar la contribución sin creación/destrucción de pares virtuales al EFG, a partir de la Ec. (3.37). Para ello se recurre al desarrollo presentado en la sección (3.1.1). Considerando que el operador  $\hat{q}_{zz}$  de cuatro componentes es diagonal, es posible describir de manera separada las contribuciones provenientes de las componentes grande y pequeña de la función de onda de cuatro componentes,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0^{4c} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{4c} \rangle^{\text{no-pair}} &= \langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{q}_{zz} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \approx \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i^4 | \hat{q}_{zz} | \phi_i^4 \rangle \\ &= \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i^L | \hat{q}_{zz} | \phi_i^L \rangle + \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i^S | \hat{q}_{zz} | \phi_i^S \rangle \end{aligned} \quad (3.40)$$

donde los orbitales moleculares ocupados de cuatro componentes  $|\Psi_{0,N}^{4c}\rangle$  se describen de manera aproximada a través de metodologías de campos autoconsistentes HF o post-HF, que dan lugar a los orbitales denotados por  $|\phi_i^4\rangle$ .

Las contribuciones de las componentes grande y pequeña pueden escribirse en función de los orbitales normalizados

$$\sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i^L | \hat{q}_{zz} | \phi_i^L \rangle = \sum_i^{\text{occ}} \langle \tilde{\phi}_i | \hat{N} \hat{q}_{zz} \hat{N} | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (3.41)$$

y reteniendo en la contribución de las componentes pequeñas los términos que explícitamente son de hasta orden  $1/c^4$  luego de aplicar el balance cinético,

$$\begin{aligned} \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i^S | \hat{q}_{zz} | \phi_i^S \rangle &\stackrel{(3.14)}{=} \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i^L | \frac{\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2mc} \left[ \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right]^{-1} \hat{q}_{zz} \left[ \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right]^{-1} \frac{\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2mc} | \phi_i^L \rangle \\ &\approx \frac{1}{4m^2 c^2} \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i^L | \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \left[ \hat{\mathbb{I}} + \frac{\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right] \hat{q}_{zz} \left[ \hat{\mathbb{I}} + \frac{\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right] \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \phi_i^L \rangle \\ &= \frac{1}{4m^2 c^2} \sum_i^{\text{occ}} \langle \tilde{\phi}_i | \hat{N} \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \left[ \hat{\mathbb{I}} + \frac{\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right] \hat{q}_{zz} \left[ 1 + \frac{\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}}{2mc^2} \right] \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \hat{N} | \tilde{\phi}_i \rangle \\ &= \frac{1}{4m^2 c^2} \sum_i^{\text{occ}} \langle \tilde{\phi}_i | \hat{N} \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \left[ \hat{q}_{zz} + \frac{\{\hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}})\}}{2mc^2} \right] \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \hat{N} | \tilde{\phi}_i \rangle \end{aligned} \quad (3.42)$$

Considerando la expansión del operador asociado a la normalización según la Ec. (3.21), podemos agrupar las contribuciones según el orden en  $c^{-2}$ , denominándolos A, B y C, siguiendo la notación de la Ref. 59, de modo que

$$\langle \Psi_{0,N}^{4c} | q_{zz} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \approx \langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(A)} + \langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(B)} + \langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(C)} \quad (3.43)$$

con

$$\langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(A)} = \sum_i^{\text{occ}} \langle \tilde{\phi}_i | \hat{N}^{(0)} \hat{q}_{zz} \hat{N}^{(0)} | \tilde{\phi}_i \rangle = \sum_i^{\text{occ}} \langle \tilde{\phi}_i | \hat{q}_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle = \langle \Psi_0^{\text{Pauli}} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{\text{Pauli}} \rangle$$



$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\phi}_i | \hat{q}_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(B)} &= \sum_i^{occ} \langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{N}^{(2)}, \hat{q}_{zz} \} | \tilde{\phi}_i \rangle + \frac{1}{4m^2c^2} \sum_i^{occ} \langle \tilde{\phi}_i | \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \hat{q}_{zz} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} | \tilde{\phi}_i \rangle \\
 &\stackrel{(3.20)}{=} - \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{p}^2, \hat{q}_{zz} \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^2c^2} + \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \hat{q}_{zz} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} | \tilde{\phi}_i \rangle}{4m^2c^2} \\
 &\stackrel{(A.3)}{=} - \frac{\langle \Psi_0^{Pauli} | \sum_i \{ \hat{p}^2, \hat{q}_{zz} \} | \Psi_0^{Pauli} \rangle}{8m^2c^2} + \frac{\langle \Psi_0^{Pauli} | \sum_i \hat{p} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{p} | \Psi_0^{Pauli} \rangle}{4m^2c^2} \\
 &\quad + \frac{\langle \Psi_0^{Pauli} | \hbar \sum_i \hat{\sigma} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{p} | \Psi_0^{Pauli} \rangle}{4m^2c^2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(C)} &= \sum_i^{occ} \langle \tilde{\phi}_i | \hat{N}^{(2)} q_{zz} \hat{N}^{(2)} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{\sigma} \cdot \hat{p} q_{zz} \hat{\sigma} \cdot \hat{p}, \hat{N}^{(2)} \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{4m^2c^2} \\
 &\quad + \sum_i^{occ} \langle \tilde{\phi}_i | \{ q_{zz}, \hat{N}^{(4)} \} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \{ q_{zz}, (V - E_i) \} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3c^4}
 \end{aligned}$$

Las contribuciones  $\langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(A)}$ ,  $\langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(B)}$  y  $\langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(C)}$  quedan expresadas como valores medios de operadores de diversas características sobre la función de onda de Pauli, siendo dichos operadores de orden  $c^0$ ,  $1/c^2$  y  $1/c^4$  respectivamente. A orden  $1/c^4$ , los términos agrupados en  $\langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(C)}$  representan valores medios sobre los estados de Schrödinger, por lo cual se espera que sus contribuciones sean menores que las que se incluyen en  $\langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(A)}$  y  $\langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(B)}$ . En los resultados de la presente tesis no se incluyen contribuciones que pudieran provenir de sus mecanismos asociados. Se presenta el desarrollo de esta contribución en el Apéndice B.

El paso siguiente consiste en aplicar la teoría de RSPT para aproximar los valores esperados sobre los estados normalizados  $|\Psi_0^{Pauli}\rangle$ . Según (3.27), conservando los términos de hasta orden  $1/c^4$ ,

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\phi}_i | \hat{q}_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(A)} &= \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{Sch} \rangle + \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{D}_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{D}_1 ; \hat{D}_1 \rangle \\
 \langle \tilde{\phi}_i | \hat{q}_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(B)} &= + \left[ \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \hat{p} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{p} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{4m^2c^2} + \frac{\langle \langle \sum_i \hat{p} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{p} ; \hat{H}^P \rangle \rangle}{4m^2c^2} \right] \\
 &\quad - \left[ \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \{ \hat{p}^2, \hat{q}_{zz} \} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{8m^2c^2} + \frac{\langle \langle \sum_i \{ \hat{p}^2, \hat{q}_{zz} \} ; \hat{H}^P \rangle \rangle}{8m^2c^2} \right] \\
 &\quad + \left[ \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \hbar \sum_i \hat{\sigma} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{p} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{4m^2c^2} + \frac{\langle \langle \sum_i \hat{\sigma} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{p} ; \hat{H}^P \rangle \rangle}{4m^2c^2} \right]
 \end{aligned}$$

Representando  $\hat{H}^P$  los términos perturbativos del Hamiltoniano de Pauli (3.26),

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\phi}_i | \hat{q}_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(A)} &= \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{Sch} \rangle + \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Mv} \rangle + \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \\
 &\quad + \frac{1}{2} \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Mv} ; \hat{H}^{Mv} \rangle + \frac{1}{2} \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Dw(1)} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \\
 &\quad + \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Mv} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle + \frac{1}{2} \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{SO(1)} ; \hat{H}^{SO(1)} \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\phi}_i | \hat{q}_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(B)} &= \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{4m^2c^2} - \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{q}_{zz} \} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{8m^2c^2} \\
 &+ \frac{\langle \langle \sum_i \hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{\mathbf{p}} ; \hat{H}^{Mv} \rangle \rangle}{4m^2c^2} + \frac{\langle \langle \sum_i \hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{\mathbf{p}} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \rangle}{4m^2c^2} \\
 &- \frac{\langle \langle \sum_i \{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{q}_{zz} \} ; \hat{H}^{Mv} \rangle \rangle}{8m^2c^2} - \frac{\langle \langle \sum_i \{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{q}_{zz} \} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \rangle}{8m^2c^2} \\
 &+ \frac{\langle \langle \sum_i \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{\mathbf{p}} ; \hat{H}^{SO(1)} \rangle \rangle}{4m^2c^2}
 \end{aligned}$$

Finalmente, agrupando los mecanismos electrónicos según el orden de expansión en  $1/c^2$ ,

$$\langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{q}_{zz} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle \approx \hat{q}_{zz}^{(0)} + \hat{q}_{zz}^{(2)} + \hat{q}_{zz}^{(4)}$$

donde

$$\hat{q}_{zz}^{(0)} = \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned}
 \hat{q}_{zz}^{(2)} &= \langle \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Mv} \rangle \rangle + \langle \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \rangle \\
 &+ \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{4m^2c^2} - \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{q}_{zz} \} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{8m^2c^2}
 \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned}
 \hat{q}_{zz}^{(4)} &= \frac{\langle \langle \sum_i \hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{\mathbf{p}} ; \hat{H}^{Mv} \rangle \rangle}{4m^2c^2} + \frac{\langle \langle \sum_i \hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{\mathbf{p}} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \rangle}{4m^2c^2} \\
 &- \frac{\langle \langle \sum_i \{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{q}_{zz} \} ; \hat{H}^{Mv} \rangle \rangle}{8m^2c^2} - \frac{\langle \langle \sum_i \{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{q}_{zz} \} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \rangle}{8m^2c^2} \\
 &+ \frac{\langle \langle \sum_i \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{\mathbf{p}} ; \hat{H}^{SO(1)} \rangle \rangle}{4m^2c^2} \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Mv} ; \hat{H}^{Mv} \rangle \rangle + \frac{1}{2} \langle \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Dw(1)} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \rangle \\
 &+ \langle \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{Mv} ; \hat{H}^{Dw(1)} \rangle \rangle + \frac{1}{2} \langle \langle \hat{q}_{zz} ; \hat{H}^{SO(1)} ; \hat{H}^{SO(1)} \rangle \rangle
 \end{aligned} \quad (3.46)$$

Aplicando la regla de la cadena para las derivaciones

$$\hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{\mathbf{p}} = (\hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}}^2 \quad (3.47)$$

$$\{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{q}_{zz} \} = (\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{q}_{zz}) + 2(\hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + 2\hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}}^2 \quad (3.48)$$

es posible combinar (3.47) y (3.48) a fin de unificar mecanismos,

$$-\frac{\{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{q}_{zz} \}}{8m^2c^2} + \frac{\hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} = -\frac{(\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{q}_{zz})}{8m^2c^2} \quad (3.49)$$

Es posible observar además que, en el espacio de coordenadas espaciales,

$$(\mathbf{p}^2 q_{zz}) = -(\hbar^2 \nabla^2 q_{zz}) = -\hbar^2 \sum_{\gamma=x,y,z} \frac{\partial^2 q_{zz}}{\partial \gamma^2} \quad (3.50)$$

y dado que

$$\sum_{\gamma=x,y,z} \frac{\partial^2 q_{zz}}{\partial \gamma^2} = 0 \quad , \quad \mathbf{r}_i \neq \mathbf{R}_K \quad (3.51)$$

los electrones que contribuyen al EFG a través de los mecanismos unificados en las Ec. (3.49) son aquellos que se encuentran en orbitales con probabilidad no nula de encontrarse en la posición del núcleo en cuya posición se evalúa la propiedad.

La contribución NR al EFG (3.44), los mecanismos electrónicos de orden  $1/c^2$  expresados en (3.45) y los de orden  $1/c^4$  que involucran operadores tripletes de (3.46) se estudian en distintos conjuntos de moléculas en la presente tesis.<sup>60–62</sup> Según los operadores involucrados, a los mecanismos de (3.45) se los denomina  $\Delta^{Mv}$ ,  $\Delta^{Dw}$ ,  $\Delta^{pqp}$ ,  $\Delta^{kin}$  (si se unifican mecanismos según la Ec. (3.49) a la suma  $\Delta^{pqp} + \Delta^{kin}$  se la denota por  $\Delta^{lap}$ ) mientras a los mecanismos de operadores tripletes de (3.46) se los denomina según provengan de la contribución de las componentes grandes de la función de onda de cuatro componentes, o de la componente pequeña, como  $\Delta^{SO-L}$  y  $\Delta^{SO-S}$  respectivamente, y  $\Delta^{SO-L} + \Delta^{SO-S} = \Delta^{SO}$ . De esta manera, el EFG dentro del formalismo LRESC es descripto por

$$\langle \Psi_{0,N}^{4c} | \hat{q}_{zz} | \Psi_{0,N}^{4c} \rangle^{LRESC} = \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{Sch} \rangle + \Delta^{kin} + \Delta^{pqp} + \Delta^{Mv} + \Delta^{Dw} + \Delta^{SO-L} + \Delta^{SO-S} \quad (3.52)$$

con

$$\langle q_{zz}(\mathbf{R}_K) \rangle^{(nr)} = \sum_i^{occ} \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.53)$$

$$\Delta^{kin} = -\frac{1}{8m^2c^2} \langle \Psi_0^{Sch} | \{ \hat{q}_{zz}, \mathbf{p}^2 \} | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.54)$$

$$\Delta^{pqp} = \frac{1}{4m^2c^2} \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\mathbf{p}} \hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.55)$$

$$\Delta^{Mv} = \langle \hat{q}_{zz}; \hat{H}^{Mv} \rangle \quad (3.56)$$

$$\Delta^{Dw} = \langle \hat{q}_{zz}; \hat{H}^{Dw} \rangle \quad (3.57)$$

$$\Delta^{SO-L} = \frac{1}{2} \langle \hat{q}_{zz}; \hat{H}^{SO}, \hat{H}^{SO} \rangle \quad (3.58)$$

$$\Delta^{SO-S} = \frac{\hbar}{4mc^2} \langle \hat{\sigma} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{\mathbf{p}}; H^{SO} \rangle \quad (3.59)$$

En la aproximación no-pair al EFG, según la Ec. (3.40) la propiedad se describe como la suma de una contribución de las componentes grandes, y una segunda que proviene de la descripción de las componentes pequeñas. En el esquema LRESC, estas dos expresiones se trabajan introduciendo el operador  $\hat{N}$  (3.21) y empleando la relación entre componentes pequeñas y componentes grandes según se observa en las Ecs. (3.41) y (3.42), aplicando luego la teoría de RSPT para expresar los autoestados de Pauli a partir de las soluciones a la Ecuación de Schrödinger.

Tabla 3.1: Origen de los mecanismos electrónicos de la Ec. (3.52) según el orden de aproximación en la teoría de RSPT, de la descripción del operador  $\hat{N}$  y de la relación entre componentes grandes y pequeñas.

Contribución	Orden de potencia en $1/c$				Mecanismos
	$\hat{N}$	RSPT	$\Psi_{0,N}^S$	Total	
$\langle \Psi_{0,N}^L   \hat{q}_{zz}   \Psi_{0,N}^L \rangle$	$c^0$	$c^0$	- - -	$c^0$	$q_{zz}^{NR}$
		$1/c^2$		$1/c^2$	$\Delta^{Mv}, \Delta^{Dw}$
		$1/c^4$		$1/c^4$	$\Delta^{SO-L}$
	$1/c^2$	$c^0$		$1/c^2$	$\Delta^{kin}$
$\langle \Psi_{0,N}^S   \hat{q}_{zz}   \Psi_{0,N}^S \rangle$	$c^0$	$c^0$	$1/c$	$1/c^2$	$\Delta^{pqp}$
		$1/c^2$		$1/c^4$	$\Delta^{SO-S}$

Se clasifican los mecanismos electrónicos de la Ec. (3.52) dependiendo del orden al que se describa el operador  $\hat{N}$ , la relación entre componentes pequeñas y grandes y la teoría de RSPT. En la Tabla 3.1 se presenta dicha clasificación de los mecanismos, incluyendo las correcciones de orden  $1/c^4$  que dependen del espín electrónico. En la sección de resultados de esta tesis, las correcciones del modelo LRESC se distinguirán según su orden de potencia en  $1/c^2$  y según su carácter de espín electrónico, como mecanismos escalares SR o dependientes del espín electrónico SD. La distinción de los mecanismos según su carácter de espín se presenta en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Mecanismos LRESC de la Ec. (3.52) clasificados según su carácter de espín y el orden de potencia en  $1/c^2$ .

Orden	Carácter de Espín	
	SR	SD
$c^0$	$\langle q_{zz} \rangle^{nr}$	
$1/c^2$	$\Delta^{kin}, \Delta^{pp}, \Delta^{Mv}, \Delta^{Dw}$	
$1/c^4$		$\Delta^{SO-S}, \Delta^{SO-L}$

Considerando además la contribución NR y el conjunto completo de correcciones relativistas dadas por el formalismo LRESC según provengan de las componentes grande o pequeña de la función de onda de cuatro componentes,

$$\langle \Psi^L | q_{zz} | \Psi^L \rangle \longrightarrow q_{zz}^{NR} + \Delta^{kin} + \Delta^{Mv} + \Delta^{Dw} + \Delta^{SO-L} \quad (3.60)$$

$$\langle \Psi^S | q_{zz} | \Psi^S \rangle \longrightarrow \Delta^{pp} + \Delta^{SO-S} \quad (3.61)$$

### 3.2.2. Contribuciones de pares virtuales

Las contribuciones de pares virtuales al EFG, según el esquema LRESC, se describen en la Ec. (3.38). De igual manera que en el desarrollo de la contribución no pair, es necesario hallar la relación entre los estados moleculares relativistas de cuatro componentes  $\left\{ \left| \Psi_{0,N}^{4c} \right\rangle, \left| \Psi_{n,N}^{4c} \right\rangle \right\}$ , que son autoestados de  $\hat{H}^{(0)}$ , y el espectro de estados moleculares de Schrödinger  $\left\{ \left| \Psi_0^{\text{Sch}} \right\rangle, \left| \Psi_n^{\text{Sch}} \right\rangle \right\}$ .

Al tratar el problema de muchos cuerpos, es conveniente usar el lenguaje de la segunda cuantización. Un conjunto completo de operadores de una partícula con sus correspondientes autovalores genera un conjunto completo de estados de una partícula para el sistema en consideración. Así, cualquier estado de N partículas se rotula según los autovalores de cada una de las N partículas en esta representación. El espacio completo de estos estados de muchas partículas es el llamado *espacio de Fock*. Siendo  $n_i$  el número de partículas en cada estado de una partícula, entonces los vectores de la base del espacio de Fock se indican por

$$|n_1, n_2, \dots\rangle \quad (3.62)$$

y el estado más simple es el estado vacío, que se asume normalizado. Introduciendo los operadores de creación y aniquilación, se puede construir cualquier vector de la base a partir del estado vacío. Para electrones y positrones, dichos operadores cumplen las siguientes relaciones de anticonmutación<sup>93</sup>

$$\begin{aligned} \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_p^\dagger + \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger &= \left\{ \hat{a}_q^\dagger, \hat{a}_p^\dagger \right\} = 0 \\ \hat{a}_q \hat{a}_p + \hat{a}_p \hat{a}_q &= \left\{ \hat{a}_q, \hat{a}_p \right\} = 0 \\ \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_p + \hat{a}_p \hat{a}_q^\dagger &= \left\{ \hat{a}_q^\dagger, \hat{a}_p \right\} = \delta_{pq} \end{aligned} \quad (3.63)$$

En segunda cuantización, un operador cualquiera  $\hat{Z}$  de un cuerpo puede escribirse como

$$\begin{aligned} \hat{Z} &= \sum_{pq} Z_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \\ &= \sum_{pq} Z_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \sum_{\tilde{p}\tilde{q}} Z_{\tilde{p}\tilde{q}} \hat{a}_{\tilde{p}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger + \sum_{\tilde{p}\tilde{q}} Z_{\tilde{p}\tilde{q}} \hat{a}_{\tilde{p}} \hat{a}_{\tilde{q}} - \sum_{\tilde{p}\tilde{q}} Z_{\tilde{p}\tilde{q}} \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{p}} \end{aligned} \quad (3.64)$$

donde la suma se realiza sobre el conjunto completo de estados de una partícula, y los estados positrónicos se rotulan explícitamente por  $\tilde{p}, \tilde{q}$ . Los elementos matriciales  $Z_{pq}$  son los usuales de primera cuantización, entre estados de una partícula

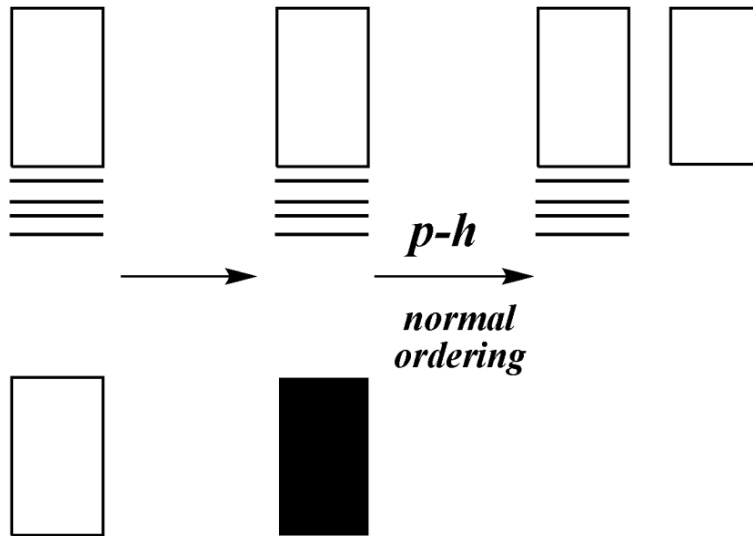
$$Z_{pq} = \langle \psi_p | Z | \psi_q \rangle \quad (3.65)$$

En la QED la interacción del electrón con el vacío, a través de la creación de un par electrón-positrón, se conoce como polarización del vacío.<sup>93</sup> Dado que la autoenergía clásica de un electrón es infinita y el vacío está infinitamente cargado en la representación de Dirac, estas divergencias se remueven redefiniendo la masa y la carga del electrón, en un proceso denominado renormalización. Como la masa y la carga que se miden experimentalmente son consistentes con esta normalización, hay un término extra que debe ser incluido en la Ecuación de Dirac debido a la diferencia entre la carga y la masa que se miden. En métodos de campos autoconsistentes, los espinores de energía negativa se pueden tratar como una simple extensión del conjunto de espinores desocupados. En el proceso variacional de obtención de las soluciones del Hamiltoniano de Dirac-Coulomb, es necesario

definir el rol de los espinores de energía negativa. Es posible trabajar con tres modelos distintos para describir estos estados, que dan lugar a distintas definiciones de vacío y de interpretación de la creación de pares,<sup>93</sup>

- El vacío de Dirac: los estados de energía negativa están vacíos, y no son reinterpretados como estados positrónicos. El par creado corresponde a un electrón de energía positiva y otro de energía negativa.
- El vacío lleno de Dirac: los estados electrónicos de energía negativa están todos ocupados. El par creado corresponde a la creación de un electrón de energía positiva y a la destrucción de otro de energía negativa.
- El vacío de QED: los estados de energía negativa son reinterpretados como estados positrónicos de energía positiva que se encuentran desocupados, y los operadores se presentan con ordenamiento normal. El par creado corresponde a la creación de un electrón y un positrón.

Figura 3.1: Ilustración esquemática del formalismo del espacio de Fock. Los estados de una partícula se generan resolviendo la ecuación de Dirac-Fock bajo la suposición de un mar de Dirac vacío (extremo izquierdo). Luego, el mar se llena con electrones no interactuantes (centro). Con la introducción de la imagen partícula-hueco y el concepto de orden normal, el mar se transforma en un espacio vacío de energía positiva (extremo derecho), que representa estados positrónicos virtuales. Ilustración de la Ref. 127



Al trabajar exclusivamente con el hamiltoniano de Dirac de un cuerpo, si se toma un estado absoluto de referencia, como el vacío de partículas libres, el ordenamiento normal debe hacerse respecto de dicho vacío, y el modelo de QED conduce a los mismos resultados que si se trabaja con el vacío lleno de Dirac.<sup>93</sup> De esta manera, se introduce un término de polarización del vacío, sin un término de renormalización.<sup>128</sup> La polarización del vacío puede interpretarse como la acción por interacción electrostática de los electrones de energía positiva sobre los electrones del mar (lleno) de Dirac, que justamente repelen a los electrones de energía negativa, de modo que la densidad de los electrones de energía negativa se ve modificada, respecto de dicha densidad en el vacío.<sup>122</sup> Así, en cálculos de estructura atómica en el que se incluyen efectos de QED, los estados de muchas partículas usados son usualmente los estados de Dirac-Fock, que resultan del vacío de Dirac. En tal caso, se toma

como estado absoluto de referencia el *vacío flotante*: un vacío que se define con respecto al conjunto usado de espinores. En conclusión, el enfoque de QED con ordenamiento normal, con un vacío flotante, es equivalente al enfoque del vacío de Dirac. El ordenamiento normal afecta los términos que involucran operadores positrónicos, y para el hamiltoniano de un cuerpo la energía de referencia será la misma para los enfoques del vacío de Dirac y de QED. La resta del valor esperado de la energía del vacío, en el enfoque de QED, es equivalente a la permutación de todos los operadores de aniquilación hacia la derecha, como si los anticonmutadores fueran nulos. A esto se denomina ordenamiento normal, y usualmente los operadores ordenados normalmente se escriben como

$$\hat{H}^{QED} =: \hat{H} : \quad (3.66)$$

Si un campo externo es aplicado al vacío, de acuerdo a la teoría de huecos, el *mar de estados electrónicos llenos* se reajusta de modo que todos los estados de energía negativa para electrones en ese campo particular están llenos. Este reajuste en general produce un cambio en la densidad del mar de estados, y esta llamada polarización del vacío actúa en un electrón real que se introduce en el vacío como si hubiera un pequeño potencial adicional.<sup>129</sup>

Al considerar los hamiltonianos de Dirac-Coulomb o de Breit, se incluye el efecto de la interacción electrón-electrón<sup>93</sup>. Así, en el lenguaje de la QED los mismos se pueden expresar en la forma

$$\begin{aligned} \hat{H}^{QED} = & \sum_{pq} \sum_{\tilde{p}\tilde{q}} \left( h_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + h_{p\tilde{q}} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger + h_{\tilde{p}q} \hat{a}_{\tilde{p}} a_q - h_{\tilde{p}\tilde{q}} \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{p}} \right) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{pqr s} \sum_{\tilde{p}\tilde{q}\tilde{r}\tilde{s}} \left[ (pq|rs) \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_q + 2(pq|r\tilde{s}) \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_{\tilde{s}}^\dagger \hat{a}_q + 2(pq|\tilde{r}s) \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{\tilde{r}} \hat{a}_s \hat{a}_q \right. \\ & - 2(pq|\tilde{r}\tilde{s}) \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{\tilde{s}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{r}} \hat{a}_q + 2(p\tilde{q}|\tilde{r}s) \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{r}} \hat{a}_s \\ & + (p\tilde{q}|r\tilde{s}) \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_{\tilde{s}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger + (\tilde{p}q|\tilde{r}s) \hat{a}_{\tilde{p}} \hat{a}_{\tilde{r}} \hat{a}_s \hat{a}_q - 2(\tilde{p}\tilde{q}|\tilde{r}s) \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{p}} \hat{a}_{\tilde{r}} \hat{a}_s \\ & \left. - 2(\tilde{p}\tilde{q}|r\tilde{s}) \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_{\tilde{s}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{p}} + (\tilde{p}\tilde{q}|\tilde{r}\tilde{s}) \hat{a}_{\tilde{s}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{q}}^\dagger \hat{a}_{\tilde{p}} \hat{a}_{\tilde{r}} \right] \end{aligned} \quad (3.66)$$

donde los términos en marrón conservan el número de partículas y son los que contribuyen a la energía, los términos en azul crean o aniquilan un par de partículas y los términos en rojo crean o destruyen dos pares. El Hamiltoniano de Breit  $\hat{H}^B$  puede particionarse según

$$\hat{H}^B = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(\pm)}$$

donde  $\hat{H}^{(0)}$  contiene a los términos que conservan el número de partículas (en marrón) y  $\hat{H}^{(\pm)}$  los términos que crean o aniquilan uno o dos pares de partículas (en azul y rojo). Por otra parte, el hamiltoniano de Breit se puede expresar como<sup>94</sup>

$$\hat{H}^B = \hat{h}_1^D + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\hat{r}_{ij}} + \hat{B}_0 \quad (3.67)$$

siendo  $\hat{B}_0$  el operador de Breit

$$\hat{B}^0 = - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{2\hat{r}_{ij}} \left[ \hat{\alpha}_i \cdot \hat{\alpha}_j + \frac{(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{\alpha}_i)(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j)}{\hat{r}_{ij}^2} \right] \quad (3.68)$$

donde se ha tenido en cuenta que la corrección por efectos de retardo es pequeña. Se ha demostrado que la interacción de Coulomb-Breit es correcta a orden  $\mathcal{O}(1/c^2)$ <sup>93</sup>.

Los términos del operador de Breit que crean o destruyen un sólo par de partículas son de orden  $c^{-1}$  e inferiores, mientras que los términos que crean o destruyen dos pares contienen términos de orden  $c^0$ . Al considerar tanto las integrales de Coulomb como de Breit, como se expresa en las Refs. <sup>56,130</sup>, se tiene que  $\hat{P}_{N+4}\hat{H}^+|\Psi_{0,N}^{4c}\rangle$  contiene términos de orden  $c^0$  (y menores) debido al operador de interacción de Breit, mientras que  $\hat{P}_{N+2}\hat{H}^+|\Psi_{0,N}^{4c}\rangle$  es de orden  $c^{-1}$  (con correcciones de órdenes menores).

La expresión relativista del apantallamiento magnético nuclear se introduce por primera vez en la Ref. <sup>120</sup>. Se observa con claridad que el término diamagnético obtenido en el límite NR está incluido en la aproximación no-pair del hamiltoniano, pero considerando en la suma sobre estados moleculares los orbitales positrónicos. Es decir, se incluyen los grados de libertad positrónicos sin tratar de manera explícita los determinantes de Slater que contienen orbitales positrónicos, a la hora de incluir el conjunto completo de soluciones del Hamiltoniano de orden cero. Así, el potencial con el cual se trabaja define tanto las soluciones electrónicas como positrónicas, de modo que cualquier cambio en el potencial deriva en un *revestido* de los electrones y positrones, de manera tal que la solución electrónica de un dado potencial tendrá contribuciones tanto electrónicas como positrónicas, teniendo implicancias profundas en la aplicación de hamiltonianos *no-pair*. Se busca entonces obtener una relajación completa del estado electrónico de referencia debido al efecto de la perturbación.



### 3.3. Anisotropía del apantallamiento magnético nuclear con el formalismo LRESC

Los parámetros anisotrópicos, como la anisotropía o la asimetría del tensor de apantallamiento magnético nuclear de la RMN están directamente correlacionados con el grado de distorsión en la nube electrónica alrededor de un núcleo en un sistema molecular. Al trabajar con sistemas moleculares que poseen átomos pesados, los enfoques teóricos no relativistas no reproducen con precisión estos parámetros.<sup>37</sup>

Para describir los efectos relativistas en el tensor de apantallamiento, se han propuesto distintos enfoques teóricos. En esta tesis se analizan los mecanismos electrónicos que dan origen a los efectos relativistas, según el esquema del formalismo LRESC, el cual fue presentado originalmente para describir la constante isotrópica del apantallamiento magnético nuclear.<sup>56,57</sup> Dentro de este formalismo, los parámetros de anisotropía fueron estudiados por primera vez en 2011<sup>83</sup> en un conjunto de moléculas lineales, mostrando la influencia del operador Spin-Zeeman (SZ) en la evaluación de correcciones SD. El estudio estuvo restringido a sistemas lineales, debido a que la corrección involucra una respuesta cuadrática de tres operadores de tipo triplete, lo cual no puede obtenerse en códigos estándar de teoría electrónica molecular no relativista.

Se desarrolla a continuación una visión general del marco teórico subyacente a la metodología LRESC en la descripción del tensor de apantallamiento magnético nuclear, a fin de extender su aplicabilidad a los parámetros de anisotropía de dicho tensor, en sistemas moleculares de cualquier simetría. En la derivación de las ecuaciones originales para las correcciones relativistas, se tiene en cuenta que se pretende estudiar la constante isotrópica, de modo que fue necesario revisar la aplicación del formalismo, para garantizar su validez al describir los efectos relativistas en cada elemento del tensor de apantallamiento. Además, dado que la formulación de la corrección propuesta por Azúa *et al.*<sup>83</sup> estaba restringida a moléculas con simetría lineal, se amplió su aplicabilidad a cualquier simetría molecular.

#### 3.3.1. Correcciones al tensor de apantallamiento

El modelo LRESC se desarrolló originalmente para describir el tensor de apantallamiento magnético nuclear como una corrección de segundo orden en la teoría RSPT, para un sistema molecular en el régimen relativista, sujeto a perturbaciones magnéticas debido a un campo magnético externo uniforme  $\mathbf{B}$  y al momento magnético nuclear  $\mu_N$  del núcleo cuyo apantallamiento se pretende describir. Las expresiones del formalismo LRESC tienen en cuenta que el sistema molecular no conserva el número total de partículas, pero conserva la carga electrónica  $Q = -eN$  en el límite NR. De esta manera, se obtienen inicialmente expresiones en cuatro componentes para el estado molecular y para los elementos matriciales de las perturbaciones; la reducción al espacio de dos componentes se realiza desarrollando los polos de las funciones de respuesta en la expresión de RSPT, así como los elementos matriciales de las perturbaciones a través del desacoplamiento vía el balance cinético, que relaciona las componentes pequeñas y grandes de los espinores atómicos de cuatro componentes.

El punto de partida en el presente trabajo es la expresión sin contribución de pares virtuales (NP) de las correcciones de teoría RSPT de segundo orden a la energía molecular,  $E_{NP}^{(2)}$ . Así, la expresión

NP para los elementos del tensor de apantallamiento de un núcleo  $N$  en unidades atómicas se obtiene de

$$\sigma_{N_{ij}} = \left. \frac{\partial^2 E_{NP}^{(2)}}{\partial \mu_{N_i} \partial B_j} \right|_{\mu_N = \mathbf{B} = 0} \quad (3.69)$$

Esta corrección de segundo orden a la energía se puede escribir en término de operadores perturbativos de dos componentes, los cuales se expanden en series de  $1/c$ , hasta orden  $1/c^4$ . Considerando sólo operadores de un cuerpo, el formalismo LRESC permite obtener tanto las contribuciones no relativistas paramagnética y diamagnética, así como las correcciones relativistas en el espacio de estados de dos componentes no relativistas. Agrupando los términos según el orden en RSPT, se puede escribir que

$$\begin{aligned} E_{NP}^{(2)} &= E^{(para,nr)} + E^{(para,2)} + E^{(para,3)} \\ &+ E^{(diam,nr)} + E^{(diam,1)} + E^{(diam,2)} \end{aligned} \quad (3.70)$$

donde se tienen en cuenta las contribuciones que provienen del Hamiltoniano de Pauli, considerando que el mismo da lugar a perturbaciones en los estados moleculares de Schrödinger. Se consideran como perturbaciones los operadores de un cuerpo descritos la Ec. (3.26).

La componente paramagnética NP del apantallamiento en el esquema LRESC está representada por la suma de tres funciones de respuesta,  $E^{(para,nr)}$ ,  $E^{(para,2)}$  y  $E^{(para,3)}$ . Por otra parte, la componente diamagnética NP queda descrita por los valores medios  $E^{(diam,nr)}$  y  $E^{(diam,1)}$  y la función de respuesta lineal  $E^{(diam,2)}$ . Este punto de partida asegura una descripción correcta dentro del formalismo LRESC de la constante isotrópica así como de cada elemento del tensor de apantallamiento, permitiendo estudiar los mecanismos electrónicos que contribuyen a los elementos no diagonales del tensor  $\sigma_N$ .

### 3.3.2. Componente paramagnética

Debido a la doble derivada en la corrección a la energía según la Ec. (3.69), los términos de la Ec. (3.70) están formados por la combinación de operadores que dependen de las perturbaciones del campo magnético externo uniforme  $\hat{O}(\mathbf{B})$  y de aquellos que dependen del momento magnético nuclear  $\hat{O}(\mu_N)$ . En el caso de las correcciones que corresponden a la parte paramagnética, la lista de las correcciones a la energía, incluyendo la contribución no relativista, es

$$E^{(para,nr)} = \langle\langle \hat{O}^{1S}(\mu_N) ; \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) \rangle\rangle \quad (3.71)$$

$$E^{(para,2)} = \langle\langle \hat{O}^{1S}(\mu_N) ; \hat{O}^{3S}(\mathbf{B}) \rangle\rangle \quad (3.72)$$

$$\begin{aligned} &+ \langle\langle \hat{O}^{1T}(\mu_N) ; \hat{O}^{3T}(\mathbf{B}) \rangle\rangle \\ &+ \langle\langle \hat{O}^{3S}(\mu_N) ; \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) \rangle\rangle \\ E^{(para,3)} &= \langle\langle \hat{O}^{1S}(\mu_N) ; \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) ; \hat{D}^S \rangle\rangle \quad (3.73) \\ &+ \langle\langle \hat{O}^{1T}(\mu_N) ; \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) ; \hat{D}^T \rangle\rangle \\ &+ \langle\langle \hat{O}^{1T}(\mu_N) ; \hat{O}^{1T}(\mathbf{B}) ; \hat{D}^T \rangle\rangle \end{aligned}$$

donde los operadores  $\hat{O}$  se rotulan de acuerdo a su orden en  $1/c$  y su carácter de espín (siendo operadores singletes o tripletes). Los operadores  $\hat{D}$  corresponden a la parte singlete y triplete de

(3.26), respectivamente. Los términos denotados por  $E^{(para,nr)}$ ,  $E^{(para,2)}$ , y  $E^{(para,3)}$  corresponden a las contribuciones no relativista, así como a las funciones de respuesta lineales y cuadráticas de la parte paramagnética. En la Tabla 3.3 se presentan todas las correcciones paramagnéticas y se especifica sus respectivos nombres, incluyendo los operadores involucrados en cada función de respuesta, así como su carácter de espín y orden en  $1/c$ .

Tabla 3.3: Correcciones paramagnéticas al apantallamiento magnético nuclear según el formalismo LRESC.

$O(\boldsymbol{\mu}_N)$	$O(\mathbf{B})$	$D$	orden en $1/c$	Función de respuesta <sup>a</sup>	Acrónimo
1S	1S	-	1 + 1	$\langle\langle \hat{O}^{1S}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) \rangle\rangle$	$\sigma_p^{nr}$
1S	1S	S	1 + 1 + 2	$\langle\langle \hat{O}^{1S}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) ; \hat{D}^S \rangle\rangle$	$\sigma^{Mv/p} + \sigma^{Dw/p}$
1T	1S	T	1 + 1 + 2	$\langle\langle \hat{O}^{1T}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) ; \hat{D}^T \rangle\rangle$	$b_{\sigma}^{SO}$
3S	1S	-	3 + 1	$\langle\langle \hat{O}^{3S}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) \rangle\rangle$	$\sigma^{PSOK}$
1T	1T	T	1 + 1 + 2	$\langle\langle \hat{O}^{1T}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{O}^{1T}(\mathbf{B}) ; \hat{D}^T \rangle\rangle$	$b_{\sigma}^{SOS}$
1S	3S	-	1 + 3	$\langle\langle \hat{O}^{1S}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{O}^{3S}(\mathbf{B}) \rangle\rangle$	$\sigma^{OZK}$
1T	3T	-	1 + 3	$\langle\langle \hat{O}^{1T}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{O}^{3T}(\mathbf{B}) \rangle\rangle$	$b_{\sigma}^{SZK}, b_{\sigma}^{BSO}$

<sup>a</sup> Las correcciones al apantallamiento se obtienen con las correspondientes derivadas de las funciones de respuesta, según se describe en la Ec. (3.69).

<sup>b</sup> Correcciones que pueden desglosarse en términos FC y SD, debido a la presencia del operador  $\hat{O}^{1T}(\boldsymbol{\mu}_N)$ , según las Ecs. (3.82) y (3.85)

Por otra parte, la lista de los operadores que dependen del campo magnético externo  $\hat{O}(\mathbf{B})$  es,

$$\hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) = \hat{H}^{OZ} = \frac{1}{2c} \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (3.74)$$

$$\hat{O}^{1T}(\mathbf{B}) = \hat{H}^{SZ} = \frac{1}{2c} \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (3.75)$$

los cuales representan las interacciones debido a los operadores orbital-Zeeman y espín-Zeeman. Además,

$$\hat{O}^{3S}(\mathbf{B}) = \hat{H}^{OZK} = -\frac{1}{8c^3} \{ \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{B}}, \hat{\mathbf{p}}^2 \} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} \hat{O}^{3T}(\mathbf{B}) &= \hat{H}^{SZK} + \hat{H}^{BSO} = \\ &- \frac{1}{8c^3} \left[ 3(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) \hat{\mathbf{p}}^2 - (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) \right] \\ &+ \frac{1}{4c^3} \nabla \hat{V}_C \times (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \end{aligned} \quad (3.77)$$

En  $\hat{O}^{3T}(\mathbf{B})$ , los primeros dos términos se agrupan en la corrección denominada  $\hat{H}^{SZK}$  y el último término se denomina como  $\hat{H}^{BSO}$ . En el caso de los operadores  $\hat{O}(\mathbf{B})$ , el operador momento angular  $\hat{\mathbf{L}}$  está referido al origen de gauge, que de ahora en adelante se sitúa en la posición del núcleo de interés.

En cuanto a los operadores que dependen del momento magnético nuclear  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_N$ , la lista es

$$\begin{aligned}\hat{O}^{1S}(\boldsymbol{\mu}_N) &= \hat{H}^{PSO} = \frac{1}{c} \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{L}}_N}{r_N^3} \\ \hat{O}^{1T}(\boldsymbol{\mu}_N) &= \frac{1}{2c} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{B}}_N = \hat{H}^{FC} + \hat{H}^{SD} \\ &= \frac{1}{2c} \frac{8\pi}{3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \delta(\mathbf{r}_N) \\ &\quad + \frac{1}{2c} \left[ \frac{3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{r}}_N) \hat{\mathbf{r}}_N - r_N^2 \hat{\boldsymbol{\mu}}_N}{r_N^5} \right] \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}\end{aligned}\quad (3.78)$$

siendo  $\hat{\mathbf{B}}_N$  el campo magnético debido al núcleo  $N$ , que incluye las interacciones de contacto de Fermi (FC) y espín-dipolar (SD, por sus siglas en inglés);  $\hat{\mathbf{r}}_N$  es la posición electrónica con respecto a la posición del núcleo  $N$  y  $\hat{\mathbf{L}}_N$  es el momento angular respecto a la posición del núcleo  $N$ . Además,

$$\hat{O}^{3S}(\boldsymbol{\mu}_N) = \hat{H}^{PSOK} = -\frac{1}{4c^3} \left\{ \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{L}}_N}{\hat{\mathbf{r}}_N^3}, \hat{\mathbf{p}}^2 \right\} \quad (3.79)$$

El operador  $\hat{O}^{3T}(\boldsymbol{\mu}_N)$ , cuya expresión no se describe en esta sección, no contribuye al apantallamiento magnético nuclear, dado que se consideran sistemas en su estado fundamental singlete; en tales casos se tiene que  $\langle\langle \hat{O}^{3T}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{O}^{1T}(\mathbf{B}) \rangle\rangle = 0$ .

Según se muestra en la Tabla 3.3, la combinación del operador  $\hat{O}^{1T}(\boldsymbol{\mu}_N)$  con  $\hat{O}^{1T}(\mathbf{B})$  y  $\hat{D}^T$  da lugar a la corrección denominada  $\sigma^{SOS}$  cuyos elementos se definen según,

$$\sigma_{ij}^{SOS} = \frac{\partial^2 \langle\langle \hat{H}^{SZ} ; \hat{H}^{FC+SD} ; \hat{H}^{SO} \rangle\rangle}{\partial \mu_{N_i} \partial B_j} \Big|_{\boldsymbol{\mu}_N = \mathbf{B} = 0} \quad (3.80)$$

Esta corrección no contribuye a la constante de isotropía del apantallamiento de una molécula en su estado fundamental singlete<sup>56</sup>. Por otra parte, el mecanismo de contacto de Fermi en  $\hat{O}^{1T}(\boldsymbol{\mu}_N)$  no contribuye a los elementos de la diagonal del tensor  $\sigma^{SOS}$ , contribuyendo sólo el mecanismo espín-dipolar<sup>83</sup>.

La corrección  $\sigma^{SOS}$  proviene de la generalización de la corrección  $\sigma^{SO}$ , cuya función de respuesta es  $\langle\langle \hat{O}^{1S}(\mathbf{B}) ; \hat{O}^{1T}(\boldsymbol{\mu}_N) ; \hat{D}^T \rangle\rangle \propto \langle\langle \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{L}} ; \hat{H}^{FC+SD} ; \hat{H}^{SO} \rangle\rangle$ ; así, la corrección SOS surge de considerar el momento magnético total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Esta corrección fue calculada por primera vez en sistemas moleculares lineales en 2011<sup>83</sup>, y generalizada recientemente en la presente tesis a fin de calcular todos sus elementos tensoriales, en moléculas de cualquier simetría. En la Sección 3.3.4 se presenta en detalle la manera de evaluar esta corrección.

Las funciones de respuesta asociadas a cada contribución paramagnética se agrupan a continuación de acuerdo a su orden en  $1/c$ , de modo que la lista de todas las correcciones según el formalismo LRESC a la parte paramagnética del tensor de apantallamiento, incluyendo la contribución no relativista, es

$$\begin{aligned}\sigma_p^{LRESC} &= \sigma_p^{nr} + \sigma^{Mv/p} + \sigma^{Dw/p} + \sigma^{SO} + \sigma^{PSOK} \\ &\quad + \sigma^{SOS} + \sigma^{OZK} + \sigma^{SZK} + \sigma^{BSO}\end{aligned}\quad (3.81)$$

con

$$\sigma^{SO} = \sigma^{SO(Fc)} + \sigma^{SO(Sd)} \quad (3.82)$$

$$\sigma^{BSO} = \sigma^{BSO(Fc)} + \sigma^{BSO(Sd)} \quad (3.83)$$

$$\sigma^{SZK} = \sigma^{SZK(Fc)} + \sigma^{SZK(Sd)} \quad (3.84)$$

$$\sigma^{SOS} = \sigma^{SOS(Fc)} + \sigma^{SOS(Sd)} \quad (3.85)$$

### 3.3.3. Componente diamagnética

Para la contribución diamagnética al tensor de apantallamiento, se desarrollan las expresiones para cada uno de los términos que provienen de la Ecuación (3.70), derivadas inicialmente para describir la constante isotrópica,<sup>56</sup> de modo que se extiende en la presente tesis su aplicación a los elementos no diagonales del tensor,

$$\begin{aligned} E^{(diam,nr)} &= \frac{1}{c^2} \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\mathbf{A}}_B \cdot \hat{\mathbf{A}}_N | \Psi_0^{Sch} \rangle \\ E^{(diam,1)} &= \frac{1}{4c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{H}^{DK} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\ E^{(diam,2)} &= \frac{1}{c^2} \langle \langle \hat{\mathbf{A}}_B \cdot \hat{\mathbf{A}}_N ; \hat{H}^{Mv} + \hat{H}^{Dw} \rangle \rangle \end{aligned} \quad (3.86)$$

El primer término en la Ec. (3.86) es la parte diamagnética no relativista y representa el valor esperado del operador  $\hat{H}^{dia,nr} = \hat{\mathbf{A}}_N \cdot \hat{\mathbf{A}}_B = \frac{1}{c^2} \left( \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \times \hat{\mathbf{r}}_N}{r_N^3} \right) \cdot \left( \frac{\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}}{2} \right)$  sobre el estado molecular fundamental.  $\mathbf{A}_N$  and  $\mathbf{A}_B$  son los correspondientes potenciales vectores del núcleo  $N$  y del campo magnético externo uniforme  $\mathbf{B}$ . El segundo término en la Ec. (3.86) corresponde a la respuesta lineal debido a la corrección de los estados no relativistas de Schrödinger por los operadores escalares  $\hat{H}^{Mv}$  y  $\hat{H}^{Dw}$ . El tercer término en la Ec. (3.86) fue presentado originalmente como la suma de cuatro términos,<sup>56,57</sup>

$$\begin{aligned} \hat{H}^{DK} &= -\frac{1}{4c^4} \left[ 2 \left( \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{L}}_N}{r_N^3} \right) (\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) + \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{B}}_N \right. \\ &\quad \left. + 2(\hat{\mathbf{A}}_{\mu_N} \cdot \hat{\mathbf{A}}_B) p^2 + 2\pi(\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \mathbf{B})\delta(\mathbf{r}_N) \right] \end{aligned} \quad (3.87)$$

y dicha expresión es válida al considerar específicamente su contribución a la constante isotrópica del apantallamiento, para moléculas de capa cerrada en su estado fundamental de tipo singlete. Para considerar la contribución de  $\hat{H}^{DK}$  a cada elemento del tensor es necesario generalizar la Ec. (3.87); este desarrollo se aborda en el apartado 3.3.5. Según la Ec. (3.111),  $\hat{H}^{DK}$  puede ser nuevamente expresado en función de cuatro términos,

$$\hat{H}^{DK} = \hat{H}^{PSO-OZ} + \hat{H}^{DIAK} + \hat{H}^{SD/d} + \hat{H}^{FC/d} \quad (3.88)$$

donde

$$\hat{H}^{PSO-OZ} = -\frac{1}{4c^4} \left\{ \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{B}}, \frac{\hat{\mathbf{L}}_N \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_N}{r_N^3} \right\} \quad (3.89)$$

$$\hat{H}^{DIAK} = -\frac{1}{8c^4} \left\{ p^2, \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \times \hat{\mathbf{r}}_N}{r_N^3} \cdot \hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}} \right\} \quad (3.90)$$

$$\hat{H}^{SD/d} = -\frac{3}{8c^4} \frac{3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{r}}_N) \hat{\mathbf{r}}_N - r_N^2 \hat{\boldsymbol{\mu}}_N}{r_N^5} \cdot \hat{\mathbf{B}} \quad (3.91)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^{FC/d} = & -\frac{1}{8c^4} \left\{ 8\pi\delta(\mathbf{r}_N) \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_N - \frac{1}{r_N^3} \left[ (\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_N) \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \nabla + 2(\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{r}}_N)(\hat{\mathbf{B}} \cdot \nabla) \right] \right\} \\ & - \frac{3}{8c^4} \left\{ \frac{(\hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{r}}_N)(\hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_N)}{r_N^5} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \nabla \right\} \end{aligned} \quad (3.92)$$

La expresión de  $\hat{H}^{FC/d}$  se obtiene asumiendo que se está trabajando con sistemas de capa cerrada en su estado fundamental, de tipo singlete, habiendo considerado la aplicación de los operadores involucrados sobre dicho estado. Además, la contribución de  $\hat{H}^{FC/d}$  a la constante isotrópica, según la Ec. (3.92), toma la forma conocida reportada en las Refs. 56 y 57,

$$\sigma_{iso}^{FC/d} = \frac{1}{3} \text{Tr} \left( \frac{\partial^2 \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{H}^{FC/d} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{\partial \mu_{N_i} \partial B_j} \right) \Big|_{\boldsymbol{\mu}_N = \mathbf{B} = 0} \quad (3.93)$$

$$= -\frac{7\pi}{6c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \delta(\mathbf{r}_N) | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.94)$$

y de manera análoga, para el mecanismo asociado a  $\hat{H}^{SD/d}$ ,

$$\sigma_{iso}^{SD/d} = \frac{1}{3} \text{Tr} \left( \frac{\partial^2 \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{H}^{SD/d} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{\partial \mu_{N_i} \partial B_j} \right) \Big|_{\boldsymbol{\mu}_N = \mathbf{B} = 0} = 0 \quad (3.95)$$

En la Tabla 3.4 se presentan todas las correcciones de tipo diamagnéticas, dentro del formalismo **LRESC**, especificando sus respectivos acrónimos y los operadores involucrados en cada función de respuesta, así como el carácter de espín de las respectivas perturbaciones, y el orden en  $1/c$  de cada corrección. Tanto  $\hat{H}^{dia,nr}$  como  $\hat{H}^{DK}$  son operadores singletes.

Tabla 3.4: Correcciones diamagnéticas al apantallamiento magnético nuclear según el formalismo **LRESC**.

	$\hat{D}$	Orden en $1/c$	Función de respuesta <sup>a</sup>	Acrónimo
$H^{dia,nr}$	S	2	$\langle \Psi_0^{Sch}   \hat{H}^{dia,nr}   \Psi_0^{Sch} \rangle$	$\sigma_d^{nr}$
$H^{dia,nr}$	S	2+2	$\langle \langle \hat{H}^{dia,nr} ; \hat{H}^{Mv} \rangle \rangle$	$\sigma^{Mv/d}$
$H^{dia,nr}$	S	2+2	$\langle \langle \hat{H}^{dia,nr} ; \hat{H}^{Dw} \rangle \rangle$	$\sigma^{Dw/d}$
$H^{DK}$	-	4	$\langle \Psi_0^{Sch}   \hat{H}^{DK}   \Psi_0^{Sch} \rangle$	$\sigma^{DIAK} + \sigma^{PSO-OZ}$ $\sigma^{FC/d} + \sigma^{SD/d}$

<sup>a</sup> Las correcciones al apantallamiento se obtienen con las correspondientes derivadas de las funciones de respuesta, según se describe en la Ec. (3.69).

La lista de todas las correcciones **LRESC** para la parte diamagnética del tensor de apantallamiento, incluyendo la contribución no relativista, es

$$\begin{aligned} \sigma_d^{LRESC} = & \sigma_d^{nr} + \sigma^{Mv/d} + \sigma^{Dw/d} + \sigma^{PSO-OZ} \\ & + \sigma^{DIAK} + \sigma^{FC/d} + \sigma^{SD/d} \end{aligned} \quad (3.96)$$

### 3.3.4. Inclusión del mecanismo electrónico $\sigma^{SOS}$

Para moléculas en su estado fundamental singlete, se sabe que la contribución SOS no contribuye al valor isotrópico de la constante de apantallamiento,

$$\sigma_{iso}^{SOS} = 0 \quad (3.97)$$

Para sistemas lineales, los elementos diagonales de  $\sigma^{SOS}$  pueden obtenerse a partir de una relación formal con los elementos de  $\sigma^{SO}$ , la cual fue derivada por Azúa *et al.*<sup>83</sup>. Esta propuesta surgió debido a que  $\sigma^{SOS}$  no puede calcularse de manera directa, ya que no se cuenta con códigos computacionales capaces de realizar una respuesta cuadrática con tres operadores triplete, en donde uno de ellos corresponde a los componentes del espín total electrónico  $\hat{\mathbf{S}}$ . La regla de Azúa para sistemas moleculares de capa cerrada en su estado fundamental singlete, con un eje de revolución ( $\hat{z}$ ), establece que:

$$\sigma_{zz}^{SOS} = -2\sigma_{zz}^{SO} \quad (3.98)$$

y, debido a la condición de traza nula (3.97),

$$\sigma_{xx}^{SOS} = \sigma_{yy}^{SOS} = -2 \sigma_{zz}^{SOS} \quad (3.99)$$

Dado que la restricción respecto al cálculo de  $\sigma^{SOS}$  aún persiste, se desarrollan en la presente tesis dos formas diferentes de incluir  $\sigma^{SOS}$  en moléculas de cualquier simetría. La primera se basa en la propuesta derivada dentro del *modelo M-V*,<sup>131,132</sup> el cual fue introducido para describir el rol de los términos dependientes del espín en la relación entre la rotación del espín nuclear y el tensor de apantallamiento magnético de la RMN en el régimen relativista. La generalización de la corrección SOS al régimen relativista toma la forma<sup>132</sup>

$$\begin{aligned} \frac{1}{c}\nu^{4c} &= \frac{1}{c} \left( \nu_N^S - \nu_N^{atom,S} \right) \\ &\equiv \frac{1}{c} \left\langle \left\langle \frac{\hat{\mathbf{r}}_N \times \hat{\boldsymbol{\alpha}}}{r_N^3} ; \hat{\mathbf{S}}^{(4)} \right\rangle \right\rangle - \frac{1}{c} \left\langle \left\langle \frac{\hat{\mathbf{r}}_N \times \hat{\boldsymbol{\alpha}}}{r_N^3} ; \hat{\mathbf{S}}^{(4)} \right\rangle \right\rangle^{atom} \\ &\equiv \sigma^{SOS(4c)} \end{aligned} \quad (3.100)$$

donde  $\hat{\mathbf{S}}^{(4)}$  es el operador vectorial espín electrónico total de cuatro componentes. Para destacar que estas funciones de respuesta lineal permanecen dentro del dominio relativista se hará alusión a la inclusión del mecanismo  $\sigma^{SOS}$  a través de la Ec. (3.100) como  $\sigma^{SOS(4c)}$ .

La segunda propuesta se basa en la metodología de ajuste de cuadrados mínimos desarrollada en la Sección 3.1.2. Considerando que dentro del *modelo M-V* se ha establecido que el término de primer orden en una descomposición en serie de potencias de  $1/c^2$  de  $\nu^{4c}/c$  corresponde al mecanismo  $\sigma^{SOS}$ <sup>132</sup>, se propone en la presente tesis estimar dicha corrección mediante un ajuste por cuadrados mínimos de la curva obtenida para  $\nu^{4c}/c$  a partir de cálculos de cuatro componentes, variando artificialmente la velocidad de la luz. Se hará referencia a los resultados obtenidos a través de esta metodología como  $\sigma^{SOS(fit)}$ .

### 3.3.5. Generalización de los mecanismos diamagnéticos

En este apartado se generalizan los mecanismos diamagnéticos dentro del formalismo **LRESC**, a fin de incluirlos correctamente en la descripción de cada elemento del tensor de apantallamiento magnético nuclear. El punto de partida es la Ec. 62 de la Ref. 56, que describe los mecanismos electrónicos de orden  $1/c^4$  que contribuyen en la aproximación **NP**,

$$\mathcal{O}_d = -\frac{1}{8m^3c^4} \left\langle \Psi_0^{Sch} \left| \left[ \left\{ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \right\}^2 + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} p^2 \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} - \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}}^2 \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \left\{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{\mathbf{A}}^2 \right\} \right] \right| \Psi_0^{Sch} \right\rangle \quad (3.101)$$

Se desarrollarán los cuatro términos de la ecuación (3.101). Aplicando las relaciones (A.1), (C.9), (C.11) y (C.12) el segundo término puede expresarse como

$$\begin{aligned}\hat{\sigma} \cdot \hat{A} \hat{p}^2 \hat{\sigma} \cdot \hat{A} &= \hat{A} \cdot \hat{p}(\hat{p} \cdot \hat{A}) + \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{A} \cdot \hat{p} + i \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) + i \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p}(\hat{p} \cdot \hat{A}) \\ &\quad - \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \times \hat{A} + i \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{A} \cdot \hat{p} - i \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p}\end{aligned}$$

Agrupando los términos que son de tipo SD,

$$\hat{O}_{d2}^{SD} = i \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) + i \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p}(\hat{p} \cdot \hat{A}) + i \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{A} \cdot \hat{p} - i \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \quad (3.102)$$

estos pueden expresarse como

$$\hat{O}_{d2}^{SD} \stackrel{(C.12)(C.13)}{=} i \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \times \hat{A} + i \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{p} \cdot \hat{A}$$

Considerando que  $|\Psi_0^{Sch}\rangle$  representa un estado molecular fundamental de capa cerrada de tipo singlete, se obtiene que  $\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{O}_{d2}^{SD} | \Psi_0^{Sch} \rangle = 0$ . Para el tercer término de la Ec. (3.101) se tiene que

$$\begin{aligned}-\hat{\sigma} \cdot \hat{p} \hat{A}^2 \hat{\sigma} \cdot \hat{p} &\stackrel{(C.10)}{=} -\hat{\sigma} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \stackrel{(A.1)}{=} -\hat{\sigma} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} [\hat{A} \cdot \hat{p} + i \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p}] \\ &\stackrel{(C.11)}{=} -(\hat{p} \cdot \hat{A}) \hat{A} \cdot \hat{p} - i(\hat{p} \cdot \hat{A}) \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} - \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{A} \cdot \hat{p} - i \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \\ &\quad - i \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) \hat{A} \cdot \hat{p} + \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \\ &\quad + i \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{A} \cdot \hat{p} - \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p}\end{aligned}$$

Agrupando nuevamente los términos SD,

$$\hat{O}_{d3}^{SD} = -i(\hat{p} \cdot \hat{A}) \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} - i \hat{A} \cdot \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} - i \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) \hat{A} \times \hat{p} + i \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{A} \cdot \hat{p}$$

se tiene que

$$\hat{O}_{d3}^{SD} \stackrel{(C.12)(C.13)}{=} -i \hat{p} \cdot \hat{A} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} - i \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \times \hat{A} \hat{A} \times \hat{p} \Rightarrow \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{O}_{d3}^{SD} | \Psi_0^{Sch} \rangle = 0$$

El valor esperado de los dos términos analizados será

$$\begin{aligned}\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{O}_{d2} + \hat{O}_{d3} | \Psi_0^{Sch} \rangle &= \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{A} \cdot \hat{p}(\hat{p} \cdot \hat{A}) | \Psi_0^{Sch} \rangle - \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \times \hat{A} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\ &\quad - \langle \Psi_0^{Sch} | (\hat{p} \cdot \hat{A}) \hat{A} \cdot \hat{p} | \Psi_0^{Sch} \rangle + \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\ &\quad - \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} | \Psi_0^{Sch} \rangle\end{aligned}$$

donde

$$-\hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} - \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \times \hat{A} \stackrel{(C.12)}{=} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \times \hat{A} \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) - \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A})$$

con lo cual, empleando la relación (A.1),

$$\begin{aligned}\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) \hat{\sigma} \cdot \hat{A} \times \hat{p} | \Psi_0^{Sch} \rangle &= \langle \Psi_0^{Sch} | (\hat{p} \times \hat{A}) \cdot \hat{A} \times \hat{p} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\ \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \times \hat{A} \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) | \Psi_0^{Sch} \rangle &= \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{p} \times \hat{A} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) | \Psi_0^{Sch} \rangle \\ -\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) \hat{\sigma} \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) | \Psi_0^{Sch} \rangle &= -\langle \Psi_0^{Sch} | (\hat{p} \times \hat{A}) \cdot (\hat{p} \times \hat{A}) | \Psi_0^{Sch} \rangle\end{aligned}$$



El valor esperado será

$$\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{O}_{d2} + \hat{O}_{d3} | \Psi_0^{Sch} \rangle \stackrel{(C.12)}{=} \stackrel{(C.14)}{=} \langle \Psi_0^{Sch} | (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) \cdot \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle - \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) | \Psi_0^{Sch} \rangle$$

Para el potencial vector  $\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}}_B + \hat{\mathbf{A}}_N$ ,

$$\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} = 1/2 \hat{\mathbf{r}}_g \cdot \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - 1/2 \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_g \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{r_N^3} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} - \frac{1}{r_N^3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}}$$

Así, conservando sólo los términos bilineales en  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_N$  y  $\hat{\mathbf{B}}$ ,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) &\stackrel{(C.19)}{=} 1/2 \hat{\mathbf{r}}_g \cdot \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \cdot [-i \hat{\mathbf{B}}_N] - 1/2 \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_g \cdot \hat{\mathbf{p}} \cdot [-i \hat{\mathbf{B}}_N] \\ &\quad + \frac{1}{r_N^3} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \cdot [-i \hat{\mathbf{B}}] - \frac{1}{r_N^3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \cdot [-i \hat{\mathbf{B}}] \\ (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) \cdot \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} &\stackrel{(C.19)}{=} [-i \hat{\mathbf{B}}_N] \cdot 1/2 \hat{\mathbf{r}}_g \cdot \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + i \hat{\mathbf{B}}_N \cdot 1/2 \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_g \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ &\quad - i \hat{\mathbf{B}} \cdot \frac{1}{r_N^3} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} + i \hat{\mathbf{B}} \cdot \frac{1}{r_N^3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \cdot \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \end{aligned}$$

Considerando que

$$\frac{\partial B_{N,i}}{\partial \mu_{N,j}} \stackrel{(C.4)}{=} \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}_N) \delta_{ij} + \frac{3r_{N,j} r_{N,i} - r_N^2 \delta_{ij}}{r_N^3} \quad (3.103)$$

y aplicando la notación de la Ref. 56, se define

$$\frac{\partial^2 [\hat{O}_{d2} + \hat{O}_{d3}]}{\partial \hat{\mu}_{N,i} \partial \hat{B}_j} = \hat{W}'_{2,ij} = \frac{\partial^2 [-\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) + (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) \cdot \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}}]}{\partial \hat{\mu}_{N,i} \partial \hat{B}_j}$$

Derivando según la expresión (3.103), situando el origen de gauge  $\mathbf{r}_g$  en la posición del núcleo  $\mathbf{r}_N$ , y considerando las relaciones (C.20), (C.21) y (C.22),

$$\begin{aligned} \hat{W}'_{2,ij} = &+ \frac{i}{2} [\hat{p}_j \hat{r}_{N,i} - (\hat{p}_j \hat{r}_{N,i})] \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) + \frac{3i}{2} [\hat{p}_j \hat{r}_{N,k} - (\hat{p}_j \hat{r}_{N,k})] \frac{\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,k}}{\hat{r}_N^5} \\ &- \frac{i}{2} [\hat{p}_j \hat{r}_{N,i} - (\hat{p}_j \hat{r}_{N,i})] \frac{1}{\hat{r}_N^3} - \frac{i}{2} [\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_N - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_N)] \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) \delta_{ij} \\ &- \frac{3i}{2} [\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_N - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_N)] \frac{\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,j}}{\hat{r}_N^5} + \frac{i}{2} [\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_N - (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_N)] \frac{1}{\hat{r}_N^3} \delta_{ij} \\ &- \frac{i}{2} \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) \hat{r}_{N,i} \hat{p}_j - \frac{3i}{2} \frac{\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,k}}{\hat{r}_N^5} r_{N,k} \hat{p}_j + \frac{i}{2} \frac{1}{\hat{r}_N^3} \hat{r}_{N,i} \hat{p}_j \\ &+ \frac{i}{2} \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) \delta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{3i}{2} \frac{\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,j}}{\hat{r}_N^5} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} - \frac{i}{2 \hat{r}_N^3} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \delta_{ij} \end{aligned}$$

Desarrollando el valor esperado del operador,

$$\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{p}_j \hat{r}_{N,i} | \Psi_0^{Sch} \rangle \stackrel{(C.8)}{=} - \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{r}_{N,i} \hat{p}_j | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.104)$$

se tiene que

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{W}'_{2,ij} | \Psi_0^{Sch} \rangle &= \langle \Psi_0^{Sch} | \left\{ \frac{8\pi i}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) [\hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \delta_{ij} - \hat{r}_{N,i} \hat{p}_j] + \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) \delta_{ij} \right\} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_0^{Sch} | \left\{ -\frac{i}{\hat{r}_N^3} [\hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \delta_{ij} + 2 \hat{r}_{N,i} \hat{p}_j] \right\} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_0^{Sch} | \left( \frac{3 \hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,j} - \hat{r}_N^2 \delta_{ij}}{\hat{r}_N^5} + 3i \frac{\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,j}}{\hat{r}_N^5} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \right) | \Psi_0^{Sch} \rangle \end{aligned}$$

pero dado que

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_0^{Sch} | \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle &= \langle \Psi_0^{Sch} | \delta(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}}_N) (\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}}_N) \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\
 &= \Psi(\mathbf{r} = \mathbf{R}_N) (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_N) \frac{\partial \Psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}_N} = 0 \\
 \Rightarrow \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{W}'_{2,ij} | \Psi_0^{Sch} \rangle &= \langle \Psi_0^{Sch} | \left\{ \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) \delta_{ij} - \frac{i}{\hat{r}_N^3} [\hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \delta_{ij} + 2\hat{r}_{N,i} \hat{p}_j] \right\} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\
 &\quad + \langle \Psi_0^{Sch} | \left\{ + \frac{3\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,j} - \hat{r}_N^2 \delta_{ij}}{\hat{r}_N^5} + 3i \frac{\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,j}}{\hat{r}_N^5} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \right\} | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.105)
 \end{aligned}$$

Para recuperar la contribución a la parte isotrópica, estudiada en la Ref. 56, se observa que

$$\langle \Psi_0^{Sch} | -\frac{i}{\hat{r}_N^3} [3\hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} + 2\hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}}] + \frac{3i}{\hat{r}_N^3} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle \stackrel{(C.1)}{=} 4\pi \langle \Psi_0^{Sch} | \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.106)$$

$$\Rightarrow W'_{2,iso} = \frac{1}{3} \langle \Psi_0^{Sch} | [8\pi \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) + 4\pi \delta(\hat{\mathbf{r}}_N)] | \Psi_0^{Sch} \rangle = 4\pi \langle \Psi_0^{Sch} | \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.107)$$

Resta analizar el primero y el último término de (3.101). Se conservan sólo los términos que no dependen del espín electrónico y que son bilineales en  $A_B$  y  $A_N$ . Dado que

$$\begin{aligned}
 \{ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \} &\stackrel{(C.12)}{=} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + i\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot [\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}}] + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + i\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} \\
 &\stackrel{(C.15)}{=} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}_T \stackrel{(C.13),(C.14)}{=} 2\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}_T \quad (3.108)
 \end{aligned}$$

para el primer término se tiene, según (3.108), (C.16), (C.17) y la Ec. 66 de la Ref. 56 que

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{8m^3c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \left[ \{ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \}^2 \right] | \Psi_0^{Sch} \rangle &= -\frac{1}{m^3c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\mathbf{A}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}}_B \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\
 &\quad - \frac{1}{4m^3c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\mathbf{B}}_N \cdot \hat{\mathbf{B}} | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.109)
 \end{aligned}$$

y para el último,

$$-\frac{1}{8m^3c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \left[ \{ \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{\mathbf{A}}^2 \} \right] | \Psi_0^{Sch} \rangle \stackrel{(C.18)}{=} -\frac{1}{2m^3c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\mathbf{A}}_B \cdot \hat{\mathbf{A}}_N \hat{\mathbf{p}}^2 | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.110)$$

De acuerdo a los desarrollos realizados para los cuatro términos de (3.101), la contribución a la componente diamagnética en la aproximación NP de orden  $1/c^4$  es

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\mathcal{O}}_d | \Psi_0^{Sch} \rangle}{\partial \hat{B}_j \partial \hat{\mu}_{N,i}} &\stackrel{(3.109)}{=} -\frac{1}{m^3c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \frac{\partial^2 (\hat{\mathbf{A}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}}_B \cdot \hat{\mathbf{p}})}{\partial \hat{B}_j \partial \hat{\mu}_{N,i}} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\
 &\quad - \frac{1}{4m^3c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \frac{\partial^2 (\hat{\mathbf{B}}_N \cdot \hat{\mathbf{B}})}{\partial \hat{B}_j \partial \hat{\mu}_{N,i}} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\
 &\quad \stackrel{(3.105)}{-} \frac{1}{8} \langle \Psi_0^{Sch} | \left\{ \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}_N) \delta_{ij} - \frac{i}{\hat{r}_N^3} [\hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \delta_{ij} + 2\hat{r}_{N,i} \hat{p}_j] \right\} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\
 &\quad \stackrel{(3.105)}{-} \frac{1}{8} \langle \Psi_0^{Sch} | \left\{ + \frac{3\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,j} - \hat{r}_N^2 \delta_{ij}}{\hat{r}_N^5} + 3i \frac{\hat{r}_{N,i} \hat{r}_{N,j}}{\hat{r}_N^5} \hat{\mathbf{r}}_N \cdot \hat{\mathbf{p}} \right\} | \Psi_0^{Sch} \rangle \\
 &\quad \stackrel{(3.110)}{-} \frac{1}{2m^3c^4} \langle \Psi_0^{Sch} | \frac{\partial^2 (\hat{\mathbf{A}}_B \cdot \hat{\mathbf{A}}_N \hat{\mathbf{p}}^2)}{\partial \hat{B}_j \partial \hat{\mu}_{N,i}} | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (3.111)
 \end{aligned}$$

lo cual representa la corrección generalizada para la descripción de todos los elementos del tensor de apantallamiento, según se expresa en la Ec. (3.88).

## Efectos de violación de la paridad

Recientemente, se han explorado los efectos de violación de la paridad (PV) en distintas propiedades moleculares, buscando sistemas en los que los mismos puedan ser cercanos a los actuales niveles de precisión experimental. Para las moléculas quirales  $\text{CHFCIBr}$  y  $\text{CHFBrI}$ , se evaluaron las correcciones de orden superior a los efectos de PV en el apantallamiento magnético nuclear de la RMN y las constantes del tensor de acoplamiento indirecto entre espines nucleares mediante cálculos de teoría de respuesta lineal de primeros principios.<sup>133</sup> Los valores reportados de los efectos de PV en las constantes de apantallamiento isotrópico de bromo y yodo están entre  $10^{-9}$  y  $10^{-8}$  ppm respectivamente, mientras que la mayor contribución de PV predicha para el desdoblamiento de niveles en el acoplamiento espín-espín es  $7,2 \times 10^{-9}$  Hz en  $\text{CHFBrI}$  para el acoplamiento yodo-flúor. Los cálculos de efectos de PV en la constante de rotación nuclear isotrópica para el Po en  $\text{H}_2\text{Po}_2$  predicen valores que alcanzan hasta  $10^{-3}$  Hz. En el mismo sistema, los efectos de PV para la constante de apantallamiento isotrópico de Po son del orden de  $10^{-3}$  ppm.<sup>134</sup> Para las contribuciones de PV a la rotación nuclear y la constante de apantallamiento de RMN, la relatividad juega un papel crucial al describir los centros quirales de uranio.<sup>135</sup>

En el presente Capítulo se desarrolla la expresión formal en un marco relativista de cuatro componentes para describir los efectos de PV en el EFG. El operador gradiente de campo eléctrico, que cuantifica la magnitud del cambio del campo eléctrico en una posición atómica debido a la distribución de carga electrónica y la presencia de otros núcleos, es muy sensible a la forma de la función de onda cerca del núcleo en estudio, de modo que el valor esperado cambiará considerablemente cuando se tomen en cuenta los efectos relativistas.<sup>29,54</sup> Por otra parte, los NQM son relevantes en la física nuclear, y pueden ser utilizados para probar la precisión de los marcos teóricos que describen las propiedades nucleares.<sup>3-5</sup> Dado que los efectos relativistas juegan un papel crucial en la descripción del EFG cuando están involucrados elementos pesados, es imprescindible el empleo de métodos precisos en la descripción de dichos efectos. El EFG depende principalmente del comportamiento de los electrones de valencia cerca de los núcleos, mientras que las contribuciones de los orbitales del núcleo suelen permanecer por debajo del 15 % como consecuencia de la pequeña polarización de las densidades esféricas del núcleo.<sup>1,44,100</sup> Los efectos de considerar núcleos de tamaño finito sobre el campo eléctrico interno y el EFG también han sido estudiados ampliamente. Por ejemplo, está bien establecido que adoptar un modelo nuclear de tamaño finito con funciones gaussianas para la determinación de la función de onda electrónica influye significativamente en la energía total de la molécula, aunque su impacto en el EFG sigue siendo despreciable.<sup>44,136</sup>

El método *point charge nuclear quadrupole moment* permite una descripción computacional de nú-

cleos finitos sin simetría esférica. Sin embargo, su precisión depende en gran medida de parámetros como la carga  $\zeta$ , la distancia  $d$  entre las cargas y el centro del núcleo, y las magnitudes de las cargas.<sup>102,137</sup> Más recientemente, Helgaker *et al.* derivaron expresiones formales para el campo eléctrico interno y las integrales del EFG para una distribución de carga nuclear gaussiana finita utilizando funciones gamma incompletas, modificando la contribución nuclear al EFG en la posición del núcleo en estudio, para sistemas moleculares.<sup>138</sup> El modelo *aspherical pseudoatom model* es otra metodología que permite también describir computacionalmente núcleos no esféricamente simétricos, y da resultados de EFG en muy buen acuerdo con aquellos obtenidos con una distribución de carga nuclear gaussiana finita.<sup>139–141</sup>

En 2012, Filatov *et al.* exploraron los efectos de los modelos nucleares de tamaño finito dentro del formalismo de Eliminación Normalizada de la Componente Pequeña (NESC, por sus siglas en inglés), considerando la interacción cuadrupolar nuclear como una perturbación y diferenciando la energía molecular total con respecto a los componentes del momento cuadrupolar nuclear.<sup>50</sup> Informaron una variación de menos del 0.2% en el EFG debido a los efectos de tamaño finito, incluso para elementos pesados como el mercurio en los compuestos  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3$ ). Más recientemente, en 2019, Gaul *et al.* desarrollaron una expresión para el campo eléctrico interno en las posiciones nucleares generado por núcleos de forma gaussiana en sistemas moleculares.<sup>142</sup> Un año después, Gaul y Berger ampliaron estos conocimientos, sugiriendo que tales efectos podrían volverse significativos para el EFG en moléculas que contienen elementos pesados.<sup>63</sup>

En cuanto a los efectos relativistas por la presencia de átomos pesados, el EFG del uranio en  $(\text{UO}_2)^{2+}$  fue estudiado cualitativamente por Larsson y Pyykkö<sup>143</sup> quienes atribuyeron su gran valor al *core-hole* del orbital  $6p$ . Esto fue estudiado también por de Jong *et al.*,<sup>144</sup> considerando además las contribuciones de otros orbitales que cancelan en gran medida las del *core-hole* del orbital  $6p$ . Las contribuciones de los orbitales moleculares en los compuestos de uranio han sido ampliamente analizadas desde entonces.<sup>30,145,146</sup> Recientemente, Pototschnig *et al.* realizaron cálculos relativistas del EFG en la posición de uranio en el complejo uranilo tris-nitrato  $([\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-)$  empleando el Hamiltoniano X2C-AMFI a nivel de correlación CCSD,<sup>147</sup> encontrando una muy buena concordancia con los valores experimentales para el NQCC de varios isótopos de uranio en el estado sólido.<sup>148</sup> Para los compuestos quirales de uranio, los efectos de PV en las transiciones vibracionales fueron analizados hace algunos años,<sup>149</sup> encontrándose que están en el rango de Hz, lo que convierte a estos sistemas en candidatos prometedores para futuras mediciones experimentales de PV. También se demostró que los sutiles efectos de la estructura electrónica, más que una ley que escala exclusivamente con  $Z^5$ , son la causa de la amplificación de los efectos de PV en estas moléculas quirales que contienen uranio.

## 4.1. Efectos de violación de la paridad en el EFG

En el régimen relativista, el operador efectivo de interacción electrón-núcleo que viola la paridad, correspondiente al intercambio de bosón  $Z^0$  de menor orden entre electrones y núcleos, está dado por<sup>150,151</sup>

$$\hat{H}^{PV} = \frac{G_F}{2\sqrt{2}} \sum_{i,K} Q_{w,K} \gamma_i^5 \hat{\rho}_K(\mathbf{r}_i) - \frac{G_F(1 - 4\sin^2\theta_W)}{\sqrt{2}} \sum_{i,K} \lambda_K \hat{\alpha}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_K \hat{\rho}_K(\mathbf{r}_i) \quad (4.1)$$

donde los nucleones se consideran no relativistas dentro de los núcleos<sup>152</sup>. Los índices  $i$  y  $K$  recorren todos los electrones y núcleos, respectivamente, de modo que  $\hat{H}_K^{PV}$  corresponde a la contribución proveniente del núcleo  $K$ .  $G_F$  es la constante de acoplamiento de Fermi, cuyo valor más reciente es  $G_F \approx 2,22516 \times 10^{-14}$  u.a.<sup>153</sup>. La carga nuclear débil es  $Q_{w,K} = Z_K(1 - 4\sin^2\theta_W) - N_K$ , donde  $Z_K$  y  $N_K$  son el número de protones y neutrones del núcleo  $K$ , respectivamente. El valor más reciente del *sine-squared weak mixing angle*  $\theta_W$  es  $0.2387(5)$ <sup>154</sup>. Las matrices de Dirac  $\gamma_i^5$  y  $\hat{\alpha}_i$  operan sobre los espinores del electrón  $i$ ;  $\mathbf{r}_i$  es la posición del electrón  $i$  con respecto al origen de coordenadas,  $\hat{\rho}_K(\mathbf{r}_i)$  es la distribución de densidad de nucleones normalizada del núcleo  $K$  en la posición del electrón  $i$ ;  $\lambda_K$  es un parámetro dependiente del estado nuclear (estimado en un orden de 1 a 10 para núcleos pesados<sup>155</sup>), y  $\hat{\mathbf{I}}_K$  es el operador de espín nuclear adimensional. La contribución PV a la energía electrónica,  $E^{PV}$ , se calcula como el valor esperado de la Ec. (4.1).

El primer y segundo término en el lado derecho de la Ec. (4.1) se conocen como las contribuciones independientes y dependientes del espín nuclear al Hamiltoniano efectivo de PV. Nos referiremos a estos términos como  $H_{SI}^{PV}$  y  $H_{SD}^{PV}$ . En ausencia de campos magnéticos externos, dado que  $\hat{\alpha}_i$  es un operador impar, el término  $H_{SD}^{PV}$  se reduce a una suma de términos sobre los espines nucleónicos que se cancelan de a pares, dejando una contribución sólo del espín impar.<sup>152</sup> En general, esta contribución es mucho menor (menos del 1 %) que la proveniente del término  $H_{SI}^{PV}$ . Las contribuciones que surgen debido al intercambio de bosones  $Z_0$  virtuales entre dos electrones, y debido al momento anapolar nuclear, se descartan; la primera se estima ser del mismo orden de magnitud que el término  $H_{SD}^{PV}$ .<sup>85,151,152</sup> El momento anapolar nuclear es cero para núcleos sin espín nuclear neto. En caso contrario, puede considerarse su efecto mediante una elección apropiada de la constante de acoplamiento  $\lambda_K$ .<sup>142</sup>

En la presente tesis se estudian los efectos de PV sobre el EFG aplicando teoría de perturbaciones, donde el estado fundamental no perturbado  $|\psi^{(0)}\rangle$  se perturba por el Hamiltoniano efectivo de PV,  $\hat{H}^{PV}$ . Bajo este enfoque, el cálculo del valor medio de un dado operador  $\hat{O}$  se expresa como

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \approx \langle \psi^{(0)} | \hat{O} | \psi^{(0)} \rangle + \langle \langle \hat{O} ; \hat{H}^{PV} \rangle \rangle \quad (4.2)$$

donde  $\langle \langle ; \rangle \rangle$  representa la función de respuesta lineal entre ambos operadores. Cuando se estudian sistemas que contienen átomos pesados, la inclusión de efectos relativistas es necesaria, y la función de respuesta lineal a frecuencia cero puede calcularse utilizando la teoría de propagadores de polarización<sup>156–158</sup>,

$$\langle \langle \hat{O}^P ; \hat{O}^Q \rangle \rangle_{w=0} = \mathbf{b}^P \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}^Q \quad (4.3)$$

La función de respuesta lineal se construye a partir de los elementos matriciales de la propiedad  $\mathbf{b}^P$  y  $\mathbf{b}^Q$  (los perturbadores) y el propagador principal  $\mathbf{M}^{-1}$ . En un formalismo de 4c, se deben considerar todas las posibles excitaciones que contribuyen a la propiedad en estudio; esto incluye excitaciones

desde estados electrónicos ocupados de energía positiva a estados electrónicos virtuales de energía positiva (excitaciones  $e-e$ ) y a estados electrónicos virtuales de energía negativa (excitaciones  $e-p$ ).<sup>156</sup>

El tensor de acoplamiento del NQM pueden utilizarse como una herramienta para evaluar la precisión de los desarrollos teóricos en la descripción de los efectos de PV en sistemas moleculares.<sup>63</sup> Considerando al Hamiltoniano efectivo de PV como una perturbación, la componente principal del EFG se obtiene como un valor esperado sobre la función de onda perturbada, de acuerdo con la Ec. (4.2),<sup>159</sup>

$$\langle \psi | \hat{V}_{ZZ}(\mathbf{R}_N) | \psi \rangle \approx \langle \psi^{(0)} | \hat{V}_{ZZ}(\mathbf{R}_N) | \psi^{(0)} \rangle + \langle \langle \hat{V}_{ZZ}(\mathbf{R}_N) ; \hat{H}^{PV} \rangle \rangle \quad (4.4)$$

donde  $|\psi^{(0)}\rangle$  y  $|\psi\rangle$  corresponden a las funciones de onda no perturbada y perturbada, respectivamente. Las contribuciones de PV a  $\langle V_{ZZ} \rangle$  están descritas por el segundo término en la Ec. (4.4), al que se hará referencia como  $V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_N)$ . Como se mencionó anteriormente, la principal contribución a  $\hat{H}^{PV}$  proviene del término independiente del espín nuclear en la Ec. (4.1), por lo que la contribución de PV al EFG puede aproximarse reteniendo sólo  $\hat{H}_{SI}^{PV}$  en  $\hat{H}^{PV}$ , y de acuerdo con la Ec. (4.1),

$$V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_N) \approx \sum_K Q_{w,K} \langle \langle \hat{V}_{ZZ}(\mathbf{R}_N) ; \frac{G_F}{2\sqrt{2}} \sum_i \gamma_i^5 \rho_K(\mathbf{r}_i) \rangle \rangle \quad (4.5)$$

Además, dado que los dos operadores involucrados dan lugar a contribuciones principalmente en las regiones nucleares, podemos aproximar los efectos de PV en el EFG sobre la posición del núcleo  $N$  considerando sólo su contribución

$$V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_N) \approx Q_{w,N} \langle \langle \hat{V}_{ZZ}(\mathbf{R}_N) ; \frac{G_F}{2\sqrt{2}} \sum_i \gamma_i^5 \rho_N(\mathbf{r}_i) \rangle \rangle \quad (4.6)$$

La contribución a  $V_{ZZ}^{PV}$  proveniente de la parte nuclear del operador EFG será nula, ya que no es perturbada por  $\hat{H}^{PV}$ , y solo la contribución electrónica debe ser considerada en las Ecs. (4.5) y (4.6). Los efectos de PV sobre el EFG dan lugar a contribuciones de PV en el NQCC del núcleo  $N$   $\nu_N$ , y de acuerdo con la Ec. (2.7), pueden obtenerse teóricamente a partir de valores tabulados de  $Q_N$  y cálculos de  $V_{ZZ}^{PV}$  como

$$\nu_N^{PV} = \frac{e}{h} Q_N V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_N) \quad (4.7)$$

#### 4.1.1. Precisión experimental

En una molécula, el EFG en la posición de un núcleo se debe a la asimetría en la distribución de carga local causada por los electrones y núcleos circundantes. La energía de un cuadrupolo nuclear está cuantizada según su orientación dentro del EFG. En la resonancia cuadrupolar nuclear, se inducen transiciones por una radiofrecuencia.<sup>160</sup> En fase líquida, el promedio isotrópico de los términos de energía que involucran al EFG es cero, por lo que las posiciones de las líneas en un espectro de RMN no se ven afectadas por el NQCC, y los estudios de RMN (y de resonancia cuadrupolar nuclear) sobre desdoblamiento cuadrupolares deben realizarse en estado sólido, a menudo a baja temperatura. El desdoblamiento cuadrupolar también se puede observar en la espectroscopía Mössbauer. En espectros de RMN, anchos de línea de algunos kilohertzios pueden reducirse a 100 Hz o menos mediante el uso de campos intesos y técnicas como la irradiación de alta potencia o de *magic angle spinning*. El tiempo de relajación es de gran importancia en la espectroscopía de RMN. Por otro lado, en fase gaseosa, para moléculas pequeñas el NQCC puede medirse como desdoblamientos

hiperfinos en resonancia magnética o eléctrica con las técnicas de haz molecular y de espectroscopía de microondas. [99,161](#)

Tabla 4.1: Desviación estándar ( $\sigma$ ) en mediciones experimentales de la constante **NQCC** en experimentos recientes con diferentes técnicas.

Año	Técnica	Sistema(Átomo)	$\sigma$ [MHz]	Ref.
1997	Espectroscopía infrarroja de alta resolución combinada con espectroscopía de microondas	CHFClBr(Br)	$3 \times 10^{-3}$	[ <a href="#">162</a> ]
2006	Ablación láser en un <i>pulsed-jet</i>	CuI (I) and AgI (I)	$1 \times 10^{-3}$	[ <a href="#">163</a> ]
2016	Técnicas de haz Molecular y Espectroscopía de Microondas	ClF (Cl)	$1 \times 10^{-4}$	[ <a href="#">99</a> ]
2020	Espectroscopía de Microondas	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N (N)	$2 \times 10^{-3}$	[ <a href="#">164</a> ]
2022	Espectroscopía de Microondas	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> BrO (Br)	$2 \times 10^{-3}$	[ <a href="#">165</a> ]

Dado que se espera que los efectos de PV en el **NQCC** sean pequeños, es importante analizar si podrían ser medibles con las técnicas actuales. En la Tabla 4.1 se resumen los experimentos recientes que se llevaron a cabo con diferentes técnicas para medir el **NQCC**, presentando aquellos con las menores desviaciones estándar ( $\sigma$ ).

# Parte IV

## Resultados



## Gradiente de campo eléctrico

En este capítulo se presentan los resultados numéricos obtenidos en la descripción del EFG aplicando los desarrollos teóricos expuestos en esta tesis.

Se presentan resultados para las series de dihalógenos XY ( $X, Y = \text{F, Cl, Br, I, At}$ ), incluyendo también efectos de correlación a nivel DFT y coupled cluster con excitaciones simples y dobles (CCSD). Por otra parte, se comparan los resultados obtenidos con las estimaciones provistas por el método de ajuste de cuadrados mínimos. Para la serie de haluros de hidrógeno HX ( $X, Y = \text{F, Cl, Br, I, At}$ ) se presentan los resultados del EFG en la posición de los halógenos sin incluir efectos de correlación, a fin de analizar el desempeño de los resultados a nivel LRESC así como compararlos con resultados obtenidos a través de la teoría de perturbaciones directas (DPT). Se presentan también resultados obtenidos para el EFG en los sistemas lineales que contienen mercurio  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), en la posición del mercurio. Finalmente, en los sistemas tetrahédricos  $\text{CHF}_2\text{Br}$  y  $\text{CH}_2\text{FX}$  y quirales  $\text{CHFCIX}$  ( $X = \text{Br, I, At}$ ) se presentan los resultados para el EFG en la posición de los halógenos incluyendo efectos de correlación. Con los resultados obtenidos para el EFG en los dihalógenos y los sistemas tetrahédricos y quirales, se obtienen resultados para el NQM de los núcleos de Cl, Br y I.

Los cálculos relativistas de cuatro componentes se realizan con funciones de onda obtenidas con el método de Dirac-Hartree-Fock según la implementación del código DIRAC.<sup>166</sup> Las componentes pequeñas de la función de onda se obtienen empleando la prescripción UKB. Se obtienen resultados empleando el Hamiltoniano independiente del espín (SF)<sup>125</sup> denotados como 4c-SF, para distinguir entre contribuciones de tipo SR y SD. En este caso necesariamente se obtienen las componentes pequeñas de la función de onda empleando la prescripción RKB. Se incluye la correlación electrónica a nivel DFT con los funcionales de densidad LDA<sup>167</sup>, B3LYP<sup>168</sup> y PBE0<sup>169</sup>, así como a nivel CCSD. Se emplea además la corrección coulombica LVCORR<sup>170</sup> debido a la buena relación entre precisión y demanda computacional. Los cálculos no relativistas así como las contribuciones de los mecanismos electrónicos que provienen del modelo LRESC se obtienen con el código DALTON.<sup>171</sup> El programa PySCF<sup>172</sup> se emplea para el cálculo de la corrección  $\Delta^{SO-S}$  de orden  $1/c^4$ . Las respectivas integrales se implementan en la librería de acceso libre para integrales gaussianas analíticas libcint.<sup>173</sup> En todos los casos se utiliza el conjunto de funciones de base gaussianas dyall.cv4z<sup>174</sup>, a excepción de los cálculos correlacionados a nivel CCSD, donde se emplea el conjunto dyall.cv2z por restricciones en la demanda computacional. Los resultados para el EFG se presentan en unidades atómicas (u.a.).

Las distancias de enlace en los dihalógenos y en los sistemas que contienen mercurio se optimizan

con el programa DIRAC a nivel Dirac-Hartree-Fock con el conjunto de funciones de base dyall.cv4z y empleando la prescripción UKB. Se introduce además la corrección coulombica LVCORR y se emplea una distribución nuclear de carga gaussiana para todos los núcleos. Las longitudes de enlace de los haluros de hidrógeno HX ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) corresponden a valores experimentales de la Ref. 175. Las estructuras tetrahédricas y quirales se optimizan de igual manera que los dihalógenos y los sistemas que contienen mercurio, pero se obtienen también las correspondientes estructuras incluyendo correlación a nivel DFT. Las geometrías optimizadas para estos sistemas se encuentran disponibles en la Información Suplementaria Electrónica de la Ref. 62.

## 5.1. Aproximación a primer orden en el esquema LRESC

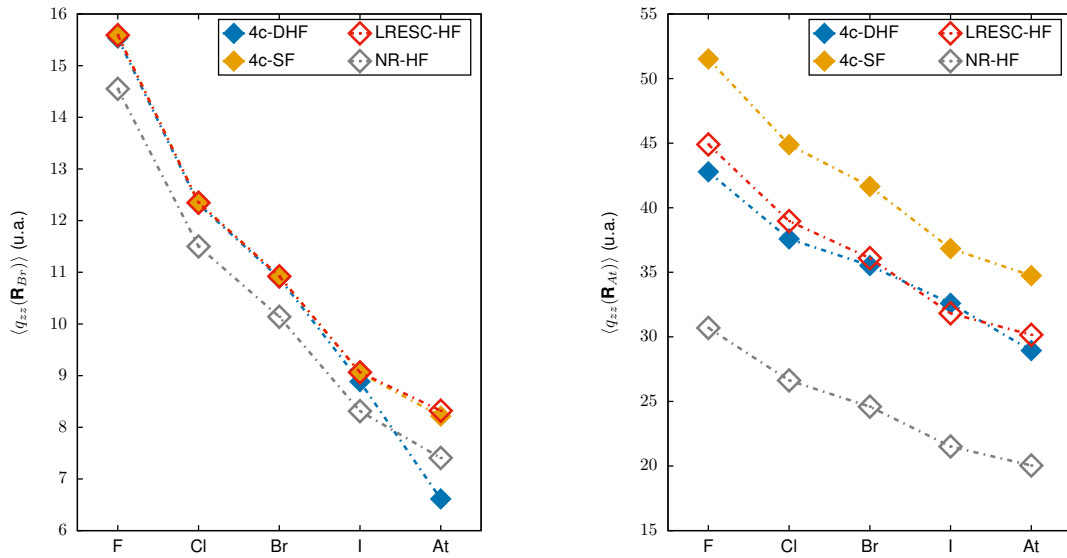
En esta sección se estudian los mecanismos electrónicos que dan lugar a los efectos relativistas en el EFG según el formalismo LRESC en los dihalógenos XY ( $X, Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ). Se presentan además los efectos de correlación electrónica, y se introducen también los resultados obtenidos a través del método de ajuste de cuadrados mínimos.

### 5.1.1. Descripción de los efectos relativistas

En este apartado se estudia el desempeño del formalismo LRESC en la reproducción de los efectos relativistas en el EFG en sistemas que contienen hasta dos átomos pertenecientes a la sexta fila de la tabla periódica. Se presentan los resultados para la contribución electrónica al EFG,  $\langle \hat{q}_{zz} \rangle$ .

La Fig. 5.1 presenta los resultados relativistas (4c-DHF) y no relativistas (NR-HF) de  $\langle q_{zz} \rangle$ , en los sistemas BrX y AtX ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) en las posiciones nucleares de Br y At. Para el átomo de Br, se observa que los efectos relativistas son positivos cuando el halógeno sustituyente no es muy pesado; sin embargo, a medida que aumenta su peso, los efectos relativistas se vuelven negativos, como en el caso de la molécula BrAt. Por otro lado, los efectos relativistas en  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición nuclear del átomo de At son significativos, como es de esperarse. En la Fig. 5.1 se observa que los efectos relativistas representan más del 40 % con respecto al valor no relativista para todos los átomos halógenos sustituyentes. Esto implica que, al realizar cálculos de  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición de un átomo pesado, es necesario incluir efectos relativistas para obtener resultados confiables, incluso cuando un átomo liviano está unido al átomo pesado.

Figura 5.1: Resultados obtenidos a nivel 4c-DHF, NR-HF, LRESC-HF y 4c-SF de  $\langle q_{zz} \rangle$  en BrX y AtX (X = F, Cl, Br, I, At).



### 5.1.2. Mecanismos electrónicos

A fin de estudiar el origen electrónico de los efectos relativistas, así como el carácter de espín de los mismos, se realizan cálculos a nivel LRESC-HF y 4c-DHF; además, se llevan a cabo cálculos 4c-SF con el fin de analizar la relevancia de las contribuciones dependientes del espín. Estos resultados se observan en la Fig. 5.1, para las moléculas BrX y AtX (X = F, Cl, Br, I, At).

En los sistemas BrX, los valores 4c-DHF, LRESC-HF y 4c-SF en la posición del bromo son muy cercanos entre sí, a excepción del sistema BrAt, donde se observa una diferencia de 1.7 u.a. entre los valores LRESC-HF y 4c-DHF, mientras que los valores LRESC-HF y 4c-SF permanecen próximos entre sí. En los sistemas AtX, los resultados LRESC-HF son semejantes a los valores 4c-DHF, incluso en la molécula más pesada, At<sub>2</sub>. La mayor diferencia se observa para el sistema AtF, donde alcanza las 2.1 u.a. (5%). Sin embargo, se observa en la Fig. 5.1 (dcha) que la tendencia de los resultados LRESC-HF es semejante a la de los resultados 4c-SF, donde la diferencia entre ambos, para toda la serie, se mantiene casi constante. Estos resultados en ambos conjuntos de sistemas muestran que las correcciones de orden  $1/c^2$  no son lo suficientemente precisas para reproducir con exactitud los valores relativistas cuando la molécula contiene un átomo perteneciente a la sexta fila de la tabla periódica. La inclusión de correcciones de orden  $1/c^4$  en el formalismo LRESC se analizará más adelante.

Por otro lado, la Fig. 5.1 muestra que en la posición de un átomo de tamaño medio, como Br, los términos dependientes del espín no son tan importantes, excepto en la molécula BrAt, donde el sustituyente es mucho más pesado que el átomo en estudio, y la contribución de dichos términos es de 1.6 u.a. En todos los sistemas que contienen astato, los resultados 4c-SF son entre 5.8 y 8.7 u.a. mayores que los valores 4c-DHF. Esto indicaría que los términos dependientes del espín electrónico son relevantes cuando hay átomos pesados involucrados, según se observó también en estudios anteriores<sup>30,176</sup>. No obstante, los resultados LRESC-HF incluyendo los mecanismos electrónicos de tipo SR de orden  $1/c^2$  son cercanos a los valores 4c-DHF. Por ello, para dilucidar este comportamiento,

en la Sección 5.1.4 se comparan los resultados obtenidos a nivel LRESC-HF con aquellos propios del método de las regresiones.

Para un análisis detallado, la Tabla 5.1 muestra los resultados de  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición del Br y At para toda la serie de moléculas estudiadas, incluyendo todas las correcciones relativistas proporcionadas por el formalismo LRESC a orden  $1/c^2$ . En la última columna se presentan algunos valores tomados de la literatura.

Tabla 5.1: Resultados  $\langle q_{zz} \rangle$  (u.a.) en los sistemas BrX y AtX (X = F, Cl, Br, I, At) a nivel NR-HF, LRESC-HF, 4c-SF y 4c-DHF. Se detallan los distintos mecanismos electrónicos del formalismo LRESC, así como resultados de la literatura.

Molécula		NR-HF	Mecanismos LRESC				total LRESC-HF	4c-SF	4c-DHF	Otros
X			$\Delta^{Mv}$	$\Delta^{Dw}$	$\Delta^{kin}$	$\Delta^{pp}$				
Br	F	14.552	1.623	0.006	-0.452	-0.138	15.590	15.593	15.535	
	Cl	11.500	1.368	-0.056	-0.358	-0.108	12.346	12.351	12.319	13.04 <sup>a</sup>
	Br	10.139	1.060	0.149	-0.327	-0.100	10.922	10.923	10.890	10.436 <sup>b</sup>
	I	8.313	0.692	0.419	-0.275	-0.086	9.064	9.055	8.883	
	At	7.406	-0.046	1.300	-0.252	-0.086	8.321	8.216	6.614	
At	F	30.694	23.802	-0.860	-6.219	-2.520	44.897	51.516	42.779	
	Cl	26.627	21.625	-1.786	-5.360	-2.141	38.964	44.876	37.586	
	Br	24.598	20.080	-1.600	-4.992	-1.986	36.100	41.649	35.521	
	I	21.513	17.706	-1.266	-4.390	-1.736	31.827	36.839	32.599	
	At	20.039	15.376	0.526	-4.142	-1.634	30.160	34.744	28.940	

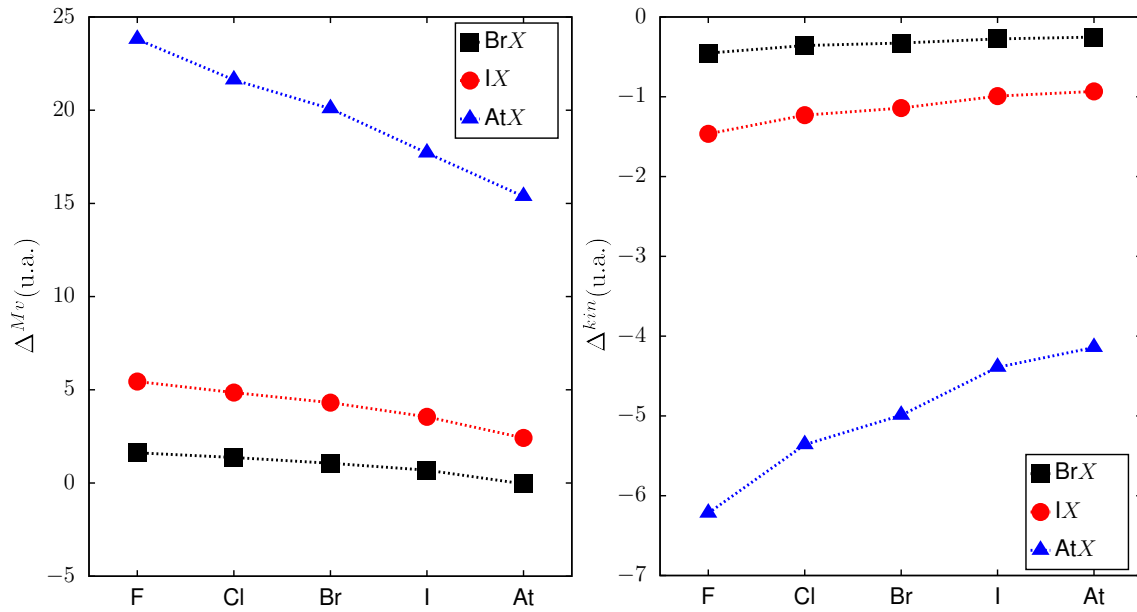
<sup>a</sup>: Resultados Douglas-Kroll (DK) de la Ref. 177

<sup>b</sup>: Resultados de la Ref. 178

En el núcleo de Br, los cálculos LRESC-HF, 4c-DHF y 4c-SF son cercanos entre sí, con diferencias menores a 0.2 u.a. para casi todos los átomos halógenos sustituyentes, excepto en el caso del astato, donde los valores 4c-DHF son menores que los valores 4c-SF y LRESC-HF en aproximadamente 1.7 u.a., como se mencionó anteriormente. Estos resultados muestran que, a medida que las moléculas se vuelven más pesadas, independientemente del núcleo bajo estudio, aparecen algunas diferencias entre los esquemas relativistas 4c-SF y 4c-DHF. Esto se puede corroborar analizando  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición del átomo de At en toda la serie AtX; en este caso, los resultados 4c-SF son entre un 13 y un 20 % mayores que los valores 4c-DHF. Por otro lado, los valores LRESC-HF son muy próximos a los de 4c-DHF siempre que la molécula no contenga átomos pesados como I o At. En la serie AtX, la mayor diferencia se observa en el sistema AtF. Así cuando se involucran átomos más pesados la diferencia entre los valores LRESC-HF y 4c-DHF se acrecienta, indicando la necesidad de incluir correcciones de orden  $1/c^4$  en el esquema LRESC.

A continuación, se analiza cuáles son los principales mecanismos electrónicos, de orden  $1/c^2$ , responsables de los efectos relativistas en este tipo de moléculas. De acuerdo a los resultados expresados en la Tabla 5.1 se observa que, para átomos halógenos de tamaño medio como Br, y átomos pesados como At, la corrección  $\Delta^{Mv}$  da lugar a la mayor contribución. En los sistemas con Br, dicha corrección es positiva y representa entre un 8 y un 12 % del valor no relativista de  $\langle q_{zz} \rangle$ , excepto en la molécula BrAt, donde  $\Delta^{Mv}$  es despreciablemente pequeña y negativa, ya que la corrección disminuye a medida que aumenta el peso del sustituyente, como se observa en la Fig. 5.2 (izq), donde se incluyen también resultados en la posición del átomo de yodo, en los sistemas IX (X = F, Cl, Br, I, At). En la posición del astato, dicha corrección alcanza valores entre un 76 y un 82 % del valor no relativista de  $\langle q_{zz} \rangle$ .

Figura 5.2: Mecanismos electrónicos  $\Delta^{Mv}$  (izquierda) y  $\Delta^{kin}$  (derecha) en los sistemas BrX y AtX (X = F, Cl, Br, I, At).



Los mecanismos  $\Delta^{Dw}$  y  $\Delta^{kin}$ , en la posición de los núcleos de Br y At se vuelven más positivos a medida que aumenta el peso del sustituyente. Ambas correcciones adquieren importancia a medida que aumenta el peso de la molécula, especialmente  $\Delta^{kin}$ , como se observa en el lado derecho de la Fig. 5.2, y alcanzan hasta un 27 % del valor no relativista de  $\langle q_{zz} \rangle$  en moléculas que contienen astato. El comportamiento de la corrección  $\Delta^{pp}$  varía según el peso del halógeno en estudio: para el átomo de bromo, dicha contribución es del 1 %, y para el astato, alcanza el 8 % del valor no relativista de  $\langle q_{zz} \rangle$ .

El método [LRESC](#) proporciona una comprensión significativa basada en operadores no relativistas bien conocidos. De esta manera, los mecanismos electrónicos subyacentes a los diferentes efectos relativistas en el [EFG](#) aparecen con claridad, al igual que ocurre con otras propiedades que fueron estudiadas con el formalismo [LRESC](#).<sup>58</sup> Además, aplicando el formalismo [LRESC](#), se pueden analizar los efectos relativistas originados en los distintos mecanismos electrónicos uno a uno o de manera global, para cada conjunto particular de moléculas.

A continuación se analiza brevemente en los sistemas  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$  la validez de la unificación de los mecanismos  $\Delta^{pp}$  y  $\Delta^{kin}$  de orden  $1/c^2$  en la corrección  $\Delta^{lap}$  según la Ec. (3.49). Para ello se presentan en la Tabla 5.2 los valores obtenidos para la suma de los mecanismos  $\Delta^{pp}$  y  $\Delta^{kin}$  en los dihalógenos  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$  a nivel Hartree-Fock con los conjuntos de funciones de base dyall.cvxx (x = 2, 3, 4) siendo x la cardinalidad de cada conjunto, así como los resultados obtenidos para la corrección  $\Delta^{lap}$ . Con este propósito, se implementa en el código DALTON la representación en base atómica de  $(\nabla \hat{q}_{zz})$ . Ha de notarse que la representación en base atómica de los operadores presentes en los mecanismos  $\Delta^{pp}$  y  $\Delta^{kin}$  se obtiene introduciendo la matriz identidad entre los operadores que ya se encuentran implementados. Es decir, se implementa  $\hat{p} \mathbb{I}_{q_{zz}} \mathbb{I} \cdot \hat{p}$  en el primer caso y  $\hat{p}^2 \mathbb{I}_{q_{zz}}$  en el segundo mecanismo.

En la Tabla 5.2 se observa en ambos sistemas estudiados que la diferencia en valor absoluto entre la suma  $\Delta^{pp} + \Delta^{kin}$  y el valor  $\Delta^{lap}$  disminuye a medida que se amplía el conjunto de funciones de base. Para el conjunto dyall.cv2z esta diferencia representa el 20.8 y 14.1 % respecto del valor de

Tabla 5.2: Unificación de los mecanismos de orden  $1/c^2$  del formalismo **LRESC**  $\Delta^{pp}$  y  $\Delta^{kin}$  en la corrección  $\Delta^{lap}$  según la Ec. (3.49), en función de la cardinalidad del conjunto de funciones de base dyall.cvxx ( $x = 2, 3, 4$ ). En la columna  $|\Delta|$  se calcula el valor absoluto de la diferencia entre ambos valores.

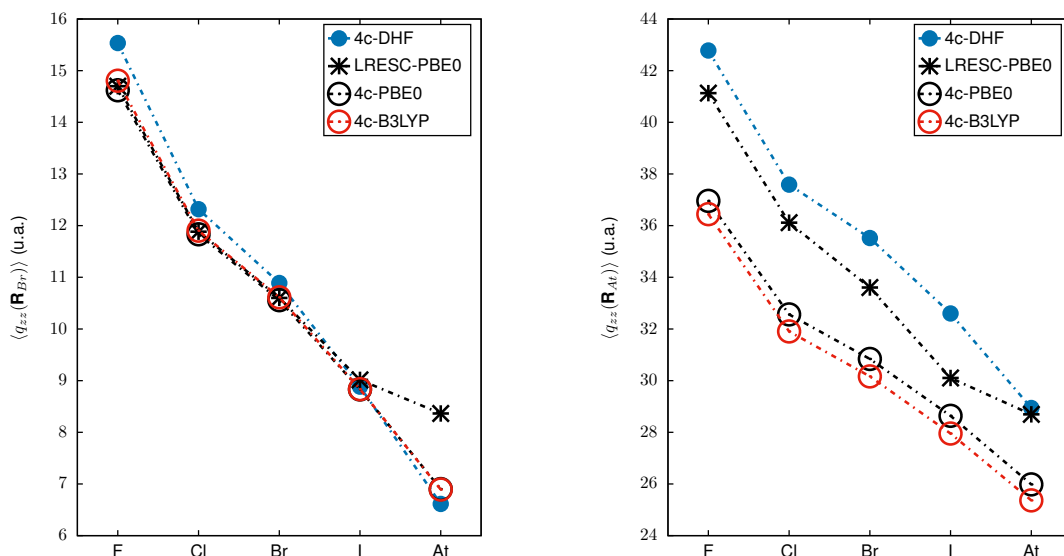
Molécula	x	$\Delta^{pp} + \Delta^{kin}$	$\Delta^{lap}$	$ \Delta $
Br <sub>2</sub>	2	-0.335	-0.423	0.088
	3	-0.396	-0.461	0.065
	4	-0.428	-0.469	0.042
I <sub>2</sub>	2	-1.202	-1.399	0.197
	3	-1.322	-1.419	0.096
	4	-1.367	-1.417	0.051

$\Delta^{lap}$  para Br<sub>2</sub> y I<sub>2</sub> respectivamente, reduciéndose a menos del 10 % en ambos sistemas al emplearse el conjunto dyall.cv4z. Se considera por tanto que la unificación de los mecanismos conduce a resultados consistentes en los sistemas estudiados.

### 5.1.3. Correlación electrónica

En esta sección analizamos la correlación electrónica en  $\langle q_{zz} \rangle$ , estudiando inicialmente el desempeño de DFT a niveles 4c y LRESC con los funcionales de densidad B3LYP y PBE0. Estos resultados se comparan con los obtenidos a nivel 4c-DHF y LRESC-HF, respectivamente. Además, se presentan resultados a nivel CCSD, con un conjunto de bases más pequeño debido al alto costo computacional.

Figura 5.3: Resultados 4c de  $\langle q_{zz} \rangle$  (u.a.) a nivel DHF y DFT, con las funcionales B3LYP y PBE0 en los sistemas BrX y AtX ( $X = F, Cl, Br, I, At$ ) en las posiciones de Br y At respectivamente. Se muestran también los resultados LRESC con la funcional PBE0. Se emplea el conjunto de funciones de base dyall.cv4z.



En la Fig. 5.3 se muestran los resultados 4c, a nivel **DHF** y **DFT**, así como los resultados **LRESC** con el funcional PBE0, para las moléculas BrX y AtX. En la posición del núcleo de bromo, los efectos de correlación a nivel 4c (la diferencia entre los valores de **DFT** y **DHF**) son menores a 1 u. a. para los sustituyentes livianos; sin embargo, a medida que el número atómico del sustituyente aumenta, los efectos se vuelven más positivos y hay un cambio de signo para el astato. Esta tendencia se

reproduce correctamente con el formalismo [LRESC](#) empleando el funcional PBE0, aunque para la molécula BrAt la diferencia con los resultados 4c-DFT es cercana a 1.6 u.a. debido a la aparición de un átomo pesado perteneciente a la sexta fila de la tabla periódica, como se observa también para los resultados no correlacionados, en la Sección (5.1.1). En todos los casos, los efectos de correlación a nivel 4c representan menos del 10 % del valor no correlacionado, para ambos funcionales. Cuando  $\langle q_{zz} \rangle$  se calcula en la posición de un núcleo pesado, como el astato, los efectos de correlación a nivel 4c siempre son negativos, pero a medida que aumenta el peso del sustituyente, los efectos se hacen más pequeños, en valor absoluto; estos efectos oscilan entre un 10 y un 14 % para el funcional PBE0 para toda la serie del astato. Los resultados B3LYP son cercanos a los de PBE0, con diferencias menores a 1 u.a. Los valores LRESC-PBE0 siguen la misma tendencia, con diferencias de entre 3 y 5 u.a. con respecto a los resultados 4c-PBE0.

Tabla 5.3: Valores de  $\langle q_{zz} \rangle$  en u.a. en las posiciones de núcleos de iodo y astato, en los sistemas IX y AtX (X = F, Cl, Br, I, At) según los esquemas [LRESC](#) y de 4c, a nivel [HF](#) y [DFT](#). Además, se muestran también los mecanismos electrónicos del esquema [LRESC](#).

Molécula	Método	NR	Correcciones LRESC				total LRESC	4c
			$\Delta^{Mv}$	$\Delta^{Dw}$	$\Delta^{kin}$	$\Delta^{pp}$		
IF	HF	19.356	5.444	-0.105	-1.464	-0.555	22.676	22.572
	PBE0	18.184	4.608	0.198	-1.356	-0.490	21.144	20.804
	B3LYP	18.410	4.523	0.284	-1.372	-0.494	21.350	20.937
ICl	HF	16.350	4.855	-0.331	-1.231	-0.459	19.184	19.176
	PBE0	15.542	4.147	-0.010	-1.155	-0.410	18.114	17.873
	B3LYP	15.680	4.046	0.066	-1.164	-0.412	18.216	17.906
IBr	HF	14.901	4.313	-0.105	-1.142	-0.425	17.542	17.612
	PBE0	14.232	3.692	0.176	-1.077	-0.382	16.640	16.511
	B3LYP	14.348	3.593	0.250	-1.085	-0.383	16.723	16.530
I <sub>2</sub>	HF	12.786	3.549	0.226	-0.992	-0.369	15.200	15.218
	PBE0	12.444	3.082	0.439	-0.954	-0.339	14.672	14.529
	B3LYP	12.507	2.985	0.505	-0.958	-0.338	14.701	14.508
IAt	HF	11.767	2.417	1.419	-0.933	-0.353	14.317	12.364
	PBE0	11.571	2.170	1.396	-0.907	-0.328	13.902	12.267
	B3LYP	11.605	2.098	1.447	-0.908	-0.326	13.915	12.246
AtF	HF	30.694	23.802	-0.860	-6.219	-2.520	44.897	42.779
	PBE0	28.662	19.850	0.522	-5.705	-2.198	41.130	36.960
	B3LYP	28.890	19.368	0.888	-5.744	-2.203	41.199	36.445
AtCl	HF	26.627	21.625	-1.786	-5.360	-2.141	38.964	37.586
	PBE0	25.103	18.175	-0.307	-4.969	-1.887	36.116	32.562
	B3LYP	25.226	17.636	0.031	-4.985	-1.883	36.025	31.903
AtBr	HF	24.598	20.080	-1.600	-4.992	-1.986	36.100	35.521
	PBE0	23.279	16.896	-0.164	-4.649	-1.759	33.604	30.838
	B3LYP	23.385	16.370	0.162	-4.662	-1.754	33.501	30.165
AtI	HF	21.513	17.706	-1.266	-4.390	-1.736	31.827	32.599
	PBE0	20.696	15.074	0.058	-4.159	-1.567	30.103	28.639
	B3LYP	20.739	14.559	0.353	-4.160	-1.557	29.934	27.953
At <sub>2</sub>	HF	20.039	15.376	0.526	-4.142	-1.634	30.160	28.940
	PBE0	19.452	13.226	1.473	-3.961	-1.495	28.696	25.984
	B3LYP	19.458	12.752	1.731	-3.954	-1.482	28.504	25.363

A fin de analizar los efectos de correlación en los mecanismos electrónicos responsables de los efectos relativistas según el formalismo [LRESC](#), en la Tabla 5.3 se presentan los resultados para cada corrección a nivel [HF](#) y [DFT](#), con los funcionales PBE0 y B3LYP, en la posición de los núcleos de iodo y astato, en los sistemas IX y AtX (X = F, Cl, Br, I, At). También se muestran los valores



de referencia 4c-DHF y 4c-DFT. Se puede observar en la Tabla 5.3 que, en los sistemas IX, hay pequeñas diferencias en las correcciones relativistas calculadas según se calculen a nivel HF o DFT; aunque estas diferencias se compensan entre sí y los valores finales LRESC-HF y LRESC-DFT contienen casi la misma diferencia respecto a los valores NR-HF y NR-DFT. En los sistemas AtX hay cambios importantes específicamente en los mecanismos  $\Delta^{Mv}$  y  $\Delta^{Dw}$ , cuando se calculan a nivel DFT, lo que da lugar a diferencias entre los valores LRESC-HF y LRESC-DFT que son mayores que las obtenidas a partir de NR-HF y NR-DFT. Finalmente, en las moléculas que contienen astato, a nivel LRESC-DFT se sobrestiman los valores 4c-DFT en más de 4 u.a. en la molécula AtF, y tal diferencia disminuye cuando el peso de la molécula aumenta. Se puede identificar el origen de estas diferencias en las correcciones  $\Delta^{Mv}$  y  $\Delta^{Dw}$ , que se ven afectadas por la correlación electrónica, reduciendo los valores LRESC-DFT con respecto a los valores LRESC-HF, pero no lo suficiente como para acercarse a los valores 4c-DFT. Además, a nivel 4c, los efectos de correlación producen una mayor reducción de los valores de  $\langle q_{zz} \rangle$ , lo que da lugar a una sobreestimación de LRESC-DFT sobre 4c-DFT en más del 10 %.

Tabla 5.4: Cálculos NR de  $\langle q_{zz} \rangle$  (u.a.) a nivel HF, DFT y CCSD.  $\delta(X)$  mide la correlación electrónica. Se emplea el conjunto de funciones de base dyall.cv2z en todos los cálculos.

Molécula		HF	B3LYP	PBE0	CCSD	$\delta^{B3LYP}$	$\delta^{PBE0}$	$\delta^{CCSD}$
X	Y							
Br	F	14.551	13.980	13.789	13.790	-0.571	-0.762	-0.761
	Cl	11.611	11.337	11.248	11.162	-0.274	-0.363	-0.449
	Br	10.316	10.141	10.072	10.052	-0.175	-0.244	-0.264
	I	8.667	8.708	8.661	8.644	0.041	-0.006	-0.023
	At	7.879	8.007	7.973	7.931	0.128	0.094	0.052
I	F	19.393	18.407	18.223	18.184	-0.986	-1.170	-1.209
	Cl	16.361	15.703	15.609	15.439	-0.658	-0.752	-0.922
	Br	14.952	14.408	14.336	14.259	-0.544	-0.616	-0.693
	I	13.012	12.745	12.694	12.638	-0.267	-0.318	-0.374
	At	12.184	12.013	11.987	11.887	-0.171	-0.197	-0.297
At	F	30.756	28.821	28.657	28.426	-1.935	-2.099	-2.330
	Cl	26.598	25.175	25.130	24.713	-1.423	-1.468	-1.885
	Br	24.682	23.444	23.422	23.170	-1.238	-1.260	-1.512
	I	21.963	21.167	21.155	20.954	-0.796	-0.808	-1.009
	At	19.887	19.383	19.377	19.269	-0.504	-0.510	-0.618

Dado que, según los resultados obtenidos, los efectos relativistas y de correlación son importantes en los cálculos de  $\langle q_{zz} \rangle$ , es de interés estudiar también la relación entre ambos efectos en este tipo de moléculas. Por lo tanto, se obtienen resultados relativistas y no relativistas con los niveles de teoría HF, DHF, DFT, CCSD y LRESC. Los resultados CCSD se obtuvieron con un conjunto de base más pequeño, debido al alto costo computacional, siendo necesario además reducir el espacio activo para las moléculas más pesadas. La convergencia de  $\langle q_{zz} \rangle$  en las posiciones de cloro y astato en la molécula ClAt con respecto al espacio activo seleccionado se muestra en la Figura 2 de la Información Electrónica Suplementaria de la Ref. 60. Para evaluar la fiabilidad del conjunto base dyall.cv2z en los cálculos de  $\langle q_{zz} \rangle$  a nivel CCSD, se calculan las diferencias entre los resultados 4c-DHF y 4c-CCSD con dyall.cv2z y dyall.cv3z, encontrando valores muy próximos; en la molécula FAt, para el EFG en la posición de At, la diferencia es de -4.744 y -4.697 u.a. respectivamente.

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados 4c de  $\langle q_{zz} \rangle$  a nivel DHF, DFT y CCSD, con el conjunto de funciones de base dyall.cv2z y la prescripción UKB; también se incluyen los resultados LRESC-



Tabla 5.5: Resultados 4c de  $\langle q_{zz} \rangle$  (u.a.) a nivel DHF, DFT, CCSD y LRESC-PBE0. La cantidad  $\delta(X)$  mide los efectos de correlación como la diferencia entre los resultados correlacionados (a nivel DFT o CCSD) y 4c-DHF. El conjunto de funciones de base dyall.cv2z fue empleado en todos los cálculos.

Moléculas X    Y		4c				LRESC	4c			LRESC	Otros
		DHF	B3LYP	PBE0	CCSD	PBE0	$\delta^{B3LYP}$	$\delta^{PBE0}$	$\delta^{CCSD}$	$\delta^{PBE0}$	
Br	F	15.478	14.780	14.604	14.622	14.750	-0.698	-0.874	-0.856	-0.728	11.88 <sup>a</sup>
	Cl	12.391	12.018	11.947	11.870	12.056	-0.373	-0.444	-0.521	-0.335	
	Br	11.035	10.785	10.728	10.726	10.824	-0.250	-0.307	-0.309	-0.211	
	I	9.218	9.195	9.157	9.188	9.391	-0.023	-0.061	-0.030	0.173	
	At	7.069	7.351	7.298	7.462	8.788	0.282	0.229	0.393	1.719	
I	F	22.517	20.847	20.757	20.857	21.319	-1.670	-1.760	-1.660	-1.198	21.137 <sup>b</sup> ; 22.299 <sup>c</sup>
	Cl	19.088	17.829	17.843	17.783	18.305	-1.259	-1.245	-1.305	-0.783	17.774 <sup>b</sup> ; 17.351 <sup>c</sup>
	Br	17.573	16.501	16.528	16.545	16.859	-1.072	-1.045	-1.028	-0.714	16.635 <sup>b</sup> ; 15.984 <sup>c</sup>
	I	15.395	14.711	14.741	14.783	15.061	-0.684	-0.654	-0.612	-0.334	14.451 <sup>b</sup> ; 14.153 <sup>c</sup>
	At	12.696	12.550	12.539	12.736	14.333	-0.146	-0.157	0.040	1.637	
At	F	42.555	36.107	36.662	37.811	41.555	-6.448	-5.893	-4.744	-1.000	
	Cl	37.058	31.422	32.120	32.972	36.550	-5.636	-4.938	-4.086	-0.508	
	Br	35.041	29.764	30.477	31.346	33.948	-5.277	-4.564	-3.695	-1.093	
	I	32.506	27.872	28.571	29.316	30.827	-4.634	-3.935	-3.190	-1.679	
	At	29.154	25.499	26.100	26.983	29.436	-3.655	-3.054	-2.171	0.282	

<sup>a</sup>: Resultados a nivel DK-CCSD(T) de la Ref. 177

<sup>b</sup>: Resultados a nivel 4c-CCSD de la Ref. 46

<sup>c</sup>: Resultados a nivel 4c-CCSD(T) de la Ref. 46

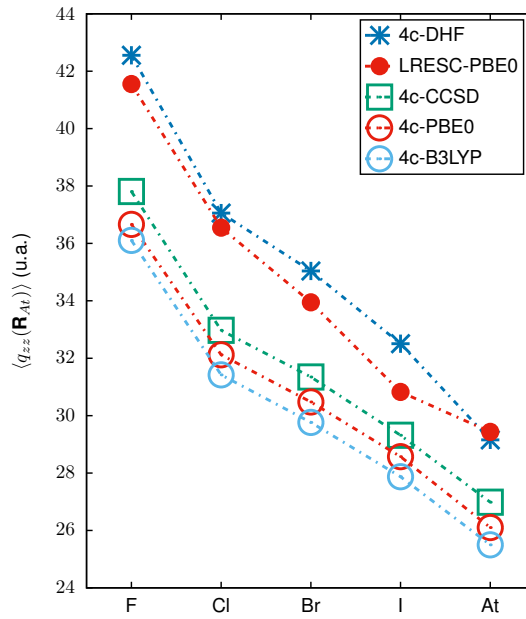
PBE0. Como medida de los efectos de correlación, definimos el parámetro  $\delta$  como la diferencia entre los resultados correlacionados (DFT o CCSD) y los no correlacionados (HF/DHF) en ambos regímenes; así, a nivel 4c,  $\delta^{CCSD} = \langle q_{zz} \rangle^{CCSD} - \langle q_{zz} \rangle^{DHF}$ . Los efectos de correlación tienen un comportamiento diferente dependiendo del peso del núcleo bajo estudio.

En los sistemas que contienen sólo átomos livianos o semipesados (F, Cl, Br), los efectos de correlación a nivel CCSD son similares en los regímenes relativista y no relativista, según se observa en la comparación de los resultados de las Tablas 5.4 y 5.5; este comportamiento se reproduce correctamente a nivel DFT. Sin embargo, en para el EFG en la posición del núcleo de At, los efectos de correlación a nivel CCSD en el régimen relativista son entre dos y cuatro veces mayores que los no relativistas, cualquiera sea el halógeno sustituyente, y a nivel DFT esta relación es aún mayor. Esto indica con claridad que la relatividad potencia los efectos de correlación, mostrando que ambos efectos no son aditivos, de modo que no deben calcularse de manera independiente.

El valor absoluto de los efectos de correlación a nivel 4c-CCSD en  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición de los núcleos de Br y I disminuye a medida que el peso del halógeno sustituyente aumenta, presentando la correlación un cambio de signo para el sustituyente más pesado, mientras en el núcleo de At los efectos permanecen negativos para toda la serie. El primer comportamiento es bien reproducido por los cálculos DFT, así como el signo de los efectos a excepción del sistema IAt.

En las moléculas que contienen átomos livianos o de tamaño medio (F, Cl, Br), los efectos de correlación son mayores que los efectos relativistas. En cambio, en los sistemas más pesados, los efectos relativistas son más importantes que los de correlación. La dependencia entre los efectos relativistas y de correlación puede observarse claramente en moléculas pesadas. En la molécula AtF, al calcular el EFG en la posición del astato, se encuentra que los efectos relativistas a nivel HF son cercanos al 38 %, mientras que a nivel CCSD los efectos relativistas alcanzan aproximadamente el

Figura 5.4: Resultados de  $\langle q_{zz} \rangle$  en las moléculas AtX (X= F, Cl, Br, I, At) a nivel 4c-DHF, 4c-DFT, 4c-CCSD y LRESC-PBE0. Se emplea el conjunto de funciones de base dyall.cv2z.



33 %; en la molécula At<sub>2</sub>, dichos porcentajes llegan al 47 y 40 %, respectivamente.

En la Fig. 5.4 se muestran los resultados 4c de  $\langle q_{zz} \rangle$  en los sistemas AtX a nivel 4c-DHF, 4c-B3LYP, 4c-PBE0, 4c-CCSD así como a nivel LRESC-PBE0. Ambos funcionales reproducen bien el signo de la correlación para todas las moléculas, con una pequeña subestimación del valor total con respecto a los valores 4c-CCSD. LRESC-PBE0 reproduce correctamente el signo de la correlación en todas las moléculas, a excepción del sistema At<sub>2</sub>. Los resultados de LRESC-PBE0 sobrestiman los valores 4c-DFT, pero al mismo tiempo 4c-DFT subestima los obtenidos a nivel 4c-CCSD, como se mencionó anteriormente. La combinación de ambos comportamientos provoca que las diferencias entre los resultados LRESC-PBE0 y 4c-CCSD en moléculas que contienen astato varíen entre 1.5 y 3.7 u.a. Esto demuestra un buen desempeño de LRESC-PBE0 con respecto al método más preciso 4c-CCSD para moléculas que contienen un átomo perteneciente a la sexta fila de la tabla periódica.

Así, a nivel DFT se obtienen resultados confiables para  $\langle q_{zz} \rangle$ , con un costo computacional reducido, y adecuados para analizar los mecanismos electrónicos responsables de los efectos relativistas dados por el esquema LRESC en este tipo de moléculas.

#### 5.1.4. Ajuste por cuadrados mínimos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación de la metodología descrita en la Sección 3.1.2 para estimar la contribución de las correcciones de orden  $1/c^2$  en el EFG según el formalismo LRESC. La estimación se obtiene a través de la variación artificial del valor de la velocidad de la luz  $c$  en los cálculos relativistas de cuatro componentes de la componente principal del EFG. El valor  $c_0$  corresponde a la velocidad de la luz en el vacío, y se mantiene constante en los cálculos. De acuerdo a la Ec. (3.28)

$$\langle q_{zz} \rangle = q_0 + q_1 \alpha^2 + q_2 \alpha^4 + q_3 \alpha^6 + \mathcal{O}(\alpha^8) \quad , \quad \alpha = c_0/c \quad (5.1)$$

se propone estimar las correcciones que provienen de los mecanismos electrónicos del formalismo **LRESC** de orden  $1/c^2$  con el coeficiente lineal del desarrollo en serie

$$q_1 \approx \Delta^{\text{Mv}} + \Delta^{\text{Dw}} + \Delta^{\text{kin}} + \Delta^{\text{pqp}} = q_1^{\text{LRESC}} \quad (5.2)$$

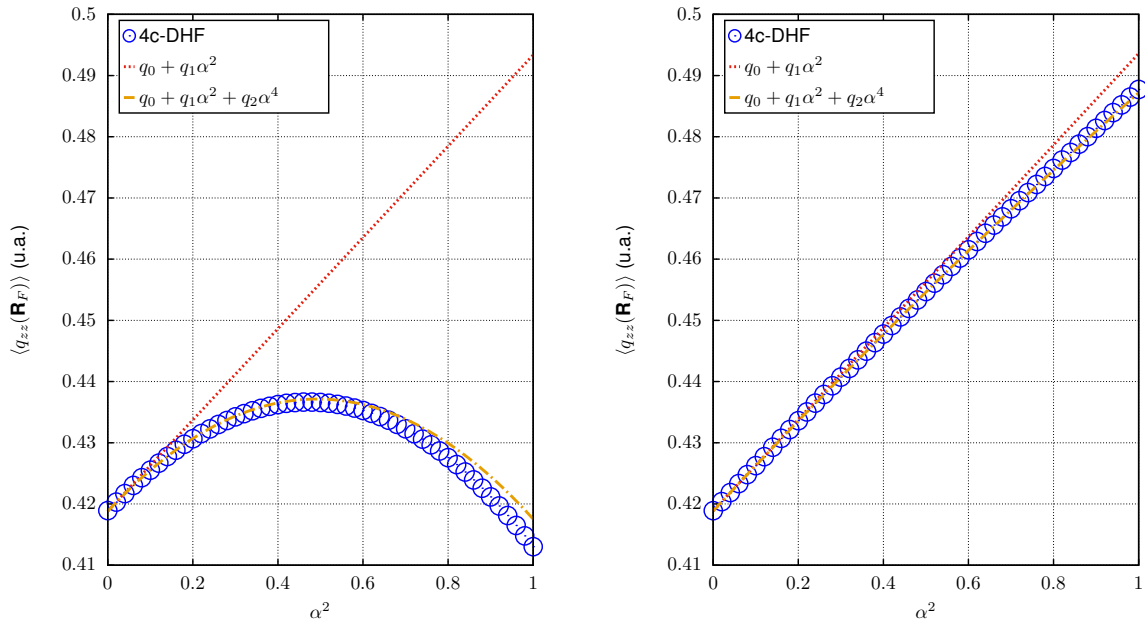
Empleando la Ec. (3.30) se obtiene una expresión análoga a la Ec. (5.1). Dado que según el formalismo **LRESC** los mecanismos electrónicos incluidos en el coeficiente  $q_1$  son de tipo **SR** y que a primer orden en  $1/c^2$  no hay mecanismos de tipo **SD** se propone también que

$$q_1^{\text{SD}} \approx 0 \Rightarrow q_1^{\text{SR}} \approx q_1^{\text{LRESC}} \quad (5.3)$$

lo cual se verificará en los sistemas estudiados en esta sección.

Se presentan a continuación los resultados para  $\langle q_{zz} \rangle$  en función del valor de la velocidad de la luz  $c$  así como el polinomio que se obtiene a través de la regresión por cuadrados mínimos en los dihalógenos XY (X, Y = F, Cl, Br, I, At). Para el **EFG** en la posición de los halógenos livianos (F, Cl) y semi-pesados (Br) se observa una diferencia considerable entre los resultados obtenidos a nivel 4c-DHF para  $\langle q_{zz} \rangle$  y aquellos que se obtienen al emplear el Hamiltoniano de cuatro componentes SF, lo cual indica la necesidad de incluir mecanismos electrónicos que dependen del espín electrónico en estos sistemas. Este comportamiento se observa en la Fig. 5.5 al estudiar el **EFG** en la posición de un núcleo de flúor en el sistema FI. Para los resultados a nivel 4c-DHF, la estimación de la propiedad incluyendo sólo el coeficiente lineal en el parámetro de expansión  $\alpha^2$  no reproduce correctamente la tendencia de los efectos relativistas, mientras dicha estimación es precisa al describir el resultado 4c-SF.

Figura 5.5: Resultados para  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_F) \rangle$  [u.a.] en el sistema FI a nivel 4c según se consideren los coeficientes de distinto orden obtenidos a través de la regresión por cuadrados mínimos en el parámetro de expansión  $\alpha = c_0/c$ . La figura de la izquierda muestra los resultados a nivel 4c-DHF empleando la prescripción **UKB**. A la derecha, resultados 4c-SF empleando la prescripción **RKB**. Todos los resultados se obtienen empleando el conjunto de funciones de base dyall.cv4z.



En la Tabla 5.6 se presentan los resultados obtenidos para los valores de los coeficientes del desarrollo en serie para los sistemas estudiados, discriminados en contribuciones de tipo **SD** y **SR**. El coeficiente

Tabla 5.6: Coeficientes independiente y lineal según las Ecs. (5.1) y (5.3) para resultados obtenidos a nivel 4c-SF y 4c-DHF del EFG en la posición del núcleo X en los sistemas XY (X, Y = F, Cl, Br, I, At). Los valores SD se calculan como la diferencia entre aquellos obtenidos de las regresiones 4c-DHF y 4c-SF. Además,  $q_1^{\text{LRESC}}$  definido según la Ec. (5.2) agrupa los mecanismos de tipo SR del formalismo LRESC, y  $\langle q_{zz} \rangle$  es el resultado relativista a nivel 4c-DHF.

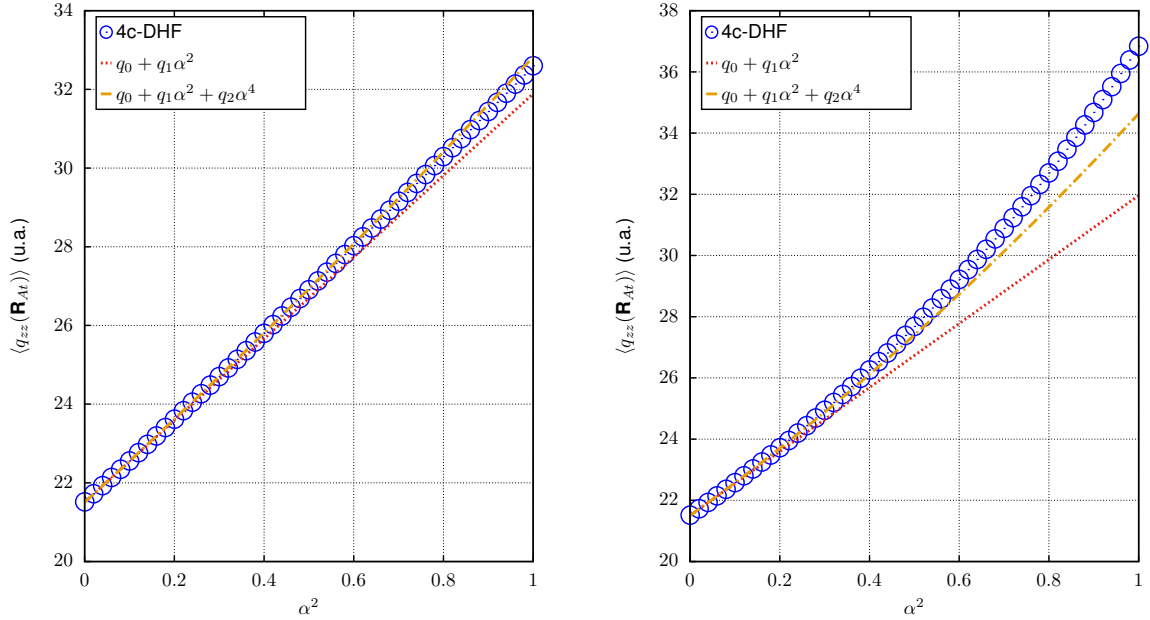
Molécula X	Y	$q_0$	$q_0^{\text{SD}}$	$q_0^{\text{SR}}$	$q_1^{\text{SD}}$	$q_1^{\text{SR}}$	$q_1^{\text{LRESC}}$	$\langle q_{zz} \rangle$
F	F	5.48	0.00	5.48	0.00	0.02	0.02	5.50
	Cl	2.93	0.00	2.93	0.00	0.01	0.01	2.94
	Br	1.63	0.00	1.63	0.00	0.02	0.03	1.64
	I	0.42	0.00	0.42	0.00	0.07	0.07	0.41
	At	-0.49	0.00	-0.49	0.03	0.20	0.20	-0.88
Cl	F	7.24	0.00	7.24	0.00	0.10	0.11	7.33
	Cl	5.35	0.00	5.35	0.00	0.07	0.08	5.43
	Br	4.38	0.00	4.37	0.00	0.07	0.08	4.43
	I	3.27	0.00	3.27	0.00	0.11	0.11	3.26
	At	2.58	0.00	2.58	0.04	0.21	0.22	1.92
Br	F	14.55	0.00	14.60	0.00	0.99	1.04	15.54
	Cl	11.50	0.00	11.50	0.00	0.81	0.85	12.32
	Br	10.14	0.00	10.10	0.00	0.75	0.78	10.89
	I	8.31	0.00	8.31	0.00	0.72	0.75	8.88
	At	7.41	0.00	7.41	0.08	0.88	0.92	6.61
I	F	19.36	0.00	19.40	0.00	3.26	3.33	22.57
	Cl	16.35	0.00	16.40	0.01	2.78	2.84	19.18
	Br	14.90	0.00	14.90	0.00	2.59	2.65	17.61
	I	12.79	0.00	12.80	0.00	2.37	2.42	15.22
	At	11.77	0.00	11.80	0.07	2.50	2.54	12.36
At	F	30.70	0.00	30.70	0.10	14.30	14.20	42.78
	Cl	26.63	0.00	26.60	0.10	12.50	12.34	37.59
	Br	24.60	0.00	24.60	0.10	11.60	11.50	35.52
	I	21.51	0.00	21.50	0.00	10.40	10.31	32.60
	At	20.04	0.00	20.00	0.10	10.20	10.12	28.94

independiente corresponde al valor NR de la propiedad. Los valores de los coeficientes de tipo SR se obtienen a partir de los resultados 4c-SF en los cuales se varía el valor de la velocidad de la luz, mientras los coeficientes de tipo SD se calculan como la diferencia entre aquellos obtenidos de las regresiones 4c-DHF y 4c-SF. Además,  $\langle q_{zz} \rangle$  es el resultado relativista a nivel 4c-DHF y el coeficiente  $q_1^{\text{LRESC}}$  es el definido en la Ec. (5.2), que proviene de la suma de los mecanismos LRESC de primer orden en  $1/c^2$ , que son de tipo SR.

Se observa que se reproduce correctamente el resultado nulo para  $q_0^{\text{SD}}$  en todos los casos, ya que la contribución NR al EFG no depende explícitamente del espín electrónico. Además, se verifica lo planteado en la Ec. (5.3),  $q_1^{\text{SD}} = 0$ , salvo en los sistemas que contienen At y en el sistema ICl, donde  $q_1^{\text{SD}} \leq 0.1$ . Esto puede deberse a que los resultados 4c-SF se realizan con la prescripción RKB, dando lugar a pequeñas diferencias cuando se describen átomos pesados. Se verifica también la estimación propuesta en la Ec. (5.3) para  $q_1^{\text{SR}}$ . Estos coeficientes son pequeños al calcular el EFG en las posiciones de los núcleos livianos de F y Cl. En cambio, al estudiar la propiedad en las posiciones de los núcleos de Br, I y At son considerables, y en todos estos casos la estimación de  $q_1^{\text{LRESC}}$  por  $q_1^{\text{SR}}$  recupera más del 95 % del valor, describiendo así con precisión la contribución de

los mecanismos de primer orden en  $1/c^2$  del formalismo [LRESC](#).

Figura 5.6: Resultados para  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_{At}) \rangle$  [u.a.] en el sistema IAt a nivel 4c según se consideren los coeficientes de distinto orden obtenidos a través de la regresión por cuadrados mínimos en el parámetro de expansión  $\alpha = c_0/c$ . La figura de la izquierda muestra los resultados a nivel 4c-DHF empleando la prescripción [UKB](#). A la derecha, resultados 4c-SF empleando la prescripción [RKB](#). Todos los resultados se obtienen empleando el conjunto de funciones de base dyall.cv4z.



En la posición del núcleo de astato, se observa que el valor de la estimación al considerar sólo el término lineal  $q_1^{\text{SR}}$  sobreestima en todos los casos los efectos relativistas. Para los resultados 4c-SF se observa en la Fig. 5.6 (dcha.) que la corrección de segundo orden en el parámetro de expansión  $1/c^2$  es mayor que en el caso 4c-DHF; además, la comparación de los resultados para  $\alpha = 1$  indica que los efectos de tipo [SD](#) son del orden del 10 % del valor relativista de la propiedad, y de signo positivo.

Los resultados presentados en esta sección muestran que la estimación por ajuste de cuadrados mínimos es una metodología que permite corroborar la robustez del formalismo [LRESC](#) en la descripción de los mecanismos electrónicos que dan origen a los efectos relativistas en el [EFG](#), a partir de cálculos de cuatro componentes.

## 5.2. Aproximación a segundo orden en el esquema LRESC

En esta sección se estudian los mecanismos electrónicos que dan lugar a los efectos relativistas en el EFG según el formalismo LRESC incluyendo aquellos de orden  $1/c^2$  y  $1/c^4$  en los dihalógenos  $\text{BrX}$  y  $\text{AtX}$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I, At}$ ), en los haluros de hidrógeno  $\text{HX}$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I, At}$ ), en los sistemas lineales que contienen mercurio  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), en los sistemas tetrahédricos  $\text{CHF}_2\text{Br}$  y  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $X = \text{Br, I, At}$ ) y en los sistemas quirales  $\text{CHFCIX}$  ( $X = \text{Br, I, At}$ ). Para el EFG en los sistemas tetrahédricos y quirales se estudian los efectos de correlación electrónica a nivel DFT.

Se presentan los resultados para el NQM en los sistemas  $\text{ClX}$ ,  $\text{BrX}$ ,  $\text{IX}$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) así como en los sistemas tetrahédricos y quirales antes mencionados; se incluyen efectos de correlación a nivel DFT en todos estos sistemas, y a nivel CCSD en los dihalógenos.

Se estudiaron además los sistemas bilineales  $\text{XZY}$  ( $Z = \text{Zn, Cd, Hg}$ ;  $X, Y = \text{F, Cl, Br, I, At}$ ), cuyos resultados se encuentran publicados en la Ref. 61.

### 5.2.1. Implementación de las integrales del mecanismo $\Delta^{SO-S}$

De acuerdo a la Ec. (3.59), para calcular las correcciones relativistas que provienen del mecanismo  $\Delta^{SO-S}$  de tipo SD, que dentro del formalismo LRESC tienen su origen en la contribución de las componentes pequeñas de la función de onda de cuatro componentes, es necesario conocer las integrales asociadas al operador

$$\hat{\sigma} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{\mathbf{p}} \equiv \sigma_x \left[ \left( \frac{\partial q_{zz}}{\partial y} \right) p_z - \left( \frac{\partial q_{zz}}{\partial z} \right) p_y \right] \quad (5.4)$$

$$+ \sigma_y \left[ \left( \frac{\partial q_{zz}}{\partial z} \right) p_x - \left( \frac{\partial q_{zz}}{\partial x} \right) p_z \right] \quad (5.5)$$

$$+ \sigma_z \left[ \left( \frac{\partial q_{zz}}{\partial x} \right) p_y - \left( \frac{\partial q_{zz}}{\partial y} \right) p_x \right] \quad (5.6)$$

Los seis términos de la expresión anterior tienen la forma

$$\frac{\partial^3}{\partial \mu \partial \nu \partial \eta} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \gamma} \quad (5.7)$$

Si se tiene una función  $f = f(r)$  donde  $r$  representa la distancia electrón-núcleo, se demuestra que

$$\langle i | \frac{\partial f}{\partial \mu} | j \rangle = - \left\langle \frac{\partial i}{\partial \mu} \left| f | j \right\rangle - \langle i | f \left| \frac{\partial j}{\partial \mu} \right\rangle \right. \quad (\mu = x, y, z) \quad (5.8)$$

donde  $i, j$  representan los elementos de un conjunto de funciones de base de tipo gaussianas que se utilizan para describir orbitales atómicos. Introduciendo la función  $g = g(r)$  tal que  $f = \frac{\partial g}{\partial \nu}$

$$\langle i | g_{\nu\mu} | j \rangle = - \langle i_\mu | g_\nu | j \rangle - \langle i | g_\nu | j_\mu \rangle = - \int i_\mu g_\nu j dV - \int i g_\nu j_\mu dV = - \int (ij)_\mu g_\nu dV \quad (5.9)$$

Considerando la expresión tanto para el caso en que  $\mu = \nu$  como  $\mu \neq \nu$ , y dado que

$$\int (ijg)_{\mu\mu} dV = (ijg)_\mu|_{-\infty}^{\infty} = 0 \quad (5.10)$$

se obtiene la expresión general

$$\langle i | g_{\nu\mu} | j \rangle = \langle i_\mu | g | j_\nu \rangle + \langle i_\nu | g | j_\mu \rangle + \langle i | g | j_{\mu\nu} \rangle + \langle i_{\mu\nu} | g | j \rangle \quad (5.11)$$

En la librería libcint<sup>173</sup> cuyas integrales se utilizan en el código PySCF<sup>172</sup> se encuentran implementados los tensores cuyos elementos, para cada par de orbitales atómicos  $i, j$  se definen por  $\langle i_{\mu\nu} | \frac{1}{r} | j \rangle$  y  $\langle i_{\mu} | \frac{1}{r} | j_{\nu} \rangle$ . Las componentes del tensor de EFG en la base atómica tienen la forma de las expresiones de la Ec. (5.11), de modo que puede obtenerse a partir de los elementos antes mencionados.

A continuación, sin pérdida de generalidad es posible suponer que  $g = h_{\eta}$  con lo cual, a partir de (5.11),

$$\langle i | g_{\nu\mu} | j \rangle = \langle i | h_{\eta\nu\mu} | j \rangle = \langle i_{\mu} | h_{\eta} | \nu \rangle + \langle i_{\nu} | h_{\eta} | j_{\mu} \rangle + \langle i | h_{\eta} | j_{\mu\nu} \rangle + \langle i_{\mu\nu} | h_{\eta} | j \rangle \quad (5.12)$$

y, desarrollando los cuatro términos de la expresión anterior, se obtiene que

$$\begin{aligned} \langle i | h_{\eta\nu\mu} | j \rangle = & -\langle i_{\mu} | h | j_{\nu\eta} \rangle - \langle i_{\mu\eta} | h | j_{\nu} \rangle - \langle i_{\nu} | h | j_{\mu\eta} \rangle - \langle i_{\nu\eta} | h | j_{\mu} \rangle \\ & - \langle i_{\eta} | h | j_{\mu\nu} \rangle - \langle i | h | j_{\mu\nu\eta} \rangle - \langle i_{\mu\nu\eta} | h | j \rangle - \langle i_{\mu\nu} | h | j_{\eta} \rangle \end{aligned} \quad (5.13)$$

lo cual es válido para el caso en que  $h = \frac{1}{r}$ . En la librería libcint se encuentran implementadas también las matrices cuyos elementos para cada par de orbitales atómicos se definen por  $\langle i_{\mu\nu} | \frac{1}{r} | j_{\eta} \rangle$  y  $\langle i_{\mu\nu\eta} | \frac{1}{r} | j \rangle$ . Con dichas integrales es posible construir el tensor  $\frac{\partial^3}{\partial\mu\partial\nu\partial\eta} \left( \frac{1}{r} \right)$  en la base de orbitales atómicos. Finalmente, para obtener las integrales del operador (5.7), se propone partir de (5.13) y hacer la sustitución de  $|j\rangle \rightarrow |j_{\gamma}\rangle$

$$\begin{aligned} \langle i | \frac{\partial^3}{\partial\mu\partial\nu\partial\eta} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial\gamma} | j \rangle = & \langle i | \frac{\partial^3}{\partial\mu\partial\nu\partial\eta} \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma} \rangle \\ = & -\langle i_{\mu} | \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma\nu\eta} \rangle - \langle i_{\mu\eta} | \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma\nu} \rangle - \langle i_{\nu} | \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma\mu\eta} \rangle - \langle i_{\nu\eta} | \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma\mu} \rangle \\ & - \langle i_{\eta} | \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma\mu\nu} \rangle - \langle i | \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma\mu\nu\eta} \rangle - \langle i_{\mu\nu\eta} | \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma} \rangle - \langle i_{\mu\nu} | \left( \frac{1}{r} \right) | j_{\gamma\eta} \rangle \end{aligned} \quad (5.14)$$

Como parte de la presente tesis se implementan en el código libcint las matrices que en base atómica se definen por

$$\text{int1e\_ipiprinvip}_{\gamma\mu\nu\eta} \equiv \langle i_{\gamma\mu} | \frac{1}{r} | j_{\nu\eta} \rangle \quad (5.15)$$

$$\text{int1e\_ipipiprinvip}_{\gamma\mu\nu\eta} \equiv \langle i_{\gamma\mu\nu} | \frac{1}{r} | j_{\eta} \rangle \quad (5.16)$$

$$\text{int1e\_ipipipiprinvip}_{\gamma\mu\nu\eta} \equiv \langle i_{\gamma\mu\nu\eta} | \frac{1}{r} | j \rangle \quad (5.17)$$

dado que elementos matriciales del operador de la Ec. (5.7) se construyen según

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3}{\partial\mu\partial\nu\partial\eta} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial\gamma} \equiv & -\text{int1e\_ipipiprinvip}_{\gamma\nu\eta\mu}^T - \text{int1e\_ipiprinvip}_{\mu\eta\gamma\nu} \\ & - \text{int1e\_ipipiprinvip}_{\gamma\mu\eta\nu}^T - \text{int1e\_ipiprinvip}_{\nu\eta\gamma\mu} \\ & - \text{int1e\_ipipiprinvip}_{\gamma\mu\nu\eta}^T - \text{int1e\_ipipipiprinvip}_{\gamma\mu\nu\eta}^T \\ & - \text{int1e\_ipipiprinvip}_{\mu\nu\eta\gamma} - \text{int1e\_ipiprinvip}_{\mu\nu\gamma\eta} \end{aligned}$$

Al trabajar con el operador asociado al EFG de traza nula según la Ec. (2.22), el operador (5.7) se construye a partir de las matrices cuyos elementos matriciales se definen por

$$1/3 \left[ 2 \langle i | \frac{\partial^3}{\partial\mu\partial x\partial x} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial\gamma} | j \rangle - \langle i | \frac{\partial^3}{\partial\mu\partial y\partial y} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial\gamma} | j \rangle - \langle i | \frac{\partial^3}{\partial\mu\partial z\partial z} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial\gamma} | j \rangle \right]$$



$$1/3 \left[ 2 \langle i | \frac{\partial^3}{\partial \mu \partial y \partial y} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \gamma} | j \rangle - \langle i | \frac{\partial^3}{\partial \mu \partial x \partial x} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \gamma} | j \rangle - \langle i | \frac{\partial^3}{\partial \mu \partial z \partial z} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \gamma} | j \rangle \right]$$

$$1/3 \left[ 2 \langle i | \frac{\partial^3}{\partial \mu \partial z \partial z} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \gamma} | j \rangle - \langle i | \frac{\partial^3}{\partial \mu \partial y \partial y} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \gamma} | j \rangle - \langle i | \frac{\partial^3}{\partial \mu \partial x \partial x} \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial \gamma} | j \rangle \right]$$

### 5.2.2. Correcciones dependientes del espín electrónico

En la Tabla 5.7 se presentan los valores de  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición del núcleo de bromo en los sistemas BrX y en la posición del núcleo de astato en AtX (X = F, Cl, Br, I, At), a fin de analizar el desempeño del esquema LRESC, incluyendo los mecanismos de orden  $1/c^4$  que dependen del espín electrónico, en sistemas moleculares de tamaño medio y grande. Los cálculos fueron realizados a nivel 4c-DHF y LRESC, y se distinguen en la tabla los mecanismos electrónicos según su carácter de espín, en escalares (SR) y dependientes del espín electrónico (SD). La tercera columna muestra los valores no relativistas, mientras que en la cuarta y quinta columnas se presentan las correcciones LRESC según dicho carácter. Las sexta y séptima columnas muestran los valores totales obtenidos con ambos esquemas de cálculo. Los valores totales de LRESC se calculan según la Ec. (3.52). En la última columna se presentan resultados tomados de la literatura.

Tabla 5.7:  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_X) \rangle$  (u.a.) en los sistemas BrX and AtX (X = F, Cl, Br, I, At) a nivel NR, LRESC y 4c-DHF. Se distinguen también las contribuciones de mecanismos SR y SD del formalismo LRESC.

Molécula		$\langle q_{zz}(\mathbf{R}_X) \rangle$					
X	Y	NR	SR	SD	LRESC	4c-DHF	Otros
Br	F	14.552	1.038	0.029	15.619	15.535	
	Cl	11.500	0.846	0.038	12.384	12.319	13.04 <sup>a</sup>
	Br	10.139	0.783	0.034	10.956	10.890	10.436 <sup>b</sup>
	I	8.313	0.751	-0.087	8.977	8.883	
	At	7.406	0.915	-1.361	6.960	6.614	
At	F	30.694	14.203	-2.040	42.857	42.779	
	Cl	26.627	12.337	-1.122	37.842	37.586	
	Br	24.598	11.502	-0.354	35.746	35.521	
	I	21.513	10.314	0.920	32.747	32.600	
	At	20.039	10.121	0.403	30.563	28.940	

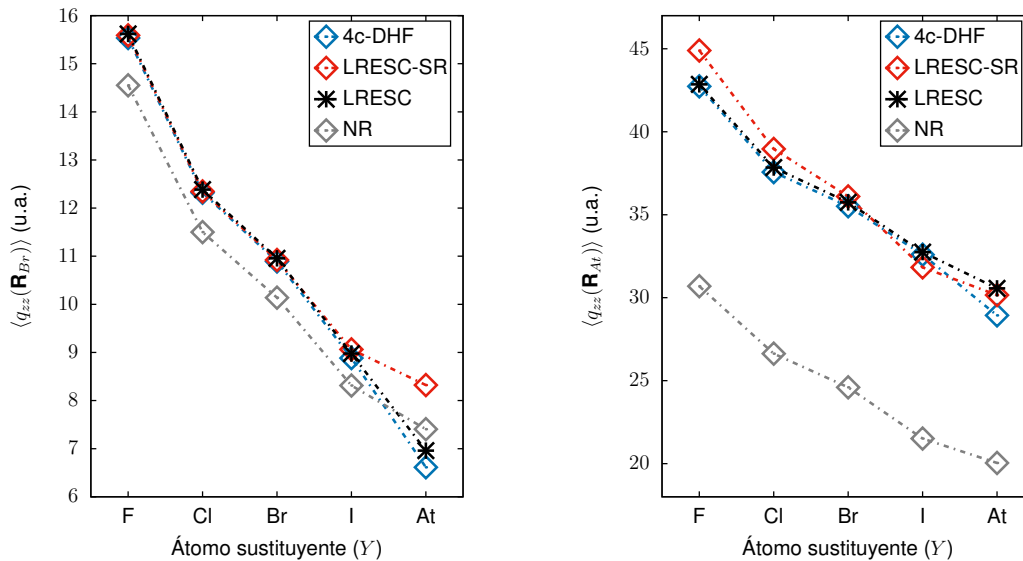
<sup>a</sup>: Cálculos Douglas-Kroll (DK) tomados de la Ref. 177

<sup>b</sup>: Tomados de la Ref. 178

La inclusión de los mecanismos SD, descritos en las Ecs. (3.58) y (3.59), mejora el conjunto completo de resultados LRESC respecto a los valores de referencia 4c-DHF, incluso para los sistemas más pesados, como las moléculas que contienen astato. Las diferencias entre los resultados LRESC y 4c-DHF son inferiores a 0.35 u.a., excepto en la molécula At<sub>2</sub>, donde alcanzan hasta 1.62 u.a., lo que demuestra el buen desempeño del esquema LRESC. Para las moléculas BrX, las correcciones SD son positivas cuando el átomo sustituyente es liviano o de tamaño medio (F, Cl, Br), pero se observa un cambio de signo para los sustituyentes más pesados (I, At). Sin embargo, en las moléculas AtX, el comportamiento es opuesto, y las correcciones SD representan un 14 % de las correcciones SR en AtF y un 4 % en At<sub>2</sub>. Estos resultados pueden compararse con los obtenidos incluyendo sólo los mecanismos electrónicos del formalismo LRESC de orden  $1/c^2$  que se presentaron en la Tabla 5.1. En general se observa que los resultados LRESC se aproximan a los resultados de referencia



Figura 5.7: Resultados NR, 4c-DHF y LRESC de  $\langle q_{zz} \rangle$  (u.a.) en BrX and AtX en los sistemas (X = F, Cl, Br, I, At) en la posición del núcleo de Br (izquierda) y At (derecha). La curva LRESC-SR incluye solamente los mecanismos LRESC que no dependen del espín electrónico.



4c-DHF al incluir los mecanismos de orden  $1/c^4$ , incluso al describir el EFG en la posición del núcleo de At.

En la Fig. 5.7 se presentan los resultados de  $\langle q_{zz} \rangle$  para los sistemas moleculares BrX y AtX en las posiciones de los núcleos de bromo y astato. Las curvas denotadas como LRESC-SR incluyen solamente los mecanismos SR caracterizados en la Tabla 3.2, lo cual equivale a incluir sólo los mecanismos de hasta orden  $1/c^2$ . En los sistemas BrX, todas las curvas (excepto la NR) se superponen en los sistemas de tamaño medio. Sin embargo, en el caso de BrAt, la curva LRESC-SR (roja) se aleja de la curva 4c-DHF (azul). Sin embargo, cuando se incluyen los mecanismos SD, la curva LRESC (negra) se aproxima notablemente a la que corresponde a los resultados de referencia 4c-DHF. Para las moléculas AtX, los valores LRESC-SR son mayores que los de 4c-DHF, excepto en el caso del sustituyente I. No obstante, al incluir los mecanismos SD, los valores LRESC se aproximan más a los cálculos 4c-DHF, con una diferencia pequeña incluso en el sistema At<sub>2</sub>. La Fig. 5.7 evidencia la mejora del esquema LRESC respecto a LRESC-SR, ya que proporciona valores más cercanos a los de 4c-DHF, permitiendo así una descripción más precisa de la tendencia de los efectos relativistas. Las correcciones SD demuestran la importancia de los mecanismos relacionados con el Hamiltoniano  $H^{SO}$ , incluso en la descripción del EFG, el cual es una propiedad eléctrica.

### 5.2.3. Contribuciones de las componentes grandes y pequeñas

En la Tabla 5.8 se presentan resultados 4c-DHF, distinguiendo su origen, como contribuciones que provienen de las componentes grande y pequeña de la función de onda de 4c, en las moléculas BrY y AtY (Y = F, Cl, Br, I, At). A nivel LRESC, la separación de los mecanismos se realiza según las ecuaciones (3.60) y (3.61).

Se puede observar en la Tabla 5.8 que, a nivel 4c-DHF, las principales contribuciones a  $\langle q_{zz} \rangle$  provienen de la componente grande de la función de onda de 4c, y son positivas en todos los casos. Por otro lado, las contribuciones de la componente pequeña son negativas y representan solo

Tabla 5.8: Contribuciones  $\langle \Psi^L | q_{zz}(\mathbf{R}_X) | \Psi^L \rangle$  y  $\langle \Psi^S | q_{zz}(\mathbf{R}_X) | \Psi^S \rangle$  (u.a.) en los sistemas BrY y AtY (Y = F, Cl, Br, I, At) a nivel 4c-DHF y LRESC. Se presenta también los correspondientes mecanismos dados por el esquema LRESC, según sean de tipo SR o SD.

Moléculas		$\langle \Psi^L   q_{zz}(\mathbf{R}_X)   \Psi^L \rangle$					$\langle \Psi^S   q_{zz}(\mathbf{R}_X)   \Psi^S \rangle$			
X	Y	NR	SR	SD	LRESC	4c-DHF	SR	SD	LRESC	4c-DHF
Br	F	14.552	1.177	-0.012	15.717	15.744	-0.138	0.041	-0.097	-0.209
	Cl	11.500	0.954	0.005	12.459	12.484	-0.108	0.033	-0.075	-0.165
	Br	10.139	0.882	0.006	11.027	11.044	-0.100	0.028	-0.072	-0.154
	I	8.313	0.836	-0.108	9.041	9.018	-0.086	0.021	-0.065	-0.135
	At	7.406	1.002	-1.373	7.035	6.737	-0.086	0.012	-0.074	-0.123
At	F	30.694	16.723	-3.229	44.188	46.459	-2.520	1.189	-1.331	-3.680
	Cl	26.627	14.479	-2.178	38.928	40.596	-2.141	1.056	-1.085	-3.008
	Br	24.598	13.488	-1.330	36.756	38.360	-1.986	0.976	-1.010	-2.839
	I	21.513	12.050	0.069	33.632	35.274	-1.736	0.851	-0.885	-2.674
	At	20.039	11.760	-0.371	31.428	31.497	-1.640	0.774	-0.866	-2.557

una pequeña parte de las contribuciones de la componente grande, entre 1.3 % y 1.8 % para las moléculas BrY y entre 7.4 % y 8.1 % para las moléculas AtY. Los mecanismos LRESC, según la Ec. (3.60), reproducen de manera adecuada las tendencias mencionadas anteriormente, donde las contribuciones provenientes de la componente grande incluyen el valor NR. Con respecto al carácter de espín de las correcciones, el término SD proveniente de la componente grande ( $\Delta^{SO-L}$ ) alcanza cerca del 20 % de los términos SR en AtF, pero es menor en las moléculas restantes; en BrY, el término SD crece en valor absoluto a medida que aumenta el peso del átomo sustituyente a partir del Cl, mientras en las moléculas AtY el comportamiento es opuesto.

El mecanismo SD proveniente de la componente pequeña ( $\Delta^{SO-S}$ ) y la corrección SR de la componente pequeña ( $\Delta^{ppp}$ ) dan lugar a correcciones de signos opuestos en las moléculas AtY, siendo en la mayoría de los casos del mismo orden de magnitud, lo que da como resultado contribuciones que representan menos del 3 % del valor total 4c-DHF aún en los sistemas que contienen At. En el núcleo de Br para la serie BrY, la corrección SD es mayor que la de tipo SR en valor absoluto.

#### 5.2.4. Comparación con otra metodología en haluros de hidrógeno

El desempeño del esquema LRESC se puede comparar con el de otras metodologías, como es el caso de la teoría de perturbaciones directa (DPT), que fue también aplicada en la descripción de los efectos relativistas en el EFG<sup>52,53</sup>. En DPT, se trabaja con  $1/c^2$  como parámetro de expansión y se obtienen correcciones escalares así como correcciones espín-órbita en los órdenes de expansión  $1/c^2$  (DPT2) y  $1/c^4$  (DPT4). Esta metodología fue probada en haluros de hidrógeno, obteniendo una mejora significativa para los elementos de la quinta fila de la tabla periódica con DPT4 sobre DPT2. Sin embargo, los efectos SD en DPT4 resultaron ser menos importantes que las contribuciones escalares, y pueden ser despreciados hasta los elementos de la quinta fila de la tabla periódica. Para los elementos de la sexta fila, DPT ya no puede considerarse convergente en el cuarto orden, y sus autores afirman que las correcciones de orden superior son esenciales para describir los efectos relativistas de manera confiable.<sup>53</sup>

Existen diferencias así como similitudes entre los esquemas LRESC y DPT. En el primer trabajo de aplicación del esquema LRESC a la descripción del EFG,<sup>59</sup> se presentaron resultados de las

contribuciones electrónica y nuclear en haluros de hidrógeno, a orden  $1/c^2$ , encontrando diferencias de hasta 3.1 % respecto a los valores de 4c-DHF, para el átomo de astato en la molécula HAt. Dichos resultados son consistentes con los obtenidos con el esquema DPT.<sup>53</sup>

En la Tabla 5.9, se presentan los resultados del EFG (contribución electrónica y nuclear) en la posición del halógeno en haluros de hidrógeno a diferentes niveles de cálculo, incluyendo resultados **LRESC** que contienen las correcciones de hasta el orden  $1/c^4$  según la Ec. (3.52). En la segunda columna se muestran los resultados NR, mientras que la tercera columna corresponde a los resultados **LRESC**, los cuales pueden ser comparados con los obtenidos con el esquema DPT4. La última columna muestra los cálculos de referencia 4c-DHF. Se observa que los resultados **LRESC** están en buen acuerdo con los de la metodología DPT4 y son cercanos a los resultados 4c-DHF, donde las diferencias alcanzan hasta un 1.4 % para HAt, mostrando una mejora respecto a los resultados previos, que contienen sólo las correcciones de primer orden.<sup>59</sup>

Tabla 5.9: Resultados del **EFG** incluyendo las contribuciones electrónica y nuclear (u.a.) en los sistemas HX (X = F, Cl, Br, I, At), en la posición del núcleo de halógeno, a diferentes niveles de teoría.

Molécula	NR	LRESC	DPT4 <sup>a</sup>	4c-DHF
HF	2.807	2.817	2.817	2.817
HCl	3.570	3.626	3.620	3.620
HBr	7.035	7.603	7.566	7.568
HI	9.716	11.712	11.646	11.675
HAt	15.385	25.689	25.316	26.061

<sup>a</sup>: Resultados obtenidos como suma del valor NR (obtenidos en el presente trabajo) más las correcciones relativistas obtenidas a nivel DPT4 de la Ref. 53.

Al comparar formalmente las metodologías DPT y **LRESC** puede notarse que, según se indicó en la Sección 3.2, para la segunda el punto de partida son los estados de cuatro componentes que no conservan el número de partículas, y que las correcciones relativistas al **EFG** se obtienen de manera no perturbativa. Esto implica que, realizados los desarrollos e implementaciones pertinentes, a diferencia de la metodología DPT, el formalismo **LRESC** permitiría incluir también las correcciones que provienen de la creación de pares virtuales.

### 5.2.5. Sistemas lineales que contienen mercurio

En el primer trabajo de aplicación del formalismo **LRESC** al **EFG**<sup>59</sup>, se estudiaron los sistemas HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub> y HgI<sub>2</sub> a nivel **LRESC**, incluyendo sólo las correcciones **SR** de orden  $1/c^2$ . En tales resultados se puede observar una diferencia casi constante entre los resultados **LRESC** y los de referencia 4c-DHF, y se planteó la posibilidad de que esto se debiera a la falta de inclusión de los mecanismos de orden  $1/c^4$ , que no habían sido desarrollados.

En la Tabla 5.10 se presentan los resultados para  $\langle q_{zz} \rangle$  (no incluye la contribución nuclear) en la posición del núcleo de mercurio de los sistemas antes mencionados, a nivel NR, **LRESC** y 4c-DHF, y se los compara con valores obtenidos de la literatura. Los resultados de esta tesis se realizaron utilizando las geometrías tomadas de la Ref. 49, para una comparación consistente con los valores que allí se presentan.

Tabla 5.10: Resultados de  $\langle q_{zz} \rangle$  (u.a.) en la posición del núcleo de mercurio en los sistemas  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) a nivel NR, LRESC, y 4c-DHF. Los resultados LRESC-SR incluyen sólo los mecanismos SR de acuerdo a la Tabla 3.2. Las geometrías corresponden a las indicadas en la Ref. 49.

Molécula	NR	Mecanismos LRESC		Esta tesis			Otros
		SR	SD	LRESC-SR	LRESC	4c-DHF	
$\text{HgCl}_2$	-10.135	-2.468	-1.323	-12.603	-13.926	-13.800	-13.832 <sup>a</sup> ; -13.022 <sup>b</sup>
$\text{HgBr}_2$	-9.788	-2.331	-1.207	-12.119	-13.326	-13.272	-13.302 <sup>a</sup> ; -12.592 <sup>b</sup>
$\text{HgI}_2$	-9.913	-2.471	-1.204	-12.384	-13.588	-13.537	-13.566 <sup>a</sup> ; -12.926 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>: Resultados obtenidos a a nivel Dirac-Coulomb Hartree-Fock (DC-HF) de la Ref. 49

<sup>b</sup>: Resultados obtenidos con el esquema *Spin-free normalized elimination of small component* (NESC), de la Ref. 50

En la Tabla 5.10 se presentan tanto los resultados NR como las correcciones relativistas obtenidas según el esquema LRESC. En la tercera y cuarta columna se presentan las correcciones provenientes de los mecanismos SR y SD. En la quinta columna se muestran los valores LRESC que incluyen sólo mecanismos escalares, mientras que en la sexta columna se muestran los valores totales LRESC. La séptima columna corresponde a los resultados de referencia 4c-DHF, mientras que en las dos últimas columnas se muestran resultados tomados de la literatura.

Los resultados obtenidos a nivel 4c-DHF en el conjunto  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) están en acuerdo con los reportados por Arcisauskaite *et al.*<sup>49</sup>, que fueron obtenidos al mismo nivel de teoría y empleando el mismo conjunto de funciones de base y hamiltoniano. En cuanto a los resultados de EFG reportados por Filatov *et al.*<sup>50</sup> utilizando el esquema NESC, existen diferencias respecto a los resultados 4c-DHF de entre 0.6 y 0.8 u.a. Los resultados LRESC están en excelente acuerdo con los 4c-DHF, y la mejora con respecto a los obtenidos en la Ref. 59 proviene de la inclusión de los términos SD, los cuales dan lugar a una corrección casi constante, como se propuso anteriormente.

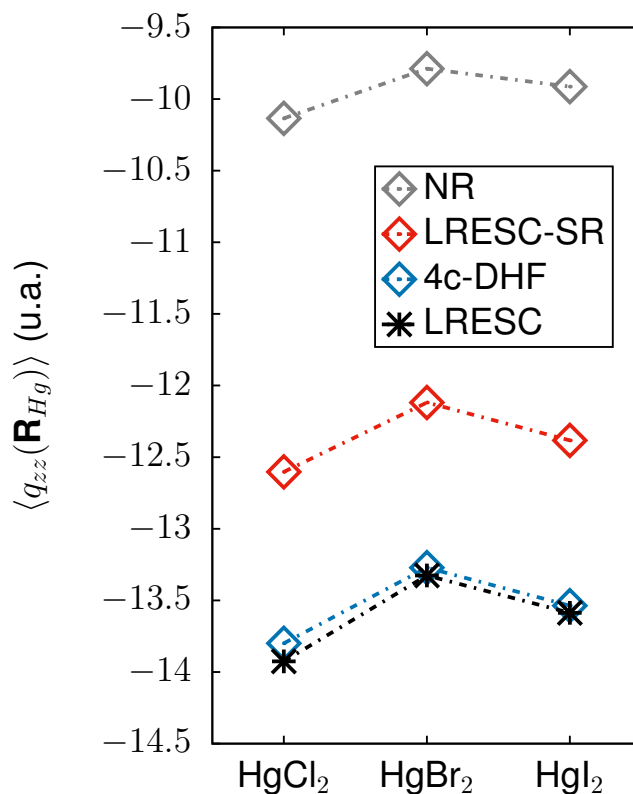
En la Fig. 5.8 se muestran los resultados de  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición del núcleo de mercurio en los sistemas  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) según los distintos esquemas de cálculo. Así, la Tabla 5.10 y la Fig. 5.8 evidencian la mejora en el rendimiento del esquema LRESC cuando se incluyen los mecanismos de tipo SD, con respecto a los valores de referencia 4c-DHF. Los mecanismos SD provienen del Hamiltoniano  $H^{SO}$ , y según se observa, da lugar a una corrección importante en esta propiedad eléctrica, reduciendo las diferencias entre los resultados LRESC y 4c-DHF hasta un 0.9 % o menos, incluso para moléculas que contienen tres átomos pesados. Esto muestra que la metodología LRESC es capaz de reproducir los cálculos 4c-DHF con buena precisión, y de analizar entonces el origen electrónico de los efectos relativistas en términos de los operadores no relativistas bien conocidos; mostrando además la robustez del método.

### 5.2.6. Sistemas de baja simetría

En esta sección se analiza  $\langle q_{zz} \rangle$  en las moléculas quirales  $\text{CHFCIX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) junto con las moléculas tetraédricas  $\text{CHF}_2\text{Br}$  y  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) a nivel LRESC-HF, 4c-DHF, LRESC-DFT y 4c-DFT. Se incluyen las correcciones proporcionadas por el formalismo LRESC a órdenes  $1/c^2$  y  $1/c^4$ , discriminando las correcciones escalares y dependientes del espín.

En la Tabla 5.11, se presentan los valores de  $\langle q_{zz} \rangle$  en las posiciones de los núcleos de bromo, yodo y astato en las moléculas Bromoclorofluorometano, Iodoclorofluorometano y Astatoclorofluorome-

Figura 5.8: Resultados de  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_{Hg}) \rangle$  (u.a.) en los sistemas  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) obtenidos a nivel NR, LRESC y 4c-DHF. La curva LRESC-SR incluye solamente los mecanismos LRESC que no dependen del espín electrónico.



tano. También se muestran los resultados en el resto de posiciones nucleares con el fin de analizar el desempeño del esquema LRESC en sistemas moleculares de tamaño mediano y grande. La tercera columna muestra los valores no relativistas a nivel Hartree-Fock, mientras que en la cuarta y quinta columnas se presentan las correcciones LRESC según su carácter de espín (SR o SD). Finalmente, la sexta y séptima columnas muestran los valores totales para ambos niveles de teoría, LRESC-HF y 4c-DHF.

La inclusión de las correcciones LRESC dependientes del espín mejora los resultados del EFG en la posición del halógeno sustituyente pesado, para todo el conjunto de moléculas quirales, al compararlos con los valores de referencia 4c-DHF. Los resultados LRESC-HF reproducen correctamente los obtenidos a nivel 4c-DHF, con diferencias de solo centésimas de unidad atómica para los núcleos de bromo e yodo. Para el átomo de astato, el resultado LRESC-HF difiere en menos de 0.8 u.a. del resultado 4c-DHF, lo que representa solo un 3.1 % de diferencia, demostrando el buen desempeño del esquema LRESC al reproducir el valor de  $\langle q_{zz} \rangle$  para un átomo perteneciente a la sexta fila de la tabla periódica.<sup>59–61</sup> Para los átomos livianos, dichas diferencias son despreciablemente pequeñas.

Con respecto al efecto de sustituir el halógeno por otro más pesado, al sustituir Br por I y At se observa que  $\langle q_{zz} \rangle$  en el resto de las posiciones nucleares experimenta variaciones debido a las diferencias en la forma de la nube electrónica. Incluso en la posición del hidrógeno, al nivel 4c-DHF,  $\langle q_{zz} \rangle$  disminuye en 0.125 u.a. (22 % de variación) de Br a I, y en 0.202 u.a. (45 % de variación) de I a At; esto muestra un efecto significativo en el átomo de hidrógeno cuando aumenta el peso del halógeno. Para el átomo de C,  $\langle q_{zz} \rangle$  aumenta en 0.222 u.a. en valor absoluto, lo que representa un 43 % de variación de Br a I, y en 0.546 u.a., también en valor absoluto, lo que representa un 74 %

Tabla 5.11: Resultados de  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_N) \rangle$  (u.a.) en los sistemas CHFCIX (X = Br, I, At) a nivel NR-HF, LRESC-HF y 4c-DHF. Se distinguen también las correcciones de tipo SR y SD dadas por el formalismo LRESC.

molecule	atom	NR-HF	SR	SD	LRESC-HF	4c-DHF
CHFCIBr	C	-0.517	0.001	-0.001	-0.517	-0.517
	H	0.573	0.000	0.000	0.573	0.573
	F	-1.071	-0.001	0.000	-1.072	-1.071
	Cl	0.804	0.021	0.000	0.825	0.825
	Br	5.778	0.438	0.028	6.244	6.217
CHFCII	C	-0.741	0.008	-0.004	-0.737	-0.739
	H	0.448	0.000	0.000	0.448	0.448
	F	-1.117	0.005	0.001	-1.111	-1.111
	Cl	0.401	0.024	-0.003	0.422	0.419
	I	9.082	1.573	0.199	10.854	10.833
CHFCIAt	C	-1.259	0.028	-0.028	-1.259	-1.285
	H	0.248	0.000	-0.001	0.247	0.246
	F	-1.272	0.022	0.003	-1.247	-1.250
	Cl	0.039	0.049	-0.020	0.068	0.047
	At	15.058	6.833	1.792	23.683	24.447

de variación de I a At.

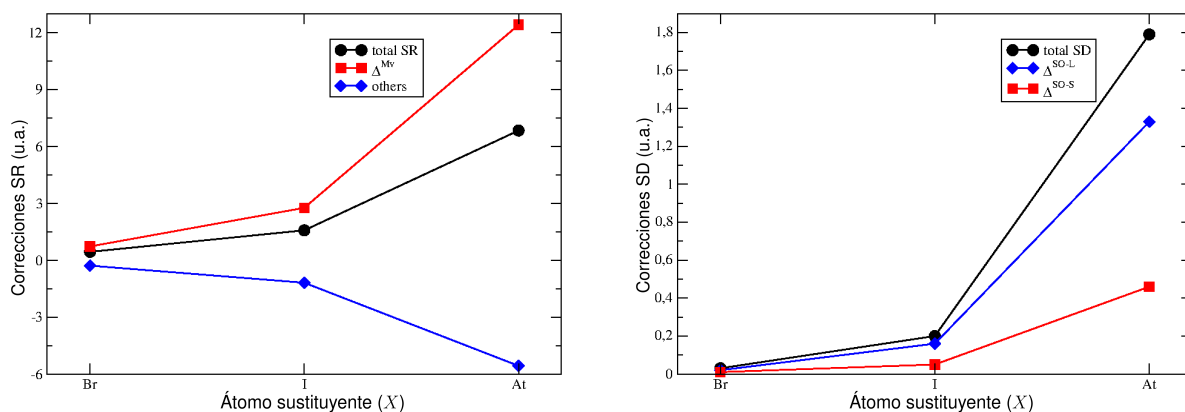
En la posición de los núcleos de H y C, los efectos relativistas en  $\langle q_{zz} \rangle$  son prácticamente nulos; sin embargo, en la posición de Cl, los efectos relativistas dados por el esquema LRESC representan un 2.6 % del valor NR en la molécula CHClBr y un 5.2 % en CHClI, por lo que el origen de esta diferencia (2.6 %) podría deberse al efecto relativista del átomo pesado sobre el átomo liviano (efecto HALA).<sup>40,179</sup> Para CHClAt, los efectos relativistas son muy grandes porcentualmente, pero esto se debe a que el valor de  $\langle q_{zz} \rangle$  es despreciablemente pequeño tanto a nivel NR como relativista. Una situación análoga se observa en la posición de F, donde los efectos relativistas son insignificantes, pero pasan de un pequeño 0.1 % en la molécula CHFCIBr a un 0.5 % en CHFCII y aumentando hasta un 2.0 % en CHFCIAt, mostrando nuevamente un tipo de efecto HALA sobre  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_F) \rangle$ .

A continuación, se analizan los efectos relativistas en  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición del halógeno pesado sustituyente, así como la importancia de los mecanismos SR y SD. Para el átomo de bromo en CHFCIBr, los efectos relativistas a nivel LRESC-HF representan el 8.1 % del valor NR, correspondiendo principalmente a correcciones SR. Como era de esperarse, para el átomo de yodo en la molécula CHFCII, los efectos relativistas son considerables, ya que pertenece a la quinta fila de la tabla periódica. Dichos efectos representan un 19.5 % del valor NR, con aproximadamente un 90 % de ellos correspondiendo a correcciones SR y un 10 % a correcciones SD, en buen acuerdo con los resultados publicados en la Ref. 63. Para el átomo de At en CHFCIAt, los efectos relativistas representan un 57.3 % del valor NR, de los cuales un 20 % corresponde a efectos SD y 80 % a los efectos de tipo SR. Al evaluar el EFG en la posición del halógeno en este conjunto de moléculas quirales, el porcentaje respecto a los efectos relativistas descritos por el modelo LRESC de las contribuciones de tipo SR disminuye con el peso del átomo halógeno sustituyente, mientras que el porcentaje de correcciones SD aumenta, ambos de manera lineal con respecto al peso del halógeno.

En la Fig. 5.9 se presentan las correcciones relativistas totales de tipo SR y SD dadas por el

formalismo **LRESC** en las moléculas CHFCIX, para  $\langle q_{zz} \rangle$  en las posiciones de los halógenos, junto con el principal mecanismo **SR** y los mecanismos **SD**. Se observa que el mecanismo  $\Delta^{Mv}$  proporciona la contribución principal a la corrección **SR** total, aumentando en más de 4 veces al pasar de la molécula con yodo a la que contiene astato. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos en los haluros de hidrógeno y en las moléculas dihalógenas<sup>59,60</sup>. La contribución global de los demás mecanismos **SR** tiene signo opuesto, pero en todos los casos es menor en valor absoluto, de modo que la contribución de  $\Delta^{Mv}$  determina el signo de la corrección **SR** total. Por otro lado, los mecanismos  $\Delta^{SO-L}$  y  $\Delta^{SO-S}$  son del mismo orden de magnitud y tienen signo positivo, lo que da lugar a una contribución **SD** positiva para los tres sustituyentes, aumentando significativamente en las moléculas que contienen astato.

Figura 5.9: Contribuciones totales debido a los mecanismos **SR** (izquierda) y **SD** (derecha) del formalismo **LRESC**, a nivel **HF** en los sistemas CHFCIX (X = Br, I, At). Se muestran los resultados debido a  $\Delta^{Mv}$  y los demás mecanismos **SR** (izquierda), así como la contribución debido a los mecanismos  $\Delta^{SO-L}$  y  $\Delta^{SO-S}$  (derecha).



Luego de analizar los resultados dados por la aplicación del formalismo **LRESC** a nivel **HF**, el siguiente paso en este estudio consiste en incluir los efectos de correlación a nivel **DFT**, tanto a nivel **LRESC** como de cuatro componentes. En la Tabla 5.12 se presentan los resultados obtenidos para  $\langle q_{zz} \rangle$  en las posiciones de los núcleos de Cl y de los átomos halógenos sustituyentes (Br, I, At) para los sistemas quirales, calculados a nivel **LRESC-DFT** y **4c-DFT** con los funcionales **LDA**<sup>167</sup>, **B3LYP**<sup>168</sup> y **PBE0**<sup>169</sup>.

Los resultados obtenidos a nivel **LRESC-DFT** muestran un muy buen acuerdo con aquellos realizados a nivel **4c-DFT**, con diferencias cercanas o inferiores al 2 % para las tres moléculas y el conjunto completo de funcionales, incluso en la posición del núcleo de At en CHFCIAt. Al comparar los resultados de las Tablas 5.11 y 5.12, se observa que los efectos de correlación para Cl a nivel **LRESC-B3LYP** son pequeños, representando menos del 0.5 % en las moléculas CHFCIBr y CHFCII, y un 2.9 % en CHFCIAt. Los cálculos con **LDA** presentan efectos de correlación más grandes para Cl que los obtenidos con **B3LYP**, tanto a nivel **4c-DFT** como **LRESC-DFT**, mientras que los resultados con el funcional **PBE0** se encuentran entre ambos.

En la posición de los núcleos de halógeno sustituyentes, los efectos de correlación a nivel **4c-B3LYP** para el átomo de Br alcanzan hasta un 1.3 % en la molécula CHFCIBr, aumentando el valor total de  $\langle q_{zz} \rangle$ , y disminuyen el valor total en un 1.7 % y 10.4 % en las moléculas CHFCII y CHFCIAt en las posiciones de I y At, respectivamente. Los valores **4c-LDA** muestran efectos de correlación más grandes que los **4c-B3LYP**, alcanzando un 5.5 % para Br, un 8.6 % para I y un 17.9 % para At; al



Tabla 5.12: Resultados obtenidos para  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_N) \rangle$  (u.a.) en los sistemas CHFClX (X = Br, I, At) a nivel NR-DFT, LRESC-DFT y 4c-DFT con los funcionales LDA, B3LYP y PBE0. Se distinguen las contribuciones debidos a los mecanismos escalares (SR) y dependientes del espín (SD) dados por el formalismo LRESC.

Molécula	Funcional	Núcleo	NR	SR	SD	LRESC-DFT	4c-DFT
CHFClBr	LDA	Cl	0.671	0.019	-0.001	0.689	0.687
		Br	5.496	0.388	0.026	5.910	5.876
	B3LYP	Cl	0.802	0.020	-0.001	0.821	0.820
		Br	5.883	0.422	0.028	6.333	6.296
	PBE0	Cl	0.731	0.019	-0.001	0.749	0.748
		Br	5.657	0.416	0.030	6.103	6.068
CHFClI	LDA	Cl	0.282	0.021	-0.003	0.300	0.298
		I	8.491	1.379	0.151	10.021	9.896
	B3LYP	Cl	0.405	0.023	-0.004	0.424	0.422
		I	9.103	1.485	0.164	10.752	10.648
	PBE0	Cl	0.334	0.021	-0.003	0.352	0.350
		I	8.722	1.473	0.183	10.378	10.281
CHFClAt	LDA	Cl	-0.076	0.043	-0.027	-0.060	-0.066
		At	13.909	5.871	0.716	20.496	20.064
	B3LYP	Cl	0.055	0.045	-0.034	0.066	0.056
		At	15.023	6.324	0.767	22.114	21.898
	PBE0	Cl	-0.015	0.042	-0.025	0.002	-0.011
		At	14.409	6.259	1.125	21.793	21.791

igual que para Cl, los resultados obtenidos con el funcional 4c-PBE0 se encuentran entre ambos. Para Br y I, se puede observar en la Tabla 5.12 que los efectos de correlación en las contribuciones SR y SD son prácticamente los mismos para cada uno de los tres funcionales seleccionados, y las diferencias en los resultados LRESC-DFT surgen principalmente del funcional utilizado en el cálculo no relativista. Sin embargo, para At en la molécula CHFClAt, los efectos de correlación presentan diferencias apreciables dependiendo del funcional utilizado, y el mayor efecto se obtiene con el funcional LDA, donde los mecanismos LRESC reducen sus valores con respecto a los no correlacionados, y el término SD disminuye su valor a la mitad. Esto muestra una interacción entre los efectos relativistas y de correlación. Además, los efectos de correlación en los mecanismos electrónicos relativistas son del mismo orden que los provenientes de la contribución no relativista con el mismo signo, lo que conduce a valores finales correlacionados de  $\langle q_{zz} \rangle$  que son entre un 6 y un 14 % menores que los correspondientes valores obtenidos a nivel HF. Para Cl, los efectos de correlación son más importantes que los efectos relativistas, mientras que para Br e I, ambos son del mismo orden de magnitud.

A continuación, se presentan y analizan los resultados para el conjunto de sistemas moleculares tetraédricos, CH<sub>2</sub>FX (X = Br, I, At) y CHF<sub>2</sub>Br. Se estudia este conjunto de sistemas ya que se dispone de valores experimentales precisos para NQCC<sup>66,67</sup>, con los cuales se obtendrán valores para el NQM en los distintos isótopos de los halógenos Cl, Br, I. En la Tabla 5.13 se presentan los resultados obtenidos para  $\langle q_{zz} \rangle$  a nivel NR, LRESC-HF y 4c-DHF. Se discriminan además las contribuciones de los mecanismos del formalismo LRESC de tipo SR y SD. Antes de analizar  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición de los átomos pesados de halógeno, es oportuno examinar las diferencias en  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición de los núcleos de flúor y del carbono central, al pasar de los sistemas moleculares CHFClX

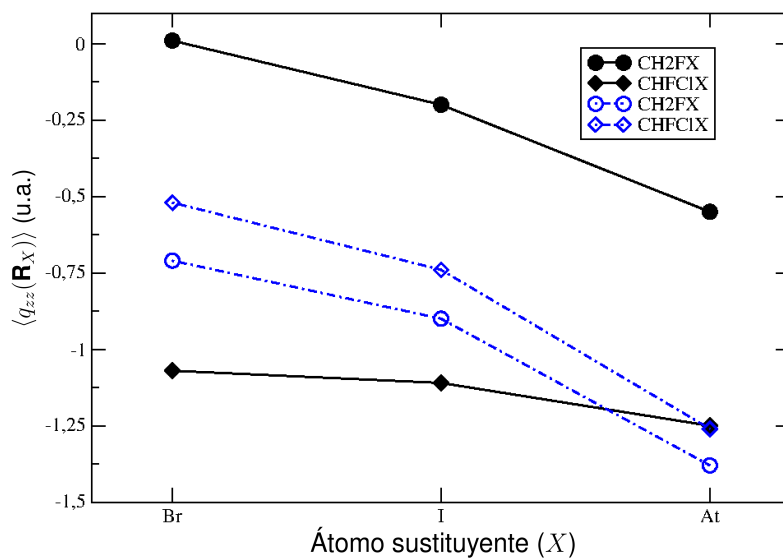


Tabla 5.13: Resultados obtenidos para  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_N) \rangle$  (u.a.) en los sistemas tetrahédricos  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$  a nivel NR-HF, LRESC-HF y 4c-DHF. Se distinguen las contribuciones debidos a los mecanismos escalares (SR) y dependientes del espín (SD) dados por el formalismo LRESC.

Molécula	Núcleo	NR	SR	SD	LRESC-HF	4c-DHF
$\text{CH}_2\text{FBr}$	C	-0.706	0.001	-0.001	-0.706	-0.706
	H	0.385	0.000	0.000	0.385	0.385
	F	0.008	0.006	0.000	0.014	0.013
	Br	5.514	0.417	0.033	5.964	5.933
$\text{CH}_2\text{FI}$	C	-0.909	0.008	-0.003	-0.904	-0.907
	H	0.253	0.000	0.000	0.253	0.253
	F	-0.208	0.013	-0.001	-0.196	-0.199
	I	8.200	1.437	0.221	9.858	9.797
$\text{CH}_2\text{FAt}$	C	-1.381	0.030	-0.025	-1.376	-1.403
	H	0.036	0.000	-0.001	0.035	0.034
	F	-0.578	0.037	-0.010	-0.551	-0.566
	At	13.155	6.076	1.737	20.968	21.653
$\text{CHF}_2\text{Br}$	C	-0.605	0.001	-0.001	-0.605	-0.605
	H	0.514	0.000	0.000	0.514	0.514
	F	-0.635	0.002	0.000	-0.633	-0.633
	Br	6.644	0.506	0.040	7.190	7.151

a  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ). Existe una fuerte dependencia de  $\langle q_{zz}(F) \rangle$  con el entorno molecular, ya que su valor se vuelve más negativo a medida que aumenta el peso del átomo de halógeno sustituyente en ambos conjuntos de moléculas, como se muestra en la Fig. 5.10. Dado que el flúor es un átomo liviano, los efectos relativistas son muy pequeños en toda la serie de compuestos; sin embargo, en las moléculas  $\text{CHFCIX}$ , los valores de  $\langle q_{zz}(F) \rangle$  varían entre -1.07 y -1.25 u.a., mientras que en las moléculas  $\text{CH}_2\text{FX}$ , estos pasan de valores positivos y pequeños para Br e I a un valor negativo, aunque también pequeño, para At.

Figura 5.10: Dependencia de  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_F) \rangle$  (negro) y  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_C) \rangle$  (azul) con el peso del halógeno sustituyente en los sistemas  $\text{CHFCIX}$  y  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) a nivel LRESC-HF.



Por otro lado, en cuanto a  $\langle q_{zz} \rangle$  en la posición del núcleo central de carbono, en las moléculas CHFCIX siempre toma valores negativos y se vuelve más negativo a medida que aumenta el peso del halógeno sustituyente. Sin embargo, incluso en el caso de At, los efectos relativistas representan menos de 0.03 u.a. El método LRESC nos permite reconocer que los efectos SR y SD, aunque pequeños, son comparables y de signo opuesto, resultando en una corrección relativista total despreciable.

Al comparar los resultados en los sistemas CHF<sub>2</sub>Br y CH<sub>2</sub>FX con los obtenidos en CHFCIX, se observa la misma tendencia a nivel LRESC-HF, con valores más grandes, aunque  $\langle q_{zz}(C) \rangle$  sigue siendo negativo, como se muestra en la Fig. 5.10. Además, los valores de las correcciones SR y SD son cercanos a los obtenidos para el primer conjunto de moléculas. Por ejemplo, en CHFCIAt, las correcciones son 0.028 y -0.028 u.a., respectivamente, mientras que en CH<sub>2</sub>FAt son 0.030 y -0.025 u.a. Por otro lado, en los sistemas CH<sub>2</sub>FBr y CHF<sub>2</sub>Br para el EFG en la posición del núcleo de carbono estos valores son los mismos (aunque prácticamente despreciables). Así, para un núcleo central liviano como el de C, en los sistemas estudiados, los efectos SR y SD dependen principalmente del átomo más pesado del sistema.

En cuanto a los átomos de halógenos pesados, el esquema LRESC-HF reproduce de manera muy precisa los valores 4c-DHF, con diferencias de solo 0.04 y 0.06 u.a. para Br e I, respectivamente, y de 0.69 u.a. para At. A nivel LRESC-HF, los efectos relativistas sobre  $\langle q_{zz} \rangle$  con respecto a los resultados no relativistas son del 8.2 % en CH<sub>2</sub>FBr y CHF<sub>2</sub>Br, 20.2 % en CH<sub>2</sub>FI y 59.4 % en CH<sub>2</sub>FAt para los átomos de Br, I y At, respectivamente. Como era de esperarse, los efectos relativistas son significativos para un átomo que pertenece a la sexta fila de la tabla periódica como el At, por lo que una descripción adecuada de dichos efectos es crucial. En este sentido, los efectos relativistas son principalmente del tipo SR para el átomo de Br, dado que las correcciones del tipo SD representan solo un 7.3 % del total; sin embargo, para el átomo de I, las correcciones SD aumentan hasta un 13.3 % y para el átomo de At alcanzan un 22.2 %, mostrando, al igual que en el conjunto de moléculas quirales CHFCIX, una dependencia casi lineal del porcentaje de las correcciones SD con el peso del átomo de halógeno sustituyente. La inclusión de los términos SD permite una descripción adecuada de la tendencia de los efectos relativistas, como se demostró en la Ref. 61.

La contribución de cada mecanismo electrónico según el formalismo LRESC, que da lugar a las correcciones SR y SD, sigue la misma tendencia mencionada anteriormente para las moléculas quirales. El mecanismo  $\Delta^{Mv}$  es la corrección SR más importante, mientras que los mecanismos  $\Delta^{SO-L}$  y  $\Delta^{SO-S}$  son del mismo orden de magnitud, dando una contribución total SD positiva.

Después de analizar  $\langle q_{zz} \rangle$  con el esquema LRESC a nivel HF, se estudian los efectos relativistas incluyendo efectos de correlación a nivel DFT con los funcionales utilizados anteriormente, LDA, B3LYP y PBE0. En la Tabla 5.14 se presentan los valores de  $\langle q_{zz} \rangle$  para los halógenos sustituyentes en los sistemas moleculares tetraédricos, utilizando los funcionales mencionados. En estos casos, el desempeño del esquema LRESC-DFT para la descripción de los efectos relativistas en  $\langle q_{zz} \rangle$  es de alta precisión, en comparación con los obtenidos a nivel 4c-DFT, con diferencias muy pequeñas para todo el conjunto de núcleos pesados en las moléculas CHF<sub>2</sub>Br y CH<sub>2</sub>FX (X = Br, I, At), especialmente con el funcional PBE0. Por ejemplo, para el núcleo de astato en CHF<sub>2</sub>At, la diferencia en  $\langle q_{zz} \rangle$  representa solo un 0.2 % con el funcional PBE0. En cuanto a los mecanismos LRESC, para los núcleos de Br e I los efectos de correlación son menores a 0.1 u.a., mientras que para At se vuelven más significativos, especialmente en los términos SD, reduciendo sus valores con respecto

Tabla 5.14: Resultados obtenidos para  $\langle q_{zz}(\mathbf{R}_N) \rangle$  (u.a.) en los sistemas  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$  a nivel NR-DFT, LRESC-DFT y 4c-DFT con los funcionales LDA, B3LYP y PBE0. Se distinguen las contribuciones debidos a los mecanismos escalares (SR) y dependientes del espín (SD) dados por el formalismo LRESC.

Molécula	Funcional	Átomo	NR	SR	SD	LRESC	4c-DFT
$\text{CH}_2\text{FBr}$	LDA	Br	5.424	0.385	0.027	5.836	5.804
	B3LYP	Br	5.536	0.400	0.029	5.965	5.931
	PBE0	Br	5.458	0.403	0.030	5.891	5.858
$\text{CH}_2\text{FI}$	LDA	I	7.980	1.309	0.164	9.453	9.342
	B3LYP	I	8.156	1.347	0.181	9.684	9.595
	PBE0	I	8.011	1.367	0.188	9.566	9.478
$\text{CH}_2\text{FAt}$	LDA	At	12.878	5.530	0.986	19.394	19.053
	B3LYP	At	13.586	5.853	1.061	20.500	20.321
	PBE0	At	13.094	5.873	1.295	20.262	20.212
$\text{CHF}_2\text{Br}$	LDA	Br	6.250	0.448	0.031	6.729	6.689
	B3LYP	Br	6.499	0.470	0.034	7.003	6.964
	PBE0	Br	6.375	0.471	0.035	6.881	6.844

a los no correlacionados, como se observó también en el conjunto de moléculas quirales.

### 5.2.7. Momento cuadrupolar nuclear

Como una aplicación del formalismo LRESC en la descripción del gradiente de campo eléctrico, se presentan a continuación resultados obtenidos para el momento cuadrupolar nuclear de núcleos de halógenos en los sistemas  $XY$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) y los comparamos con los datos más recientes.<sup>71</sup> Para ello se combinan cálculos de EFG (contribución electrónica más nuclear) en la posición nuclear de los halógenos con valores experimentales corregidos vibracionalmente de las constantes de acoplamiento cuadrupolar nuclear<sup>180–187</sup> de los sistemas en estudio, de acuerdo con la Ecuación (2.7).

Por otra parte, utilizando valores tabulados del NQM y calculados del EFG, se analizan los resultados obtenidos para el NQCC en los sistemas quirales  $\text{CHFCIX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) con el formalismo LRESC, incluyendo correcciones hasta el orden  $1/c^4$  según la Ec. (3.52), y se los compara con resultados de la Ref. 63. De la misma manera, se estudian los resultados obtenidos para  $\nu$  de cuatro moléculas tetraédricas diferentes,  $\text{CHF}_2\text{Br}$  y  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ), con el fin de comparar los resultados con aquellos obtenidos recientemente por Puzzarini *et al.*<sup>66,67</sup>; se estudia además el sistema  $\text{CH}_2\text{FAt}$ .

En las Tablas 5.15, 5.16 y 5.17 se presentan los resultados obtenidos para los átomos de F, Cl, Br y I en los sistemas dihalógenos  $XY$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) a nivel HF, LRESC-HF, LRESC-PBE0, 4c-DHF, 4c-PBE0, y 4c-CCSD. Los resultados obtenidos con el esquema LRESC se distinguen según se incluyan o no las correcciones de segundo orden en el parámetro de expansión  $1/c^4$  que son de tipo SD. Dado que para cada átomo se varía el sustituyente, se presenta además el valor medio  $\bar{Q}$  y la desviación estándar  $\sigma$  para cada nivel de teoría empleado. La desviación estándar ( $\sigma$ ) indica la dispersión de los valores de  $Q$  para cada método en los diferentes sistemas. Un valor de  $\sigma$  pequeño indica que el método es consistente en la predicción de  $Q$  en diferentes entornos químicos. Además,

los resultados para los átomos de Cl y Br se resumen en la Tabla 5.18, donde se presentan además valores experimentales.

En la Tabla 5.15 se observan los resultados para  $Q(^{35}\text{Cl})$ . Los resultados LRESC-PBE0 reproducen correctamente la tendencia de los efectos de correlación. Siendo el valor experimental de referencia para  $Q(^{35}\text{Cl})$  de -81.12 mb., los métodos 4c-PBE0 y LRESC-PBE0( $1/c^4$ ) son los que mejor lo reproducen, con un valor medio de -81.207 mb. y -81.045 mb. respectivamente, y presentan las desviaciones estándar más pequeñas. La inclusión de correcciones de orden  $1/c^4$  a nivel LRESC mejora la descripción de  $Q(^{35}\text{Cl})$ , acercándose a los valores de referencia 4c-DHF y 4c-PBE0.

Los resultados para  $Q(^{37}\text{Cl})$  se presentan en la Tabla 5.15 y presentan el mismo comportamiento que para el isótopo  $^{35}\text{Cl}$ . En este caso, siendo el valor experimental de referencia de -63.93 mb., los métodos 4c-PBE0 y LRESC-PBE0( $1/c^4$ ) son nuevamente los que mejor lo reproducen, con un valor medio de -64.050 mb. y -63.915 mb. respectivamente, presentando las menores desviaciones estándar.

Tabla 5.15: Valores de NQM para  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  [mb.] a diferentes niveles de teoría, en sistemas que contienen Cl.  $\overline{Q}(\text{Cl})$  y  $\sigma$  representan respectivamente el valor medio y la desviación estándar.

Isótopo	Método	ClF <sup>a</sup>	Cl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	ClBr <sup>c</sup>	ClI <sup>d</sup>	$\overline{Q}(\text{Cl})$	$\sigma$
$Q(^{35}\text{Cl})$	HF	-78.486	-79.177	-79.872	-80.638	-79.543	0.923
	LRESC-HF( $1/c^2$ )	-77.410	-78.085	-78.705	-78.660	-78.215	0.606
	LRESC-HF( $1/c^4$ )	-77.407	-78.070	-78.938	-80.300	-78.679	1.249
	LRESC-PBE0( $1/c^2$ )	-81.914	-80.873	-80.611	-78.558	-80.489	1.405
	LRESC-PBE0( $1/c^4$ )	-81.908	-80.877	-80.896	-80.497	-81.045	0.605
	4c-DHF	-77.555	-78.214	-79.119	-80.763	-78.912	1.390
	4c-PBE0	-82.044	-81.010	-81.045	-80.727	-81.207	0.576
	4c-CCSD	-81.612	-79.694	-78.733	-76.535	-79.144	2.111
Ref. 188						-81.12	
$Q(^{37}\text{Cl})$	HF	-61.855		-62.947	-63.550	-62.784	0.859
	LRESC-HF( $1/c^2$ )	-61.006		-62.026	-61.991	-61.675	0.579
	LRESC-HF( $1/c^4$ )	-61.005		-62.210	-63.284	-62.166	1.140
	LRESC-PBE0( $1/c^2$ )	-64.556		-63.529	-61.911	-63.332	1.333
	LRESC-PBE0( $1/c^4$ )	-64.552		-63.753	-63.439	-63.915	0.574
	4c-DHF	-61.121		-62.353	-63.648	-62.374	1.264
	4c-PBE0	-64.658		-63.871	-63.620	-64.050	0.542
	4c-CCSD	-64.318		-62.049	-63.620	-63.329	1.163
Ref. 71						-63.93	

Valores experimentales de NQCC tomados de: <sup>a</sup> Ref. 184; <sup>b</sup> Ref. 185; <sup>c</sup> Ref. 186; <sup>d</sup> Ref. 181. No se encuentran resultados para  $^{37}\text{Cl}$  en Cl<sub>2</sub>.

En la Tabla 5.16 se observan los resultados para  $Q(^{79}\text{Br})$  y  $Q(^{81}\text{Br})$ . En el valor medio de  $Q$  para los isótopos de bromo se observa que a nivel LRESC-PBE0 y 4c-PBE0 los efectos relativistas son de signo negativo y mayores (en valor absoluto) que los efectos de correlación. Al igual que en el caso de los isótopos de cloro, para el valor promedio de  $Q$  los resultados a nivel 4c-PBE0 y LRESC-PBE0( $1/c^4$ ) son los que mejor describen el valor experimental de referencia, y los que presentan la menor desviación estándar. Para  $Q(^{79}\text{Br})$  el valor de referencia es 308.7(2) mb. y los resultados 4c-PBE0 y LRESC-PBE0( $1/c^4$ ) son 302.105 mb y 300.289 mb respectivamente. En el caso de  $Q(^{81}\text{Br})$ , la referencia es 257.9(2) mb. mientras los resultados 4c-PBE0 y LRESC-PBE0( $1/c^4$ ) son 252.597 mb y 251.047 mb. La inclusión de correcciones de orden  $1/c^4$  a nivel LRESC-PBE0 no representa una

mejora sustancial en la descripción de  $Q(\text{Br})$ . Tanto para  $\overline{Q}(^{79}\text{Br})$  como  $\overline{Q}(^{81}\text{Br})$ , las correcciones de tipo **SD** dentro del formalismo **LRESC** mejoran la descripción del resultado, acercándolo al valor 4c-PBE0.

Tabla 5.16: Valores de **NQM** para  $^{79}\text{Br}$  y  $^{81}\text{Br}$  [mb.] a diferentes niveles de teoría, en sistemas que contienen Br.  $\overline{Q}(\text{Br})$  y  $\sigma$  representan respectivamente el valor medio y la desviación estándar.

Isótopo	Método	BrF <sup>a</sup>	BrCl <sup>b</sup>	Br <sub>2</sub> <sup>c</sup>	BrI <sup>d</sup>	$\overline{Q}(\text{Br})$	$\sigma$
$Q(^{79}\text{Br})$	HF	306.728	309.767	312.711	316.923	311.532	4.345
	LRESC-HF(1/ $c^2$ )	286.976	289.408	291.973	293.379	290.434	2.831
	LRESC-HF(1/ $c^4$ )	286.499	288.553	291.176	295.870	290.525	4.045
	LRESC-PBE0(1/ $c^2$ )	303.747	300.206	300.133	294.808	299.723	3.686
	LRESC-PBE0(1/ $c^4$ )	303.751	299.873	299.564	297.968	300.289	2.454
	4c-DHF	287.959	290.016	292.767	298.727	292.367	4.675
	4c-PBE0	305.351	301.445	301.261	300.361	302.105	2.216
	4c-CCSD	305.311	300.521	296.902	289.824	298.139	6.527
Ref. 189						308.7(2)	
$Q(^{81}\text{Br})$	HF	256.237	258.776		264.713	259.908	4.350
	LRESC-HF(1/ $c^2$ )	239.736	241.768		245.047	242.184	2.680
	LRESC-HF(1/ $c^4$ )	239.338	241.054		247.128	242.507	4.093
	LRESC-PBE0(1/ $c^2$ )	253.747	250.789		246.241	250.259	3.781
	LRESC-PBE0(1/ $c^4$ )	253.750	250.511		248.880	251.047	2.479
	4c-DHF	240.557	242.276		249.515	244.116	4.754
	4c-PBE0	255.087	251.824		250.879	252.597	2.208
	4c-CCSD	255.053	251.052		242.078	249.394	6.645
Ref. 71						257.9(2)	

Valores experimentales de **NQCC** tomados de: <sup>a</sup> Ref. 180; <sup>b</sup> Ref. 186; <sup>c</sup> Ref. 187; <sup>d</sup> Ref. 182. No se encuentran resultados para  $^{81}\text{Br}$  en  $\text{Br}_2$

En la Tabla 5.17 se presentan los resultados para  $Q(^{127}\text{I})$ . En estos sistemas, los efectos relativistas son más importantes que los efectos de correlación, representando aproximadamente el 15 % del valor **NR**. Siendo el valor experimental de referencia de -688.22 mb., los resultados obtenidos a nivel 4c-PBE0 y 4c-CCSD son los que mejor lo describen, seguidos por el resultado a nivel LRESC-PBE0(1/ $c^4$ ). Para el valor promedio, las correcciones **LRESC** de segundo orden en el parámetro de expansión son pequeñas, especialmente al considerar los efectos de correlación con el funcional PBE0. Se observa además que el resultado obtenido a nivel 4c-PBE0 describe con mayor precisión el resultado tomado de la Ref. 71

En la Tabla 5.18 se resumen los resultados obtenidos para los valores medios y las desviaciones estándar de  $Q$  para los diferentes isótopos de cloro y bromo, a fin de comparar el desempeño de los diferentes métodos. Se presentan además los valores de referencia para cada isótopo tomados de la bibliografía. En general, los métodos que incluyen efectos de correlación (LRESC-PBE0, 4c-PBE0, 4c-CCSD) son los que presentan valores medios más cercanos a los valores experimentales de referencia y desviaciones estándar más pequeñas. Tanto a nivel LRESC-HF como LRESC-PBE0, se observa que la metodología **LRESC** permite describir de manera correcta los efectos relativistas en todos los isótopos estudiados. Al comparar los resultados correlacionados 4c-PBE0 con los resultados **NR**, se observa que en todos los casos los resultados LRESC-PBE0(1/ $c^4$ ) reproducen correctamente los efectos relativistas y de correlación. Es preciso resaltar que los resultados 4c-CCSD fueron obtenidos con un conjunto de funciones de base más pequeño, y es posible que sea necesario

Tabla 5.17: Valores de NQM para  $^{127}\text{I}$  [mb.] a diferentes niveles de teoría, en sistemas que contienen Cl.  $\overline{Q}(\text{Cl})$  y  $\sigma$  representan respectivamente el valor medio y la desviación estándar.

	Q(I)					
	IF <sup>a</sup>	ICl <sup>b</sup>	IBr <sup>c</sup>	I <sub>2</sub> <sup>d</sup>	$\overline{Q}(^{127}\text{I})$	$\sigma$
HF	-740.486	-743.709	-751.635	-767.056	-750.721	11.854
LRESC-HF(1/ $c^2$ )	-633.973	-636.114	-642.757	-651.485	-641.082	7.879
LRESC-HF(1/ $c^4$ )	-631.450	-631.611	-634.974	-644.877	-635.751	6.291
LRESC-PBE0(1/ $c^2$ )	-679.045	-672.868	-676.211	-673.686	-675.453	2.786
LRESC-PBE0(1/ $c^4$ )	-683.308	-675.389	-674.100	-669.522	-675.580	5.734
4c-DHF	-636.843	-636.374	-640.298	-650.754	-641.067	6.691
4c-PBE0	-689.931	-681.740	-681.282	-679.962	-683.229	4.531
4c-CCSD	-688.211	-685.114	-679.938	-668.894	-680.539	8.480
Ref. 71	-688.22					

Valores experimentales de NQCC tomados de: <sup>a</sup> Ref. 180; <sup>b</sup> Ref. 181; <sup>c</sup> Ref. 182; <sup>d</sup> Ref. 183

ampliar tal conjunto para obtener resultados más precisos.

El valor de NQM para  $^{127}\text{I}$  a nivel LRESC-PBE0(1/ $c^4$ ) es de -675.580 mb, lo que representa una diferencia menor al 2 % con respecto a -688.22 mb, que es el valor más reciente reportado <sup>71</sup>, mostrando el buen desempeño del método. Para los dos isótopos de cloro y bromo en compuestos dihalógenos, ClX y BrX (X = F, Cl, Br, I), LRESC-PBE0(1/ $c^4$ ) también presenta un buen acuerdo con los valores más recientes de NQM para los isótopos  $^{35/37}\text{Cl}$  y  $^{79/81}\text{Br}$ . Para cloro, las diferencias son menores al 1 % respecto a los valores más recientes; para bromo, las diferencias son de hasta un 3 % respecto de los valores de referencia.

Tabla 5.18: Valores medios de Q [mb.] y desviación estándar ( $\sigma$ ) para los isótopos de cloro y bromo, a diferentes niveles de teoría.

	$^{35}\text{Cl}$		$^{37}\text{Cl}$		$^{79}\text{Br}$		$^{81}\text{Br}$	
	$\overline{Q}$	$\sigma$	$\overline{Q}$	$\sigma$	$\overline{Q}$	$\sigma$	$\overline{Q}$	$\sigma$
HF	-79.543	0.923	-62.784	0.859	311.532	4.345	259.908	4.350
LRESC-HF(1/ $c^2$ )	-78.215	0.606	-61.675	0.579	290.434	2.831	242.184	2.680
LRESC-HF(1/ $c^4$ )	-78.679	1.249	-62.166	1.140	290.525	4.045	242.507	4.093
LRESC-PBE0(1/ $c^2$ )	-80.489	1.405	-63.332	1.333	299.723	3.686	250.259	3.781
LRESC-PBE0(1/ $c^4$ )	-81.045	0.605	-63.915	0.574	300.289	2.454	251.047	2.479
4c-DHF	-78.912	1.390	-62.374	1.264	292.367	4.675	244.116	4.754
4c-PBE0	-81.207	0.576	-64.050	0.542	302.105	2.216	252.597	2.208
4c-CCSD	-79.144	2.111	-63.329	1.163	298.139	6.527	249.394	6.645

A continuación se presentan los resultados para la constante de acoplamiento cuadrupolar nuclear  $\nu$  en los sistemas quirales CHFCIX (X = Br, I, At), y para las moléculas tetraédricas CHF<sub>2</sub>Br y CH<sub>2</sub>FX (X = Br, I, At), a nivel LRESC-HF, 4c-DHF, LRESC-DFT y 4c-DFT. Se incluyen las correcciones dadas por el formalismo LRESC según la Ec. (3.52), y se comparan los resultados con aquellos obtenidos de la literatura, a nivel teórico así como experimental.

En la Tabla 5.19, se presentan los resultados obtenidos para  $\nu$ , a nivel LRESC y 4c, así como resultados teóricos y experimentales tomados de la literatura.



Tabla 5.19: Resultados obtenidos para  $\nu$  (MHz) en los sistemas CHFCIX (X = Br, I, At) a nivel NR-HF, LRESC-HF y 4c-DHF.

Molécula	Átomo	$\nu^{LRESC}$	$\nu^{4c}$	$\nu^{otros}$	$\nu^{exp}$
CHFCIBr	Cl	-23.14	-23.10	-24.5 <sup>a</sup>	-20.60 <sup>b</sup>
	Br	482.69	480.77	516 <sup>a</sup>	456.07 <sup>b</sup>
CHFCII	Cl	-16.10	-16.05	-17.6 <sup>a</sup>	-13.40 <sup>b</sup>
	I	-1811.55	-1807.94	-1900 <sup>a</sup>	-1704.58 <sup>b</sup>
CHFCIAt	Cl	-12.51	-12.10		

<sup>a</sup>: Resultados de cálculos 2c-ZORA HF tomados de la Ref. 63.

<sup>b</sup>: Resultados experimentales tomados de la Ref. 162.

En cuanto a los resultados obtenidos para  $\nu$  en los núcleos de Cl, Br e I, para el átomo de Cl en CHFCIX (X = Br, I), se observa un buen acuerdo entre los valores calculados con LRESC-HF y los resultados experimentales, con diferencias entre 2.5 y 2.7 MHz. Para el átomo de Br en CHFCIBr y el átomo de I en CHFCII, las diferencias aumentan, pero en ambos casos son cercanas al 6 % de los valores experimentales, lo cual no es tan significativo considerando el nivel de cálculo empleado. Además, los resultados obtenidos con LRESC-HF son muy similares a los de 4c-DHF.

Para obtener valores más precisos de  $\nu$  del átomo de halógeno sustituyente a nivel 4c-DHF, se consideraron los efectos de Breit en la contribución electrónica  $\langle q_{zz} \rangle$  al EFG. Cuando  $\langle q_{zz} \rangle$  se calcula con una función de onda Dirac-Coulomb-Breit (DCB), se pueden apreciar algunas variaciones. Estos efectos representan un 0.3 % y 0.5 % con respecto a los resultados de 4c-DHF para Br e I, respectivamente, de modo que  $\nu^{DCB}(\text{Br}) = 479.15$  MHz y  $\nu^{DCB}(\text{I}) = -1798.98$  MHz, valores que están ligeramente más cercanos a los resultados experimentales. Para el cloro, los efectos de Breit reducen el valor esperado en un 0.2 % para CHClBr y en un 0.5 % para CHClI, acercándose a los valores experimentales. De acuerdo con estos resultados, se observa que la interacción de Breit mejora ligeramente los valores de  $\nu$ .

La Tabla 5.20 muestra los valores de  $\nu$  en las posiciones de Cl y de los átomos de halógenos sustituyentes (Br, I) para los sistemas quirales, calculados a nivel LRESC-DFT y 4c-DFT, utilizando los funcionales LDA, B3LYP y PBE0. Los resultados se comparan con otros tomados de la literatura que incluyen efectos de correlación a nivel DFT y MP2, así como con valores experimentales. Los efectos de correlación en  $\langle q_{zz} \rangle$  impactan directamente en los valores de  $\nu$ , según la Ec. (4.7). En Cl, estos efectos alcanzan hasta un 15 % de los resultados LRESC-HF, dado que el valor total es inferior a 25 MHz. Para Br y I, los efectos de correlación alcanzan un 5 % y 8 %, respectivamente. Se observa que los valores LRESC calculados con B3LYP están más cerca de los valores experimentales para los átomos de Cl e I en comparación con los resultados LRESC-HF y con aquellos calculados a nivel 2c-ZORA con el mismo funcional. Los resultados más cercanos a los valores experimentales a nivel LRESC-DFT se obtienen con el funcional LDA para Cl, Br e I, aunque para el átomo más pesado su desempeño es comparable a los resultados del funcional PBE0. Este es un resultado inesperado, ya que el funcional LDA es el menos sofisticado y ocupa el primer escalón en la Escalera de Jacob, mientras que B3LYP es un funcional más sofisticado. De todas maneras, esto concuerda con los resultados reportados previamente por Gaul y Berger en la Ref. 63, donde se muestra que el funcional LDA tiene un mejor desempeño que B3LYP y que los resultados obtenidos presentan una excelente concordancia con los experimentos para Cl, Br e I en las moléculas CHBrClF y CHClFI.

Tabla 5.20: Valores de  $\nu$  (MHz) en los sistemas quirales CHFCIX (X = Br, I, At) a nivel NR-DFT, LRESC-DFT y 4c-DFT, con los funcionales LDA, B3LYP y PBE0.

Molécula	Funcional	Átomo	$\nu^{LRESC}$	$\nu^{4c}$	$\nu^{otros}$	$\nu^{exp}$
CHFCIBr	LDA	Cl	-20.48	-20.44	-23.5 <sup>a</sup>	-20.60 <sup>d</sup>
		Br	458.43	455.94	483 <sup>a</sup>	456.07 <sup>d</sup>
	B3LYP	Cl	-22.74	-22.70	-24.1 <sup>b</sup>	
		Br	487.93	485.27	501 <sup>b</sup>	
	PBE0	Cl	-21.61	-21.57	-19.91 <sup>c</sup>	
		Br	472.16	469.69	431.19 <sup>c</sup>	
CHFCII	LDA	Cl	-13.70	-13.67	-17.5 <sup>a</sup>	-13.40 <sup>d</sup>
		I	-1676.74	-1656.38	-1730 <sup>a</sup>	-1704.58 <sup>d</sup>
	B3LYP	Cl	-15.77	-15.73	-17.7 <sup>b</sup>	
		I	-1792.62	-1775.67	-1800 <sup>b</sup>	
	PBE0	Cl	-14.66	-14.62		
		I	-1733.85	-1718.24		
CHFCIAt	LDA	Cl	-9.94	-9.80		
	B3LYP	Cl	-11.79	-11.60		
	PBE0	Cl	-11.04	-10.79		

<sup>a</sup>: Cálculos 2c-ZORA DFT-LDA tomados de la Ref. 63.

<sup>b</sup>: Cálculos 2c-ZORA DFT-B3LYP tomados de la Ref. 63.

<sup>c</sup>: Cálculos no relativistas de Møller-Plesset de segundo orden tomados de la Ref. 190.

<sup>d</sup>: Resultados experimentales tomados de la Ref. 162.

No obstante, cabe mencionar que los resultados de  $\nu$  a nivel LRESC-PBE0 también están cerca de los valores experimentales, especialmente para un átomo pesado como I.

Para comparar los resultados propios del formalismo LRESC con aquellos obtenidos mediante otras metodologías, no incluimos ninguna corrección vibracional, aunque existen casos donde estas pueden tener una influencia considerable en la constante  $\nu$  calculada para el cloro.<sup>191</sup> Gaul y Berger no incluyeron correcciones vibracionales en sus cálculos de NQCC para las moléculas quirales CHFCIBr y CHFCII<sup>63</sup>; y para la molécula tetraédrica CHF<sub>2</sub>Br, Cazzoli *et al.* encontraron que la corrección vibracional al NQCC para el bromo representa menos del 0.1 % del valor total.<sup>68,101</sup> No se esperan cambios en las tendencias de los resultados aquí obtenidos, debido a la pequeña corrección vibracional en el átomo halógeno sustituyente.

Como observación final en este conjunto de moléculas, podemos comparar el rendimiento de los tres funcionales utilizados en los cálculos de  $\nu$  a nivel 4c-DFT. El mejor ajuste con los valores experimentales para Cl y Br se obtiene con el funcional LDA, como también se mostró a nivel LRESC-DFT y se reportó anteriormente a nivel ZORA<sup>63</sup>; pero los resultados con PBE0, que es un funcional híbrido, muestran un mejor rendimiento para el átomo más pesado. Para I en la molécula CHFCII, la diferencia entre 4c-PBE0 y el valor experimental es cercana al 0.8 %, mientras que para 4c-LDA dicha diferencia crece hasta un 2.8 %. Para el átomo de Br en la molécula CHFCIBr, el resultado de 4c-PBE0 también muestra una pequeña diferencia respecto al valor experimental, por lo que podemos concluir que es el mejor funcional para reproducir los resultados de  $\nu$  en los átomos pesados. Para el átomo de At en la molécula CHFCIAt, no es posible comparar  $\nu$  con los resultados experimentales porque no se dispone de mediciones experimentales de la constante para el núcleo de At.

Se analizan a continuación los resultados obtenidos para el conjunto de sistemas moleculares te-



Tabla 5.21: Valores de  $\nu$  (MHz) en los sistemas  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$  a nivel LRESC-HF y 4c-DHF, así como resultados y mediciones experimentales tomados de la literatura.

Molécula	Átomo	$\nu^{\text{LRESC}}$	$\nu^{4c}$	$\nu^{\text{otros}}$	$\nu^{\text{exp}}$
$\text{CH}_2\text{FBr}$	Br	457.82	455.52	450.91 <sup>b</sup>	443.43 <sup>a</sup>
$\text{CH}_2\text{FI}$	I	-1638.70	-1628.90	-1583.13 <sup>d</sup> ; -1595.71 <sup>e</sup>	-1592.15 <sup>c</sup>
$\text{CHF}_2\text{Br}$	Br	553.85	551.07	522.90 <sup>g</sup>	521.26 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>: Resultados experimentales tomados de la Ref. 101.

<sup>b</sup>: Resultados de cálculos DPT2 y DPT4 tomados de las Refs. 101 y 53 respectivamente.

<sup>c</sup>: Resultados experimentales tomados de la Ref. 192.

<sup>d</sup>: Resultados de cálculos DPT tomados de la Ref. 53.

<sup>e</sup>: Resultados de cálculos SFDC-CCSD(T) tomados de la Ref. 192.

<sup>f</sup>: Resultados experimentales tomados de la Ref. 68.

<sup>g</sup>: Resultados de cálculos DPT2 y DPT4 tomados de las Refs. 68 y 53 respectivamente.

traédricos,  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$ , en los cuales se dispone de resultados (teóricos y experimentales) para la constante  $\text{NQCC}$ .<sup>66,67</sup> Los resultados de  $\nu$  para los núcleos de halógenos a diferentes niveles de teoría se muestran en la Tabla 5.21, así como los resultados teóricos con diferentes esquemas de cálculo tomados de la literatura y mediciones experimentales. Al analizar la constante  $\nu$  se puede observar que los resultados de LRESC-HF describen de buena manera los obtenidos de manera experimental, con diferencias menores al 6 % para los núcleos de Br e I, mostrando un muy buen rendimiento del esquema LRESC. Recientemente, Cubiss *et al.*<sup>193</sup> presentaron algunos datos experimentales para  $\nu$  en diferentes isótopos de astato. Los valores experimentales obtenidos de  $Q_{\text{At}}$  darían lugar a estimaciones teóricas para  $\nu$ , pero no existen valores reportados en la literatura ya que no hay datos experimentales disponibles para las moléculas que contienen astato.

Tabla 5.22: Valores de  $\nu$  (MHz) en los sistemas  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$  a nivel LRESC-DFT y 4c-DFT con los funcionales LDA, B3LYP y PBE0, así como resultados y mediciones experimentales tomados de la literatura.

Molécula	Funcional	Átomo	$\nu^{\text{LRESC}}$	$\nu^{4c}$	$\nu^{\text{otros}}$	$\nu^{\text{exp}}$
$\text{CH}_2\text{FBr}$	LDA	Br	448.47	446.12	450.91 <sup>a</sup>	443.43 <sup>b</sup>
	B3LYP		457.81	455.37		
	PBE0		452.46	450.10		
$\text{CH}_2\text{FI}$	LDA	I	-1573.06	-1555.25	-1583.13 <sup>c</sup>	-1592.15 <sup>d</sup>
	B3LYP		-1610.56	-1596.12		
	PBE0		-1591.27	-1577.26		
$\text{CHF}_2\text{Br}$	LDA	Br	520.51	517.59	522.90 <sup>f</sup>	521.26 <sup>g</sup>
	B3LYP		540.37	537.55		
	PBE0		531.53	528.86		

<sup>a</sup>: Resultados de cálculos DPT2 y DPT4 tomados de las Refs. 101 y 53 respectivamente.

<sup>b</sup>: Mediciones experimentales tomadas de la Ref. 101.

<sup>c</sup>: Resultados de cálculos DPT tomados de la Ref. 53.

<sup>d</sup>: Mediciones experimentales tomadas de la Ref. 192.

<sup>e</sup>: Resultados de cálculos SFDC-CCSD(T) tomados de la Ref. 192.

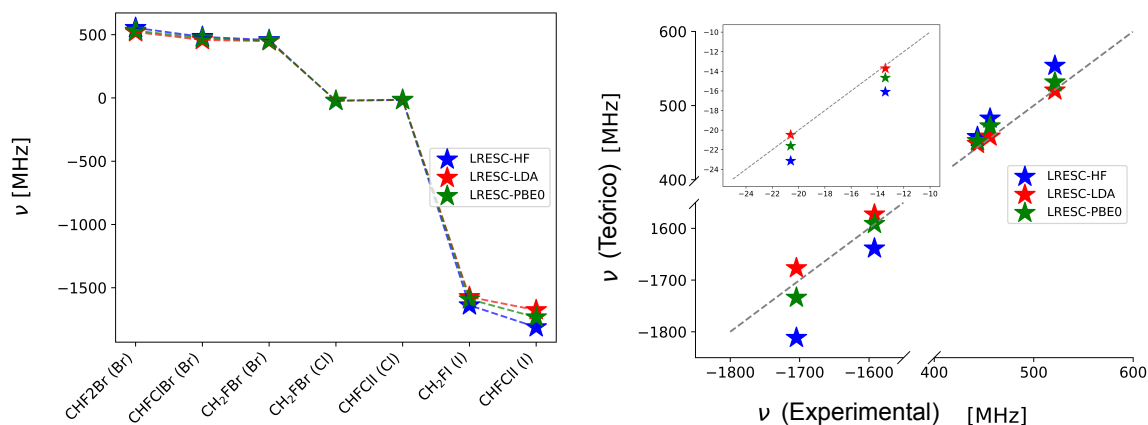
<sup>f</sup>: Resultados de cálculos DPT2 y DPT4 tomados de las Refs. 68 y 53 respectivamente.

<sup>g</sup>: Mediciones experimentales tomadas de la Ref. 68.

Luego de analizar los resultados de  $\nu$  con el formalismo LRESC a nivel HF, se incluyen los efectos de correlación a nivel DFT con los funcionales antes mencionados, LDA, B3LYP y PBE0. En la

Tabla 5.22 se muestran los valores de  $\nu$  para los halógenos sustituyentes en los sistemas moleculares tetraédricos. En estos sistemas, el esquema LRESC reproduce con precisión los valores de referencia obtenidos a nivel 4c-DFT, con diferencias muy pequeñas para todo el conjunto de núcleos pesados en las moléculas  $\text{CHF}_2\text{Br}$  y  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ), especialmente con el funcional PBE0. Los resultados de  $\nu$  a nivel LRESC-DFT son más cercanos a los valores experimentales que los resultados LRESC-HF, para todos los funcionales empleados. Para los núcleos de Br e I, con el funcional LDA se obtiene el mayor efecto de correlación electrónica. Al comparar los resultados de 4c-DHF y 4c-LDA para  $\nu$  en el núcleo de I, se observa que los efectos de correlación están sobreestimados, mientras que los funcionales PBE0 y B3LYP dan resultados mucho más cercanos al experimental. En todos los casos, las diferencias de los valores LRESC-DFT representan menos del 1.2 % respecto a los resultados 4c-DFT.

Figura 5.11: Tendencia de los resultados obtenidos para  $\nu$  (MHz) (izquierda) y comparación con las mediciones experimentales (derecha), a nivel LRESC-HF, LRESC-LDA y LRESC-PBE0 para los núcleos de Cl, Br y I en los sistemas  $\text{CHFCIX}$ ,  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$ .



En la Fig. 5.11 se presentan los resultados de  $\nu$  calculados a nivel LRESC-HF y LRESC-DFT con los funcionales LDA y PBE0, así como los valores experimentales para los átomos de Cl, Br e I en las moléculas quirales  $\text{CHFCIX}$ ,  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$  de tipo tetraédrico. Se puede observar, como se mencionó anteriormente, que los resultados de LRESC para  $\nu$  son cercanos a los experimentales a nivel DFT con los funcionales LDA y PBE0, con diferencias que no superan el 2 %, aunque PBE0 presenta un mejor rendimiento para el átomo pesado de I. El funcional PBE0 sería el mejor funcional recomendado para cálculos de EFG y  $\nu$  en estos sistemas moleculares (quirales y tetraédricos).

En la Sección 5.2.4 se comparó el rendimiento del esquema LRESC con la teoría de perturbaciones directa,<sup>52,53</sup> hallándose que los resultados para ambos esquemas en haluros de hidrógeno estaban en excelente acuerdo. En las Tablas 5.21 y 5.22 se presentan algunos resultados de DPT para los sistemas de baja simetría. Cabe destacar que en tales resultados, la contribución no relativista y las primeras contribuciones de DPT de primer orden se obtuvieron a nivel correlacionado CCSD(T), donde se incluyen excitaciones triples de manera perturbativa, mientras que las contribuciones de DPT de segundo orden se obtuvieron a nivel HF (sin incluir efectos de correlación). Con respecto a los resultados LRESC-HF, se observa que la mayor diferencia en valor absoluto con los valores de DPT se obtiene para el átomo de I en la molécula  $\text{CH}_2\text{FI}$ , representando un 3 % del valor obtenido a nivel DPT. Al incluir la correlación a nivel LRESC-PBE0 los resultados son más cercanos,

reduciéndose la diferencia anterior a sólo 0.5 % en la misma molécula, confirmando el acuerdo entre ambos esquemas para los sistemas en estudio en la presente tesis.

Por último, para evaluar el rendimiento de la metodología **LRESC** respecto a otros resultados, es posible también obtener resultados de  $\nu$  en la posición de un núcleo de deuterio, que reemplaza al núcleo de hidrógeno, en algunas de las moléculas aquí estudiadas. El resultado **LRESC** a nivel **DFT** con el funcional PBE0 es -90 kHz en la molécula CHDBrF, en acuerdo con el valor de DPT2 de -84 kHz.<sup>101</sup> Para CHDFI, el resultado LRESC-PBE0 es de -91 kHz, mientras que Puzzarini reportó -89 kHz a nivel CCSD(T), incluyendo correcciones relativistas con un Hamiltoniano Dirac-Coulomb libre de espín,<sup>67</sup> mostrando el buen rendimiento del esquema **LRESC** comparado con un cálculo que incluye un alto grado de correlación electrónica.

## Anisotropía del apantallamiento magnético nuclear

En este capítulo se presentan los estudios realizados sobre el apantallamiento magnético nuclear en el conjunto de moléculas  $XH$ ,  $SnH_3X$  y  $CHFCIX$  ( $X = Br, I$ ). Los haluros de hidrógeno, sistemas lineales que presentan un eje de simetría, se seleccionan para validar las propuestas respecto al modo de incluir el mecanismo  $\sigma^{SOS}$ . Para los sistemas que contienen estaño, el estudio se centra en verificar la precisión de las correcciones **LRESC** en todos los elementos del tensor de apantallamiento en un conjunto molecular donde se conoce que el formalismo **LRESC** presenta un buen desempeño para la constante isotrópica<sup>194</sup>, así como en analizar la influencia de los mecanismos aquí generalizados a cualquier elemento del tensor de apantallamiento. Finalmente, el conjunto quiral que contiene núcleos de bromo y yodo sirve para estudiar la precisión del formalismo en la descripción de los efectos relativistas en los parámetros de anisotropía, en sistemas que no presentan ninguna simetría.

Las longitudes de enlace de los haluros de hidrógeno  $HX$  ( $X = Br, I$ ) y de las moléculas quirales  $CHFCIBr$  y  $CHFCII$  son las descriptas anteriormente. Las geometrías de  $SnH_3X$  ( $X = Br, I$ ) se optimizan con el paquete de programas **DIRAC**<sup>166</sup>, utilizando un hamiltoniano de Dirac-Coulomb, el conjunto de funciones de base **dyall.cv4z**<sup>195</sup>, y aplicando la prescripción de balance cinético no restringido (**UKB**) con la corrección coulóbica **LVCORR**.<sup>170</sup>

Las correcciones **LRESC** a los elementos diagonales del tensor de apantallamiento, que involucran valores esperados y respuestas lineales, ya se encontraban implementadas en el código **DALTON**.<sup>171</sup> Aquellos mecanismos que están asociados a valores esperados, respuestas lineales y respuestas cuadráticas, para los elementos diagonales así como los no diagonales del tensor de apantallamiento, y los parámetros anisotrópicos, se implementan dentro del módulo **LRESC** en el código **DALTON** como parte de la presente tesis. La corrección  $\sigma^{SOS}$  se incluye con las propuestas descriptas en la Sección 3.3.4. Las integrales atómicas relacionadas con la corrección diamagnética  $\sigma^{FC/d}$  de la Ec. (3.92) se calculan con el código de integrales gaussianas analíticas, **libcint**<sup>173</sup>, dentro del paquete **PySCF**.<sup>172</sup> Los resultados 4c-DHF para los elementos del tensor de apantallamiento se obtienen con el código **Dirac**<sup>166</sup>, aplicando la prescripción **UKB**<sup>74</sup>, con la corrección coulóbica **LVCORR** y utilizando orbitales de London. El conjunto de funciones de base **dyall.cv4z**<sup>195</sup> se emplea para todos los núcleos en los cálculos **LRESC-HF** y 4c-DHF. Todos los cálculos NR, **LRESC** y 4c-DHF de cada elemento cartesiano del tensor de apantallamiento se realizan con las geometrías moleculares alineadas con el sistema de ejes principales del tensor de momento de inercia.

## 6.1. Estudio de referencia en haluros de hidrógeno

Los sistemas lineales HBr y HI han sido ampliamente estudiados dentro del formalismo [LRESC](#), así como con otros formalismos. [56,57,78,196–199](#) En este contexto, los resultados LRESC que aquí se presentan para los elementos diagonales son consistentes con los previamente reportados en la bibliografía y en publicaciones anteriores de la metodología [LRESC](#).

Tabla 6.1: Evaluación de  $\sigma^{SOS}$  en moléculas lineales, en ppm.

	$xx$	$yy$	$zz$	iso
HBr				
$a \sigma^{SOS}$	40.41	40.41	-80.82	0.00
$b \sigma^{SOS(fit)}$	37.25	37.25	-74.95	-0.15
$c \sigma^{SOS(4c)}$	37.83	37.83	-92.40	-5.58
HI				
$a \sigma^{SOS}$	159.32	159.32	-318.64	0.00
$b \sigma^{SOS(fit)}$	151.07	151.07	-302.32	-0.06
$c \sigma^{SOS(4c)}$	155.22	155.22	-486.78	-58.78

$a$ :  $\sigma^{SOS}$ : Resultados exacto para sistemas lineales. [83](#)

$b$ :  $\sigma^{SOS(fit)}$ :  $\sigma^{SOS}$  estimado por ajuste de cuadrados mínimos de la curva de  $\nu^{(4c)}$

$c$ :  $\sigma^{SOS(4c)}$ :  $\sigma^{SOS}$  incluido a través del resultado 4c de  $\nu^{(4c)}$

Se evalúa en esta sección la validez de las propuestas para incluir el mecanismo  $\sigma^{SOS}$ , a través de  $\sigma^{SOS(4c)}$  y  $\sigma^{SOS(fit)}$ , ya que en estos sistemas con simetría axial los resultados pueden compararse con el valor exacto obtenido según las Ecs. (3.98) y (3.99).

Para la estimación de  $\sigma^{SOS(fit)}$  se aplica la metodología descrita en las Secciones 3.1.2 y 3.3.4. Para ello se varía el valor de la velocidad de la luz en los cálculos relativistas de cuatro componentes de  $\nu^{4c}$  de la Ec. (3.100). El coeficiente lineal del polinomio que se obtiene a través de la regresión por cuadrados mínimos de la curva obtenida corresponde a la estimación de la corrección  $\sigma^{SOS}$  del formalismo [LRESC](#).

En la Tabla 6.1 se presentan los resultados para cada elemento diagonal y para la constante de apantallamiento isotrópico, en partes por millón (ppm). Consistentemente, los elementos fuera de la diagonal para las correcciones [LRESC](#) son nulos, debido a la existencia del eje de simetría rotacional ( $\hat{z}$ ), lo que conlleva una degeneración en los elementos  $xx$  y  $yy$  del tensor.

En cuanto a las propuestas para incorporar la corrección  $\sigma^{SOS}$ , las Tablas 6.1 y 6.2 muestran que  $\sigma^{SOS(fit)}$  se alinea estrechamente con  $\sigma^{SOS}$  tanto para el átomo de bromo como de yodo. Se observa una contribución casi nula para la constante isotrópica, y elementos diagonales del tensor cercanos a los valores correspondientes de  $\sigma^{SOS}$ .

Los resultados para  $\sigma^{SOS(4c)}$  del núcleo de bromo en HBr son consistentes con el valor de referencia, presentando cierta desviación en el elemento  $zz$ , lo que conduce a una traza casi nula (-5.58 ppm), implicando un impacto mínimo en el valor isotrópico final, en dirección al resultado de referencia 4c-DHF. Para el yodo, este efecto se ve amplificado, dando lugar a una contribución isotrópica  $\sigma^{SOS(4c)}$  de -58.78 ppm, originada por un incremento considerable, en valor absoluto, del elemento  $zz$  del tensor. La desviación de  $\sigma_{zz}^{SOS(4c)}$  con respecto a  $\sigma_{zz}^{SOS}$  es de -168.14 ppm. Estos resultados explicitan que  $\sigma^{SOS(4c)}$  refleja la naturaleza relativista de  $\nu^{4c}$ , mostrando una aparente relevancia de mecanismos de orden superior en la expansión LRESC, al nivel de aproximación presente.

Tabla 6.2: Correcciones no nulas del formalismo **LRESC** a los elementos del tensor de apantallamiento para bromo e yodo en HBr y HI, en ppm. Los resultados para las componentes  $xx$  y  $yy$  son iguales.

	HBr			HI		
	xx = yy	zz	Iso	xx = yy	zz	iso
$\sigma_p^{nr}$	-748.19	0.00	-498.79	-1467.50	0.00	-978.33
$\sigma^{OZK}$	35.24	35.18	35.22	143.06	142.93	143.02
$\sigma^{PSOK}$	43.10	0.00	28.73	207.25	0.00	138.17
$\sigma^{SZK}$	745.65	745.65	745.65	2633.90	2633.90	2633.90
$\sigma^{BSO}$	-168.35	-168.62	-168.44	-554.49	-555.03	-554.67
$\sigma^{Mv/p}$	-142.58	0.00	-95.05	-592.79	0.00	-395.20
$\sigma^{Dw/p}$	50.28	0.00	33.52	189.66	0.00	126.44
$\sigma^{SO(Fc)}$	44.09	0.00	29.39	168.92	0.00	112.61
$\sigma^{SO(Sd)}$	-5.67	40.41	9.69	-8.64	159.32	47.35
$\sigma^{SOS}$	40.41	-80.82	0.00	159.32	-318.64	0.00
$\sigma^{SOS(fit)}$	37.25	-74.95	-0.15	151.07	-302.32	-0.06
$\sigma^{SOS(4c)}$	37.83	-92.40	-5.58	155.22	-486.78	-58.78
$\sigma_d^{nr}$	3129.32	3126.16	3128.26	5508.99	5505.38	5507.79
$\sigma^{FC/d}$	-307.02	-307.02	-307.02	-1088.99	-1089.00	-1088.99
$\sigma^{PSO-OZ}$	-8.89	-8.90	-8.89	-38.80	-38.81	-38.80
$\sigma^{DIAK}$	-144.71	-144.71	-144.71	-524.65	-524.66	-524.65
$\sigma^{Mv/d}$	245.34	245.49	245.39	888.23	888.54	888.23
$\sigma^{Dw/d}$	-134.04	-134.12	-134.07	-473.65	-473.80	-473.70
$\sigma^{nr}$	2381.13	3126.16	2629.47	4041.49	5505.38	4529.45
$\sigma^{LRESC}^a$	2673.98	3348.69	2898.88	5149.82	6330.13	5543.26
$\sigma^{LRESC(fit)}^b$	2670.82	3354.58	2898.74	5141.57	6346.45	5543.20
$\sigma^{LRESC(4c)}^c$	2671.40	3337.11	2893.30	5145.72	6162.00	5484.48
$\sigma^{4c}$	2728.29	3392.92	2949.83	5541.38	6574.35	5885.70

<sup>a</sup>: Resultados LRESC de referencia, según las Ecs. (3.98) y (3.99)

<sup>b</sup>: Resultados LRESC con  $\sigma^{SOS(fit)}$  estimado por ajuste de cuadrados mínimos de la curva de  $\nu^{(4c)}$

<sup>c</sup>: Resultados LRESC con  $\sigma^{SOS(4c)}$  incluido a través del resultado 4c de  $\nu^{(4c)}$

Para completar el análisis, en la Tabla 6.2 se presentan todas las correcciones **LRESC** para HBr e HI, separadas en contribuciones de tipo paramagnético y diamagnético, junto con las contribuciones no relativistas correspondientes,  $\sigma_p^{nr}$  y  $\sigma_d^{nr}$ . La tabla también incluye los resultados totales a nivel no relativista ( $\sigma^{nr}$ ), LRESC y 4c-DHF ( $\sigma^{4c}$ ). Para los resultados **LRESC**, se presenta el valor de referencia ( $\sigma^{LRESC}$ ), así como las aproximaciones propuestas  $\sigma^{LRESC(4c)}$  y  $\sigma^{LRESC(fit)}$ . En la Sección 6.2.2 se comparan los resultados que se originan en las dos propuestas hechas, para los parámetros anisotrópicos, a partir de estos resultados totales.

## 6.2. Estudio del Sn en $\text{SnH}_3\text{Br}$ y $\text{SnH}_3\text{I}$

El conjunto de moléculas  $\text{SnH}_3\text{X}$ , con una estructura piramidal trigonal donde el átomo de Sn está unido a tres átomos de hidrógeno y un halógeno (Br o I), pertenece al grupo de simetría  $\text{C}_{3v}$ , el cual incluye un eje de rotación  $\text{C}_3$  que pasa a través del átomo de Sn y del halógeno. Además, tres planos espejo verticales contienen el eje  $\text{C}_3$  y cada enlace Sn-H. Como resultado de esta simetría, se observa que todos los elementos del tensor en el plano perpendicular ( $\sigma_{xx}$  y  $\sigma_{yy}$ ) presentan

degeneración. Como se muestra en la Tabla 6.3, esta condición se cumple dentro del formalismo **LRESC**, tanto para cada mecanismo como para los resultados totales.

En cuanto a la validez de las propuestas para incluir el mecanismo SOS, es importante señalar que este aspecto es particularmente relevante debido a que no se puede comparar directamente estos resultados con la regla de Azúa, ya que esta fue derivada solo para moléculas lineales.

Tabla 6.3: Correcciones no nulas del formalismo **LRESC** a los elementos del tensor de apantallamiento para estaño en  $\text{SnH}_3\text{Br}$  y  $\text{SnH}_3\text{I}$ , en ppm. Los resultados para las componentes  $xx$  y  $yy$  son iguales.

	$\text{SnH}_3\text{Br}$			$\text{SnH}_3\text{I}$		
	$xx = yy$	$zz$	Iso	$xx = yy$	$zz$	Iso
$\sigma_p^{nr}$	-2306.02	-1910.92	-2174.32	-2294.48	-1901.54	-2163.50
$\sigma^{OZK}$	119.06	117.75	118.62	120.62	117.75	119.66
$\sigma^{PSOK}$	227.45	199.32	218.07	223.31	199.04	215.22
$\sigma^{SZK}$	2206.48	2206.42	2206.46	2206.47	2206.42	2206.46
$\sigma^{BSO}$	-467.81	-467.64	-467.75	-467.66	-467.60	-467.64
$\sigma^{Mv/p}$	-399.06	-317.58	-371.90	-408.55	-315.66	-377.58
$\sigma^{Dw/p}$	11.32	0.70	7.78	24.64	-0.43	16.28
$\sigma^{SO(Fc)}$	121.36	23.23	88.65	224.71	22.46	157.29
$\sigma^{SO(Sd)}$	-73.30	-54.67	-67.09	-71.27	-46.71	-63.08
$\sigma^{SOS(fit)}$	10.78	-22.18	-0.21	10.09	-20.08	0.03
$\sigma^{SOS(4c)}$	23.27	-40.06	2.16	-10.03	-126.67	-48.91
$\sigma_d^{nr}$	5293.50	5113.95	5233.65	5370.63	5115.39	5285.55
$\sigma^{FC/d}$	-911.77	-911.77	-911.77	-911.77	-911.77	-911.77
$\sigma^{PSO-OZ}$	-32.15	-31.64	-31.98	-32.85	-31.64	-32.44
$\sigma^{DIAK}$	-438.68	-437.91	-438.42	-439.82	-437.91	-439.18
$\sigma^{Mv/d}$	741.36	741.05	741.26	741.48	740.97	741.31
$\sigma^{Dw/d}$	-396.82	-396.68	-396.77	-396.88	-396.70	-396.82
$\sigma^{nr}$	2987.48	3203.03	3059.33	3076.15	3213.85	3122.05
$\sigma^{LRESC(fit) \ a}$	3705.71	3851.45	3754.29	3898.67	3872.01	3889.79
$\sigma^{LRESC(4c) \ b}$	3718.18	3833.56	3756.64	3878.56	3765.42	3840.85
$\sigma^{4c}$	3963.66	4054.11	3993.81	4164.26	4039.16	4122.56

<sup>a</sup>: Resultados LRESC con  $\sigma^{SOS(fit)}$  estimado por ajuste de cuadrados mínimos de la curva de  $\nu^{(4c)}$

<sup>b</sup>: Resultados LRESC con  $\sigma^{SOS(4c)}$  incluido a través del resultado 4c de  $\nu^{(4c)}$

Para el estaño, los resultados SOS(fit) aún muestran una traza cercana a cero; la pequeña desviación destaca la confiabilidad de este método propuesto como una forma de estimar el mecanismo SOS; por otra parte, para el estaño en  $\text{SnH}_3\text{Br}$ , al igual que para las moléculas lineales, la estimación SOS(4c) proporciona una pequeña contribución de 2.16 ppm a la constante de apantallamiento isotrópico,  $\sigma^{iso}$ . Para el estaño en  $\text{SnH}_3\text{I}$ , esta contribución aumenta a -48.91 ppm, lo que sugiere, también para este sistema, posibles contribuciones de mecanismos **LRESC** de orden superior provenientes de  $\nu^{4c}$ .

Al comparar la contribución a cada elemento del tensor de las correcciones SOS(fit) y SOS(4c), se observa para el bromo que los valores de  $\sigma_{ii}^{SOS(4c)}$  son el doble que los de  $\sigma_{ii}^{SOS(fit)}$ . Sin embargo, para el yodo los valores de SOS(fit) y SOS(4c) son similares en valor absoluto excepto para el elemento  $zz$ , correspondiente al eje de simetría, donde  $\sigma_{zz}^{SOS(4c)}$  muestra un valor seis veces mayor que  $\sigma_{zz}^{SOS(fit)}$ . Este comportamiento sugiere la existencia de efectos relativistas particularmente



importantes en la dirección del eje de simetrías de las moléculas en estudio.

En cuanto a los valores totales en los sistemas con estaño, las constantes isotrópicas de apantallamiento evaluadas con ambos métodos, SOS(fit) y SOS(4c), son cercanas entre sí: 3754.29 ppm y 3756.64 ppm en el caso del bromo; y 3889.79 ppm y 3840.85 ppm en el caso del yodo. Para Sn en  $\text{SnH}_3\text{Br}$  la diferencia entre los valores isotrópicos  $\sigma_{iso}^{4c}$  y  $\sigma_{iso}^{NR}$  es de 934.48 ppm, lo que representa un 30 % del resultado NR. Se observa que LRESC(fit) y LRESC(4c) reproducen el 74.3 % y el 74.6 % de los efectos relativistas, respectivamente. Para Sn en  $\text{SnH}_3\text{I}$ , la diferencia en la constante de apantallamiento entre los resultados NR y 4c-DHF es de 1000.51 ppm. Como en el caso anterior, las aproximaciones recuperan el 76.7 % y el 71.8 % de los efectos relativistas para los modelos LRESC(fit) y LRESC(4c), respectivamente. Estos resultados están en acuerdo con los publicados anteriormente en la Ref. 194.

### 6.2.1. Bromo e yodo en los sistemas quirales CHFCIX ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )

Para las moléculas quirales en estudio, que carecen de cualquier simetría, las Tablas 6.4 y 6.5 presentan todas las correcciones LRESC para cada elemento del tensor de apantallamiento, junto con los valores totales y la constante isotrópica.

Los mecanismos que más contribuyen a los elementos cartesianos fuera de la diagonal son  $\sigma^{PSOK}$ ,  $\sigma^{Mv/p}$ ,  $\sigma^{Dw/p}$ ,  $\sigma^{SO}$  y  $\sigma^{SOS}$ . Todos ellos involucran al operador de momento angular molecular,  $\mathbf{L}$ , con la excepción de  $\sigma^{SOS}$ , que incluye en cambio el operador espín electrónico total. La contribución SOS es comparable en todos los casos, en magnitud, a la de  $\sigma^{Mv/p}$ . Estas correcciones son de tipo paramagnético, mientras que ninguna de las correcciones diamagnéticas LRESC contribuye a los elementos fuera de la diagonal en estos sistemas quirales.

En cuanto a la estimación de la corrección SOS mediante el método de regresión SOS(fit), se observa también en estos sistemas que su contribución a la constante de apantallamiento isotrópica sigue siendo despreciablemente pequeña. Su contribución es de -0.15 ppm para el sistema que contiene Br y de 0.04 ppm para el caso del yodo. En el caso de la inclusión del mecanismo SOS mediante el cálculo 4c-DHF, SOS(4c), se observa un comportamiento análogo a los casos de HBr y HI. Específicamente,  $\sigma_{iso}^{SOS(4c)}$  para el bromo resulta en -5.51 ppm, prácticamente sin contribuir al valor isotrópico; mientras que para el caso del yodo se observa una contribución de -69.06 ppm debido a un aumento (en valor absoluto) en el elemento  $zz$  del tensor.

Los resultados isotrópicos totales para la constante de apantallamiento muestran que tanto SOS(fit) como SOS(4c) describen con precisión los valores relativistas en CHFCIBr. Ambos enfoques proporcionan prácticamente el mismo resultado: 2218.97 ppm para LRESC(fit) y 2213.61 ppm para LRESC(4c), frente al resultado 4c-DHF de 2267.49 ppm. Sin embargo, para el yodo en CHFCII, aunque LRESC(fit) y LRESC(4c) producen valores isotrópicos similares (4336.05 ppm y 4266.95 ppm, respectivamente), ninguno logra reproducir con precisión el resultado 4c-DHF de 4686.30 ppm. Cabe destacarse que los enfoques  $\sigma^{LRESC(fit)}$  y  $\sigma^{LRESC(4c)}$  recuperan el 74.9 % y el 69.9 % de los efectos relativistas, en concordancia con lo encontrado en los sistemas lineales y tetrahédricos.



Tabla 6.4: Correcciones no nulas del formalismo **LRESC** a los elementos del tensor de apantallamiento para bromo en el sistema CHFCIBr, en ppm.

CHFCIBr	xx	xy	xz	yx	yy	yz	zx	zy	zz	iso
$\sigma_p^{nr}$	-1947.13	21.21	-350.34	40.77	-1495.87	-363.43	-410.21	-359.27	-388.56	-1277.19
$\sigma_{OZK}$	35.56	0.03	0.00	0.03	35.43	0.00	-0.02	-0.01	20.90	30.63
$\sigma^{PSOK}$	105.20	-0.95	20.21	-2.13	79.68	20.02	23.81	19.76	20.93	68.60
$\sigma_{SZK}$	745.66	0.00	0.00	0.00	745.64	0.02	0.00	0.02	745.60	745.63
$\sigma_{BSO}$	-168.20	-0.03	0.09	-0.02	-168.21	0.10	0.05	0.08	-168.42	-168.28
$\sigma^{Mv/p}$	-281.07	5.79	-58.79	8.54	-223.36	-59.53	-69.17	-60.66	-51.36	-185.26
$\sigma^{Dw/p}$	80.06	-4.46	18.47	-5.05	69.68	19.56	21.77	20.64	12.22	53.99
$\sigma^{SO(Fc)}$	59.77	-1.21	14.46	-1.71	49.39	15.31	15.31	15.21	10.68	39.95
$\sigma^{SO(Sd)}$	11.74	1.49	-9.35	1.10	11.84	-12.09	-7.96	-11.21	42.13	21.90
$\sigma^{SOS(fit)}$	39.53	-9.23	30.10	-9.01	35.36	38.79	32.45	42.74	-75.33	-0.15
$\sigma^{SOS(4c)}$	38.95	-10.19	36.43	-10.42	34.24	47.84	33.92	43.61	-89.70	-5.51
$\sigma_d^{nr}$	3287.64	-1.96	6.61	-1.96	3264.82	20.93	6.61	20.93	3163.40	3238.62
$\sigma^{FC/d}$	-307.02	0.00	0.00	0.00	-307.02	0.00	0.00	0.00	-307.02	-307.02
$\sigma^{PSO-OZ}$	-8.99	0.00	0.00	0.00	-8.98	0.00	0.00	0.00	-8.91	-8.96
$\sigma^{DIAK}$	-144.86	0.00	0.00	0.00	-144.85	0.00	0.00	0.00	-144.73	-144.82
$\sigma^{Mv/d}$	245.36	0.01	-0.03	0.01	245.37	-0.04	-0.03	-0.04	245.45	245.39
$\sigma^{Dw/d}$	-134.05	0.00	0.01	0.00	-134.06	0.02	0.01	0.02	-134.10	-134.07
$\sigma^{nr}$	1340.51	19.25	-343.73	38.81	1768.95	-342.50	-403.60	-338.34	2774.84	1961.43
$\sigma^{LRESC(fit)}^a$	1619.20	10.69	-328.56	30.57	2054.86	-320.34	-387.35	-311.79	2982.87	2218.97
$\sigma^{LRESC(4c)}^b$	1618.62	9.73	-322.23	29.16	2053.74	-311.29	-385.91	-310.92	2968.50	2213.61
$\sigma^{4c}$	1666.24	8.75	-324.65	29.79	2099.76	-317.43	-383.44	-308.47	3036.47	2267.49

<sup>a</sup>: Resultados LRESC con  $\sigma^{SOS(fit)}$  estimado por ajuste de cuadrados mínimos de la curva de  $\nu^{(4c)}$ <sup>b</sup>: Resultados LRESC con  $\sigma^{SOS(4c)}$  incluido a través del resultado 4c de  $\nu^{(4c)}$ Tabla 6.5: Correcciones no nulas del formalismo **LRESC** a los elementos del tensor de apantallamiento para yodo en el sistema CHFCII, en ppm.

CHFCII	xx	xy	xz	yx	yy	yz	zx	zy	zz	Iso
$\sigma_p^{nr}$	-3581.03	-66.69	611.62	-82.43	-2909.72	-594.64	693.76	-597.77	-459.35	-2316.70
$\sigma_{OZK}$	143.45	-0.04	0.00	-0.04	143.25	0.01	0.01	0.00	142.96	143.22
$\sigma^{PSOK}$	496.71	8.67	-87.83	11.07	400.37	83.65	-100.08	84.12	62.53	319.87
$\sigma_{SZK}$	2633.93	0.00	0.00	0.00	2633.91	0.03	0.01	0.03	2633.83	2633.89
$\sigma_{BSO}$	-554.11	0.05	-0.18	0.04	-554.10	0.18	-0.12	0.15	-554.66	-554.29
$\sigma^{Mv/p}$	-1230.07	-23.92	233.82	-29.75	-1019.85	-219.95	265.22	-226.19	-145.89	-798.60
$\sigma^{Dw/p}$	331.67	14.45	-68.92	15.61	295.18	65.61	-76.94	69.75	31.85	219.57
$\sigma^{SO(Fc)}$	275.75	5.36	-57.80	6.87	236.11	56.14	-63.05	57.05	34.47	182.11
$\sigma^{SO(Sd)}$	97.81	-1.01	30.34	-0.79	92.76	-36.56	27.07	-33.09	213.49	134.69
$\sigma^{SOS(fit)}$	195.79	28.71	-122.54	30.15	191.24	150.55	-139.02	164.34	-386.92	0.04
$\sigma^{SOS(4c)}$	175.27	37.10	-157.06	38.82	169.62	189.96	-175.29	204.52	-552.09	-69.06
$\sigma_d^{nr}$	5656.98	1.19	-5.25	1.19	5639.45	14.63	-5.25	14.63	5534.32	5610.25
$\sigma^{FC/d}$	-1089.00	0.00	0.00	0.00	-1089.00	0.00	0.00	0.00	-1089.00	-1089.00
$\sigma^{PSO-OZ}$	-38.89	0.00	0.00	0.00	-38.88	0.01	0.00	0.01	-38.82	-38.87
$\sigma^{DIAK}$	-524.80	0.00	0.00	0.00	-524.78	0.01	0.00	0.01	-524.68	-524.75
$\sigma^{Mv/d}$	888.26	-0.02	0.05	-0.02	888.26	-0.06	0.05	-0.06	888.46	888.33
$\sigma^{Dw/d}$	-473.66	0.01	-0.03	0.01	-473.66	0.03	-0.03	0.03	-473.76	-473.69
$\sigma^{nr}$	2075.95	-65.50	606.37	-81.24	2729.73	-580.01	688.51	-583.14	5074.97	3293.55
$\sigma^{LRESC(fit)}^a$	3228.79	-33.24	533.28	-48.09	3910.54	-480.36	601.63	-466.99	5868.83	4336.05
$\sigma^{LRESC(4c)}^b$	3208.27	-24.85	498.76	-39.42	3888.92	-440.95	565.36	-426.81	5703.69	4266.95
$\sigma^{4c}$	3642.87	-23.07	492.76	-38.93	4304.98	-438.34	558.80	-424.23	6111.05	4686.30

<sup>a</sup>: Resultados LRESC con  $\sigma^{SOS(fit)}$  estimado por ajuste de cuadrados mínimos de la curva de  $\nu^{(4c)}$ <sup>b</sup>: Resultados LRESC con  $\sigma^{SOS(4c)}$  incluido a través del resultado 4c de  $\nu^{(4c)}$

### 6.2.2. Parámetros de anisotropía con el formalismo LRESC

En cuanto a la elección de los ejes principales del tensor de apantallamiento, se siguen las recomendaciones de la IUPAC<sup>200</sup>, de manera que  $|\sigma_{ZZ} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{XX} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{YY} - \sigma_{iso}|$ .

Los parámetros anisotrópicos estudiados son la anisotropía,  $\Delta\sigma = \sigma_{ZZ} - (\sigma_{XX} + \sigma_{YY})/2$ ; y la asimetría (o biaxialidad),  $\eta = 3(\sigma_{YY} - \sigma_{XX})/2\Delta\sigma$ .

En la Tabla 6.6 se presentan estos parámetros para el conjunto de moléculas estudiadas a nivel NR, LRESC(fit), LRESC(4c) y 4c-DHF, junto con resultados tomados de la literatura.

Tabla 6.6: Parámetros de anisotropía del tensor de apantallamiento.

(X)	NR	LRESC (fit)	LRESC (4c)	4c-DHF	Otros resultados
Anisotropía, $\Delta\sigma = \sigma_{ZZ} - (\sigma_{XX} + \sigma_{YY})/2$ [ppm]					
(Br)H	745.03	683.76	665.71	664.63	813.18 <sup>a</sup> , 729.4 <sup>b</sup> , 619.5 <sup>c</sup> , 650.20 <sup>d</sup>
(I)H	1463.89	1204.90	1016.27	1032.97	1729.50 <sup>a</sup> , 1301.3 <sup>b</sup> , 604.2 <sup>c</sup> , 1142.00 <sup>d</sup>
(Sn)H <sub>3</sub> Br	215.56	145.74	115.37	90.45	
(Sn)H <sub>3</sub> I	137.70	-26.67	-113.14	-125.11	
CHFCI(Br)	1500.82	1410.50	1393.03	1411.66	
CHFCI(I)	3069.16	2628.05	2456.80	2435.73	
Asimetría, $\eta = 3(\sigma_{YY} - \sigma_{XX})/2\Delta\sigma$					
CHFCI(Br)	-0.44	-0.48	-0.48	-0.47	
CHFCI(I)	-0.32	-0.40	-0.43	-0.42	

<sup>a</sup>: Resultados BPPT tomados de la Ref. 77

<sup>b</sup>: Resultados ZORA tomados de la Ref. 201

<sup>c</sup>: Resultados DKH tomados de la Ref. 201

<sup>d</sup>: Resultados LRESC de Azúa *et al.* tomados de la Ref. 83. Se emplea el mismo conjunto de funciones de base que en la Ref. 57

Los haluros de hidrógeno (HX, X = Br, I) han sido ampliamente estudiados, de modo que se incluyen resultados previos en la Tabla 6.6, para comparar las diferencias entre varios esquemas teóricos. Debido a la simetría de estos sistemas, los elementos del tensor se referencian como paralelo  $\sigma_{\parallel}$  y perpendicular  $\sigma_{\perp}$ , a partir de los cuales la anisotropía se define como  $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ . El parámetro de anisotropía, descrita según LRESC(fit) o LRESC(4c), presenta diferencias considerables. Los resultados LRESC(4c) son más próximos, para Br e I, a los valores de referencia 4c-DHF. En cuanto a la influencia de las correcciones relativistas en la anisotropía, el método LRESC(fit) recupera el 76.2 % y el 60.1 % de dichos efectos en BrH e IH, respectivamente, mientras que para LRESC(4c) este porcentaje asciende al 98.7 % en BrH y a una sobrestimación de solo el 3.9 % en IH. De este modo, aunque LRESC(fit) presenta buenos resultados, LRESC(4c) representa una mejor opción para reproducir la anisotropía en estos sistemas.

Respecto a los resultados tomados de la literatura obtenidos con otros formalismos teóricos, presentamos en la Tabla 6.6 los resultados de la presente tesis junto con los obtenidos a nivel BPPT,<sup>77</sup> ZORA<sup>201</sup>, DKH<sup>201</sup> así como resultados previos a nivel LRESC. Tanto LRESC(fit) como LRESC(4c)

se encuentran más cercanos a los valores de referencia 4c-DHF que los valores BPPT, ZORA y DKH, presentando este último desviaciones considerables para el yodo en HI.

La anisotropía representa la diferencia entre la componente más alejada del valor isotrópico y el promedio de las otras dos componentes principales. En esta línea, el caso del Sn en  $\text{SnH}_3\text{X}$  presenta un desafío. A nivel 4c-DHF, la anisotropía del apantallamiento del estaño es de 90.45 ppm en  $\text{SnH}_3\text{Br}$  y de -125.11 ppm en  $\text{SnH}_3\text{I}$ . Los valores LRESC(fit) presentan desviaciones significativas respecto a estos resultados. Para el Sn en  $\text{SnH}_3\text{Br}$ , los métodos LRESC(fit) y LRESC(4c) proporcionan resultados (145.75 y 115.37 ppm) que representan una mejora considerable comparando el valor no relativista (215.56 ppm) con el valor de referencia 4c-DHF (90.45 ppm). El caso del Sn en  $\text{SnH}_3\text{I}$  resulta aún más interesante. Siendo el núcleo de yodo más masivo en comparación al núcleo de bromo, se observa que en  $\text{SnH}_3\text{I}$  los efectos relativistas contribuyen en 262.81 ppm, lo que incluso cambia el signo del valor anisotrópico. Sin embargo, el método LRESC(fit) recupera 164.37 ppm, representando el 62.5 % de los efectos relativistas. Este resultado está en línea con los hallazgos para el yodo en IH, donde tanto el yodo como el estaño pertenecen a la quinta fila de la tabla periódica.

En cuanto al enfoque LRESC(4c), para el estaño en  $\text{SnH}_3\text{Br}$  y  $\text{SnH}_3\text{I}$ , se observa que este método describe con precisión el valor de referencia 4c-DHF, proporcionando resultados más confiables que LRESC(fit). Como regla general, es posible afirmar que para el Sn rodeado de bromo e yodo, LRESC(4c) resulta ser el método más preciso para describir la anisotropía, ofreciendo resultados cercanos a los obtenidos con 4c-DHF.

Para el bromo y el yodo en las moléculas quirales  $\text{CHFClX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ), el valor de la anisotropía disminuye desde el valor NR hasta el 4c-DHF, mientras LRESC se encuentra dentro de este intervalo, más próximo a los resultados 4c-DHF. Tanto LRESC(fit) como LRESC(4c) coinciden estrechamente con el valor de referencia, logrando más del 90 % de precisión en su descripción de los resultados 4c-DHF. LRESC(fit) sobreestima los efectos relativistas en un 1.3 % para el bromo y recupera el 69.6 % para el yodo. LRESC(4c) los sobreestima en un 20.9 % para el bromo y recupera el 96.7 % para el yodo.

Para el parámetro de asimetría, se presentan sólo los resultados en los sistemas quirales, dado que los compuestos lineales y los tetrahédricos no presentan asimetría debido a su simetría estructural, puesto  $\sigma_{XX} = \sigma_{YY}$  implica que  $\eta = 0$ . En cuanto a la simetría estructural, el metano es el referente para las moléculas quirales en estudio. Dado que las mismas no son axialmente simétricas, se espera que muestren una asimetría significativa.

Los resultados para  $\eta$  se presentan en la Tabla 6.6. El rendimiento general de LRESC(fit) y LRESC(4c) para describir  $\eta$  en  $\text{CHFClBr}$  es similar y consistente con los resultados de cuatro componentes. Para  $\text{CHFClI}$ , el enfoque LRESC(4c) tiene un desempeño ligeramente mejor. Esto permite evaluar  $\eta$  utilizando ambos métodos. De todos modos, cabe destacar que la diferencia entre los resultados no relativistas y 4c-DHF es muy estrecha (0.03 para el bromo y 0.10 para el yodo).

### 6.2.3. Mecanismos electrónicos

En esta sección se analiza cuáles son los mecanismos más importantes dentro del formalismo LRESC responsables de los efectos relativistas en los parámetros anisotrópicos del tensor de apantallamien-

to. Se considera exclusivamente el enfoque LRESC(4c), ya que se ha mostrado que presenta un mejor desempeño que LRESC(fit) para el conjunto de sistemas estudiados.

Con respecto al carácter de los mecanismos electrónicos en el contexto de LRESC, se sigue el esquema de clasificación propuesto en la Ref. 194, categorizándolos en dos grupos denominados *core* y *ligand*. Las correcciones *core* dependen únicamente del núcleo en investigación, permaneciendo invariantes independientemente del entorno molecular que lo rodea. Por el contrario, las correcciones *ligand* muestran variabilidad en respuesta a los cambios en el entorno molecular del núcleo en observación. Las correcciones de tipo ligand son  $\sigma^{\text{ligand}} = \sigma^{\text{OZK}} + \sigma^{\text{PSOK}} + \sigma^{\text{SO}} + \sigma^{\text{SOS}} + \sigma^{\text{Mv/p}} + \sigma^{\text{Dw/p}}$ . La contribución no relativista  $\sigma_p^{\text{nr}}$  es también de carácter ligand.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la corrección  $\sigma^{\text{SOS}}$  también representa un mecanismo dependiente del entorno, y se incluye aquí por primera vez en  $\sigma^{\text{ligand}}$ . La clasificación en *core* y *ligand* simplifica el análisis de los efectos relativistas, pero también mejora nuestra comprensión de cuáles y cómo las interacciones electrónicas influyen en el apantallamiento magnético nuclear. Para las moléculas quirales, según se describe en la Sección 6.2.1, se observa que las correcciones ligand son responsables de contribuciones significativas a los elementos no diagonales del tensor de apantallamiento.

Tabla 6.7: Análisis de los mecanismos LRESC en los parámetros de anisotropía del apantallamiento. Los resultados NR, LRESC(4c) y 4c-DHF corresponden a los presentados en la Tabla 6.6.

(X)	NR	LRESC (sin $\sigma^{\text{SOS}}$ )	LRESC (ligand) <sup>a</sup>	LRESC (4c) <sup>b</sup>	DHF 4c
Anisotropy, $\Delta\sigma = \sigma_{ZZ} - (\sigma_{XX} + \sigma_{YY})/2$ [ppm]					
(Br)H	745.03	795.95	665.92	665.71	664.63
(I)H	1463.89	1658.2	1016.67	1016.27	1032.97
(Sn)H <sub>3</sub> Br	215.56	178.70	114.14	115.37	90.45
(Sn)H <sub>3</sub> I	137.70	3.50	-115.94	-113.14	-125.11
CHFCI(Br)	1500.82	1554.82	1393.16	1393.03	1411.66
CHFCI(I)	3069.16	3309.26	2457.29	2456.80	2435.73
Asymmetry, $\eta = 3(\sigma_{YY} - \sigma_{XX})/2\Delta\sigma$					
CHFCI(Br)	-0.44	-0.43	-0.48	-0.48	-0.47
CHFCI(I)	-0.32	-0.32	-0.43	-0.43	-0.42

<sup>a</sup>: Resultados LRESC-ligand de acuerdo a la Ref. 194, incluyendo además el mecanismo  $\sigma^{\text{SOS}(4c)}$

<sup>b</sup>: Resultados LRESC considerando el mecanismo SOS incluyendo la corrección  $\sigma^{\text{SOS}(4c)}$

Para la anisotropía, se observa que es necesario incluir el mecanismo SOS para describir con precisión el parámetro. En la literatura, la importancia de esta corrección en la descripción de la anisotropía ha sido reportada por P. Lantto en la Ref. 84, donde se emplea la metodología BPPT-5 en combinación con la regla de Azua, que fue derivada dentro del formalismo LRESC, pero sólo para sistemas lineales que contienen Xenón. Estos hallazgos dieron lugar al llamado método BPPT-6.

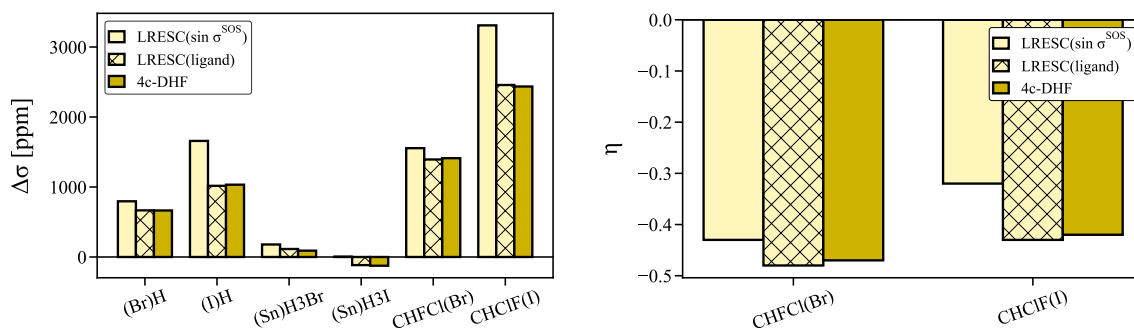
En la Tabla 6.7 se observa que en la descripción de la anisotropía con el formalismo LRESC, excluyendo sólo el mecanismo  $\sigma^{\text{SOS}}$  se obtienen desviaciones considerables respecto de los resultados 4c-DHF, lo que resalta la importancia de esta corrección. Se observa que para los halógenos (en BrH, IH, CHFCIBr y CHFCI), incluso falla en reproducir correctamente la tendencia de los efectos

relativistas. Además, se describen solamente el 29.5 y 51.1 % de dichos efectos para los sistemas que contienen Sn.

También se presentan en la Tabla 6.7 los resultados de LRESC considerando sólo las correcciones *ligand*. Esto se realiza aquí por primera vez dentro del formalismo LRESC para estudiar los parámetros de anisotropía del apantallamiento magnético nuclear. Los resultados obtenidos confirman que las correcciones LRESC de tipo *ligand* reproducen correctamente la anisotropía, que es una cantidad principalmente afectada por el entorno electrónico, por lo cual no es necesario considerar los mecanismos LRESC de tipo *core*. Aunque este comportamiento es esperable debido a la naturaleza que da lugar a la separación en mecanismos de tipo *core* y *ligand*, se lo estudia aquí por primera vez, incluso para sistemas sin simetría, e incluyendo el mecanismo SOS.

Se observa que la diferencia entre los resultados LRESC(*ligand*) y LRESC(4c), para la amplia variedad de sistemas bajo estudio, es menor al 1 %. Esto es una fuerte evidencia de la correcta caracterización de los mecanismos LRESC tipo *ligand*. Además, también se observa que este comportamiento, de acuerdo con los resultados expuestos en la Sección 6.2.2, conduce a un muy buen desempeño de los resultados LRESC(*ligand*) con respecto a los valores de referencia 4c-DHF. Estos resultados se resumen en la Figura 6.1, que presenta el valor de la anisotropía en todas las moléculas bajo estudio, a nivel LRESC(sin  $\sigma^{SOS}$ ), LRESC(*ligand*) y 4c-DHF. Se destaca con claridad tanto la importancia de incluir el mecanismo SOS como la correcta descripción al considerar únicamente las correcciones LRESC de tipo *ligand*.

Figura 6.1: Relevancia del mecanismo  $\sigma^{SOS}$  y de aquellos de tipo *ligand* en la descripción de la anisotropía  $\Delta\sigma$  (izq.) y de la asimetría  $\eta$  (dcha.) en el conjunto de sistemas en estudio. Los resultados LRESC(*ligand*) incluyen la corrección  $\sigma^{SOS}(4c)$  según la Ec. (3.100).



Para el parámetro de asimetría se observa que, cuando se incluyen todos los mecanismos LRESC a excepción de  $\sigma^{SOS}$ , el valor de la asimetría del tensor de apantallamiento para el yodo en CHFCII no presenta corrección alguna con respecto al resultado NR. Por el contrario, si  $\sigma^{SOS}$  es *incluido* junto con el resto de los mecanismos LRESC, el valor resultante es  $\eta = -0.43$ , coincidiendo completamente con el resultado 4c-DHF. Además, tanto para CHFCI(Br) como para CHFCII, los resultados LRESC(*ligand*) no presentan diferencia alguna con respecto a los resultados LRESC(4c). La precisión de LRESC(*ligand*) para predecir  $\eta$  es evidente en la Figura 6.1 y la Tabla 6.7, que muestran su buen desempeño en comparación con los resultados de referencia 4c-DHF. Todos estos resultados destacan el papel crucial de las correcciones LRESC de tipo *ligand* (que incluyen el mecanismo SOS) para describir la asimetría. El acuerdo entre LRESC(*ligand*) y 4c-DHF al describir  $\Delta\sigma$  y  $\eta$  confirma la efectividad de la estrategia de trabajar con los mecanismos de tipo *ligand* para describir los efectos relativistas en estos parámetros, para la amplia variedad de sistemas estudiados.

# Efectos de violación de la paridad en el gradiente de campo eléctrico

En esta sección se presentan y analizan los resultados para  $\langle V_{ZZ} \rangle$ ,  $V_{ZZ}^{PV}$ ,  $\nu^{PV}$  y  $E^{PV}$  en los sistemas  $XHFCIY$  ( $X = C, Sn$ ;  $Y = Br, I, At$ ),  $NUHXY$  ( $X, Y = F, Cl, Br, I$ ) y  $NUFXY$  ( $X, Y = Cl, Br, I$ ), a nivel 4c-DHF.

## 7.1. Sistema modelo

Se analiza la dependencia de  $V_{ZZ}^{PV}$  con respecto al conjunto de funciones de base, así como las diferencias que surgen de la elección del modelo nuclear (puntual o Gaussiano), y las variaciones de  $V_{ZZ}^{PV}$  dependiendo de si los efectos de PV en el EFG se calculan utilizando la Ec. (4.5) o mediante la aproximación propuesta en la Ec. (4.6). Este estudio se realiza para el sistema quiral  $CHFCII$ , del cual se esperan efectos de PV considerables.<sup>202,203</sup>

El compuesto racémico  $CHFCII$  ha sido sintetizado en pequeñas cantidades (unos pocos gramos) y sus parámetros espectroscópicos para el estado vibracional fundamental han sido determinados mediante espectroscopía de microondas. Sin embargo, la molécula no es lo suficientemente estable y la síntesis en forma enantiopura y en cantidades del orden del gramo es difícil de lograr.<sup>203</sup>

Se observa en la Tabla 7.1 que las diferencias en  $V_{ZZ}^{PV}$  según el modelo nuclear son mayores a medida que se expande el conjunto de bases; siendo los resultados con el modelo gaussiano menores a aquellos en que se emplea el modelo nuclear puntual, dentro del mismo orden de magnitud. Para el conjunto de funciones de base más pequeño, *dyall.v2z*, las diferencias en los resultados de  $V_{ZZ}^{PV}$  calculados con el modelo Gaussiano representan un 20 % del valor obtenido con el modelo puntual, mientras que este porcentaje asciende hasta un 50 % para el conjunto de funciones de base más grande, *dyall.acv4z*. Este comportamiento es independiente de si se utiliza la expresión de la Ec. (4.5) o la aproximación propuesta en la Ec. (4.6). Cabe destacar que, al emplear la distribución de carga nuclear Gaussiana en el código DIRAC,<sup>166</sup> el operador EFG permanece invariante, pero la modificación se introduce a través del operador de Coulomb,<sup>204,205</sup> lo que conduce a cambios despreciables en el valor esperado del EFG para el yodo en  $CHFCII$ .

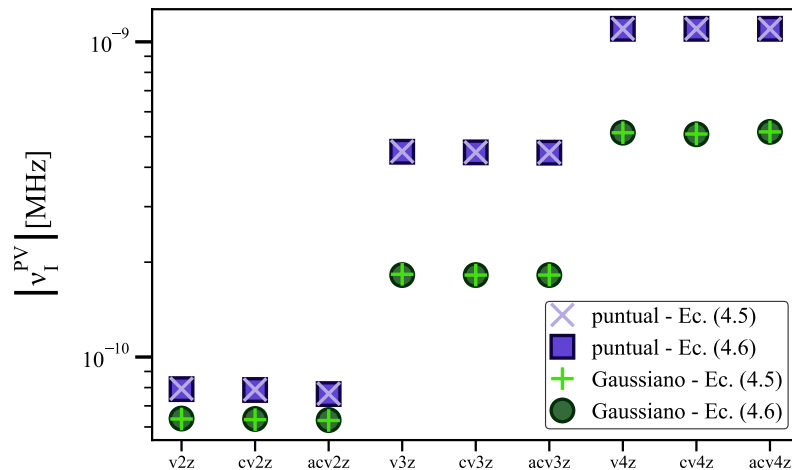
El efecto de considerar la suma sobre los núcleos en la Ec. (4.5) es despreciablemente pequeño en comparación con considerar únicamente el núcleo en estudio (yodo), como se propone en la Ec.

Tabla 7.1: Contribuciones de PV al EFG,  $V_{ZZ}^{PV}$ , en la posición del núcleo de yodo en el sistema CHFCII a nivel 4c-DHF con diferentes conjuntos de funciones de base, modelos de distribución nuclear de carga y según se calculen por la Ec. (4.5) o bajo la aproximación de la Ec. (4.6)

Conjunto de Dyall	Modelo Nuclear	$ V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_I) $ [u.a.]	
		Ec. (4.5)	Ec. (4.6)
v2z	puntual	4.90E-13	4.89E-13
cv2z		4.88E-13	4.86E-13
acv2z		4.73E-13	4.72E-13
v3z		2.77E-12	2.77E-12
cv3z		2.76E-12	2.76E-12
acv3z		2.75E-12	2.75E-12
v4z		6.82E-12	6.82E-12
cv4z		6.78E-12	6.78E-12
acv4z		6.79E-12	6.79E-12
v2z	Gaussiano	3.94E-13	3.95E-13
cv2z		3.92E-13	3.93E-13
acv2z		3.89E-13	3.90E-13
v3z		1.13E-12	1.13E-12
cv3z		1.13E-12	1.12E-12
acv3z		1.13E-12	1.12E-12
v4z		3.18E-12	3.18E-12
cv4z		3.16E-12	3.15E-12
acv4z		3.21E-12	3.20E-12

(4.6). En la Tabla 7.1, se observa que este efecto representa menos del 0.4% del valor total para todos los conjuntos de funciones de base, para ambos modelos de distribución de carga nuclear. Estos resultados también resaltan la naturaleza fuertemente local de los efectos de PV en el EFG, dado que los operadores involucrados exhiben también este comportamiento. La tendencia de todos los efectos descritos puede observarse en la Fig. 7.1, ya que los resultados de  $\nu^{PV}$  y  $V_{ZZ}^{PV}$  están relacionados a través de una constante según la Ec. (4.7). El tamaño finito del núcleo y el tamaño del conjunto de funciones de base son los factores más determinantes.

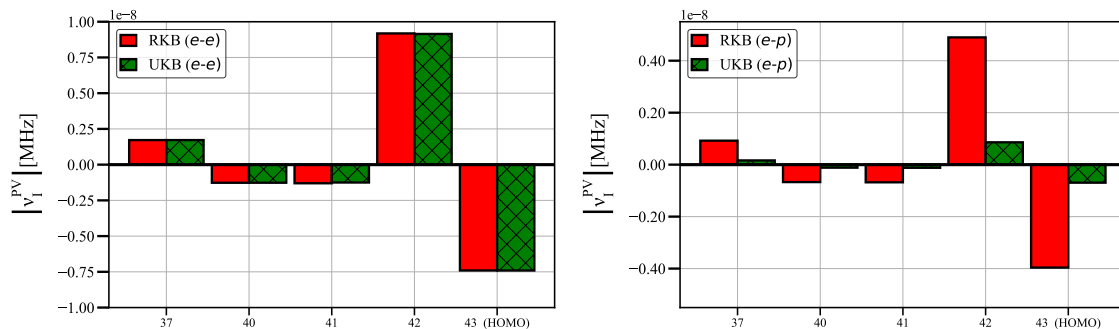
Figura 7.1:  $|\nu_I^{PV}|$  en CHFCII con diferentes conjuntos de funciones de base, modelos de distribución de carga nuclear, aplicando la prescripción UKB, calculados según la Ec. (4.5) o bajo la aproximación de la Ec. (4.6).



La dependencia de los efectos de PV con el conjunto de funciones de base se presenta en la Fig. 7.1,



Figura 7.2: Contribuciones de los orbitales electrónicos ocupados que más contribuyen a  $|\nu_I^{PV}|$  en el sistema CHFCII, según se emplee la prescripción **RKB** o **UKB**, para las excitaciones  $e-e$  y  $e-p$ , con el conjunto de funciones de base dyall.cv4z.



donde se puede observar que la contribución total a  $|\nu_I^{PV}|$  aumenta a medida que el conjunto de funciones de base se expande, lo que puede estar relacionado con una mejor descripción del comportamiento de los electrones *dentro* del núcleo de yodo. En la Tabla 7.1 se observa que los resultados de  $|V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_I)|$  con el conjunto dyall.cv4z (uno de los mejores disponibles) presentan una diferencia con respecto al conjunto más pequeño, de un orden de magnitud, siendo esta diferencia menor cuando se utiliza el modelo nuclear Gaussiano. La Fig. 7.1 también muestra que las diferencias al usar los conjuntos vxz, cvxz y acvzx son despreciables, de menos del 1 %, para una cardinalidad fija  $x$ . Las principales variaciones se observan con el cambio de cardinalidad ( $x = 2, 3, 4$ ), lo que está relacionado con diferencias en la calidad del conjunto de funciones de base, y conduce a un aumento de los resultados en un orden de magnitud.

A nivel 4c-DHF, los resultados obtenidos según la expresión 4.6 incluyen excitaciones virtuales desde los estados electrónicos ocupados de energía positiva hacia estados electrónicos virtuales de energía positiva (excitaciones  $e-e$ ) y hacia estados electrónicos virtuales de energía negativa (excitaciones  $e-p$ ). A continuación, se analiza la importancia de las contribuciones a  $|\nu_I^{PV}|$ , a través de  $|V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_I)|$  en la molécula CHFCII, provenientes de las excitaciones  $e-e$  y  $e-p$ . Para este estudio es fundamental la prescripción utilizada para obtener las componentes pequeñas a partir de las componentes grandes de la función de onda de cuatro componentes. En la prescripción **RKB**, existe un número igual de soluciones de energía positiva y negativa, mientras que en **UKB** se introducen más soluciones de energía negativa, lo que implica un mayor número de grados de libertad variacionales.<sup>206,207</sup> Además, en ciertos casos, los resultados con la prescripción **UKB** son más precisos debido a la demanda de funciones de momento angular elevado.<sup>208,209</sup>

En la Fig. 7.2 (izquierda) se presentan las contribuciones de los orbitales ocupados que más contribuyen a las excitaciones  $e-e$ , con el conjunto dyall.cv4z. No se observan diferencias significativas entre los resultados obtenidos con las prescripciones **RKB** y **UKB**, como era de esperar. Los orbitales ocupados 42<sup>o</sup> y 43<sup>o</sup> (HOMO) son los que dan lugar a las mayores contribuciones, y de signos opuestos. La Fig. 7.2 (derecha) también muestra los orbitales ocupados que contribuyen más a las excitaciones  $e-p$  para el mismo conjunto de bases. Estos resultados indicarían la necesidad de emplear la prescripción **UKB**, debido a su mayor flexibilidad en la descripción de los estados de energía negativa, por tener un mayor número de grados de libertad variacionales.<sup>74,210</sup> Para las excitaciones  $e-p$ , las principales contribuciones nuevamente provienen de los orbitales 42<sup>o</sup> y 43<sup>o</sup> (HOMO), también con signos opuestos.

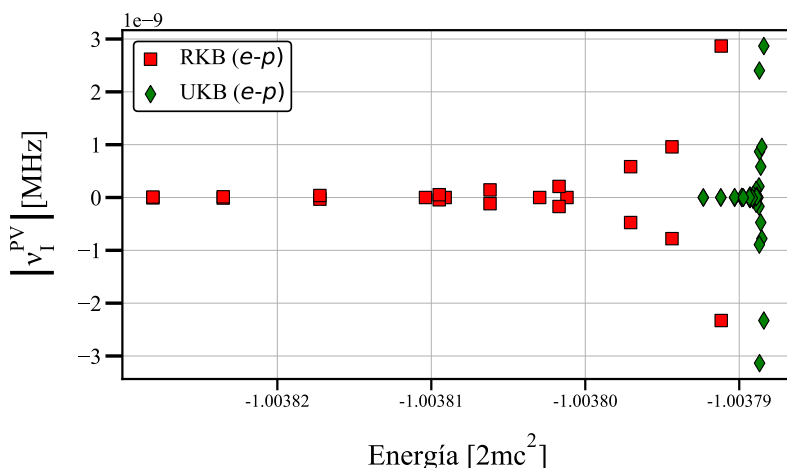


Para cada orbital, al aumentar la cardinalidad del conjunto de funciones de base, se observa la misma tendencia tanto para los resultados **RKB** como **UKB**, de modo que si los primeros se vuelven más positivos (o negativos), se obtiene el mismo comportamiento para los resultados **UKB**. Para el conjunto `dyall.cv4z`, la contribución total de las excitaciones  $e-p$  con la prescripción **UKB** representa el 10 % de las excitaciones  $e-e$ . Como se mencionó anteriormente, las contribuciones  $e-e$  no presentan cambios con respecto a la prescripción del balance cinético, mientras que para las contribuciones  $e-p$  resultaría conveniente emplear la prescripción **UKB**.

Con una mejor descripción de los estados electrónicos virtuales de energía negativa, es posible analizar las energías involucradas en las excitaciones desde los estados electrónicos ocupados de energía positiva. El estado electrónico de mayor energía negativa es  $-2mc^2$ ; para el apantallamiento magnético nuclear, se conoce que existe un intervalo de energía negativa entre  $-2mc^2$  y  $-4mc^2$  que contribuye en un 100 % a la componente diamagnética.<sup>210</sup> La Fig. 7.3 muestra las contribuciones debidas a las excitaciones desde los dos orbitales moleculares ocupados de mayor energía hacia los respectivos estados virtuales de energía negativa, reteniendo aquellas que más contribuyen a  $|\nu_I^{PV}|$  en la molécula  $CHFCII$ , con las prescripciones **RKB** y **UKB**. Se observa que las energías de dichos estados virtuales negativos están próximas a  $-2mc^2$ , y los patrones de **RKB** y **UKB** son similares, aunque en **UKB** los estados están aún más cerca de  $-2mc^2$ . Esto implica que no contribuyen los estados negativos más profundos, a los efectos de PV sobre el **EFG**.

De acuerdo con estos resultados, es conveniente obtener las contribuciones de PV al **EFG** y  $\nu$  en todos los sistemas descritos en las secciones 7.2 y 7.3 utilizando el conjunto de funciones de base `dyall.cv4z`, la distribución gaussiana para la carga nuclear, la aproximación propuesta en la Ec. (4.6) y la prescripción **UKB**.<sup>159</sup>

Figura 7.3: Energías (en unidades de  $2mc^2$ ) de los estados virtuales involucrados en las excitaciones que dan lugar a  $|\nu_I^{PV}|$  en el sistema  $CHFCII$ , con las prescripciones **RKB** y **UKB**, el modelo de distribución nuclear de carga Gaussiano, y aplicando la aproximación de la Ec. (4.6).

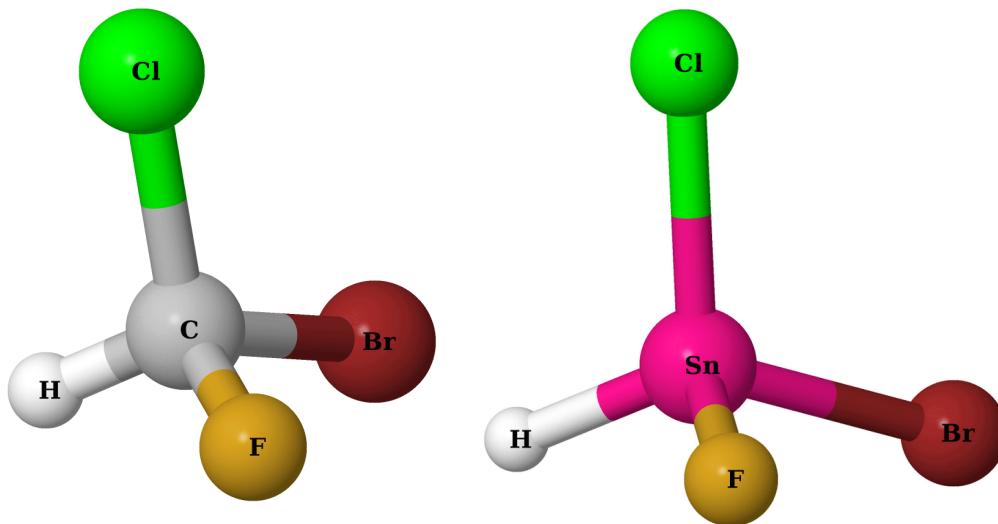


## 7.2. Moléculas quirales $XHFCIY$ ( $X = C, Sn$ ; $Y = Br, I, At$ )

En esta sección se presentan resultados para el clorofluoroyodometano  $CHFCII$ , así como para la serie que se obtiene al reemplazar el yodo por bromo y astato, y también al sustituir el centro quiral

de carbono por un átomo de estaño. En la Fig. 7.4 se muestran los sistemas quirales  $CHFCIBr$  y  $SnHFCIBr$  para esquematizar el conjunto en estudio. El clorofluoroyodometano ha sido identificado como un candidato potencial para mediciones de violación de la paridad,<sup>202</sup> ya que la espectroscopía de alta resolución utilizando un láser de  $CO_2$  ultrestable se ve favorecida por propiedades intrínsecas de la molécula. Por otro lado, los efectos relativistas en el EFG en muchas de estas moléculas quirales fueron estudiados en la sección 5.2.6 como un primer paso hacia la inclusión de los efectos de violación de paridad en el EFG.<sup>62</sup>

Figura 7.4: Sistemas quirales  $CHFCIBr$  y  $SnHFCIBr$  como ejemplos de los sistemas  $XHFCIY$  ( $X = C, Sn$ ;  $Y = Br, I, At$ ) estudiados.



En la Tabla 7.2 se presentan los resultados para el EFG y los efectos de violación de paridad en el EFG, el NQCC y la energía en el conjunto de moléculas quirales  $XHFCIY$  ( $X = C, Sn$ ;  $Y = Br, I, At$ ). En acuerdo con resultados previos<sup>62</sup>, el EFG en la posición del halógeno sustituyente aumenta a medida que se reemplaza por otro más pesado, y los efectos de PV en la energía total se incrementan en hasta tres órdenes de magnitud, desde  $10^{-18}$  hasta  $10^{-15}$  u.a. Esto da lugar a un aumento general de  $V_{ZZ}^{PV}$  y, por ende, de  $\nu^{PV}$ ; en ambos casos, los efectos de violación de paridad crecen hasta en cinco órdenes de magnitud, obteniendo resultados más cercanos a la precisión experimental. También es posible analizar el efecto de reemplazar el centro quiral de carbono por un átomo más pesado, como el estaño. La sustitución  $C \rightarrow Sn$  no produce cambios significativos en  $\nu^{PV}$ , y para los sustituyentes yodo y astato se obtienen incluso contribuciones mayores cuando el centro quiral es el carbono. Esto podría estar relacionado con el hecho de que los átomos de carbono y estaño tienen electronegatividades comparables, por lo que el reemplazo  $C \rightarrow Sn$  no genera cambios significativos en la distribución electrónica de la molécula.

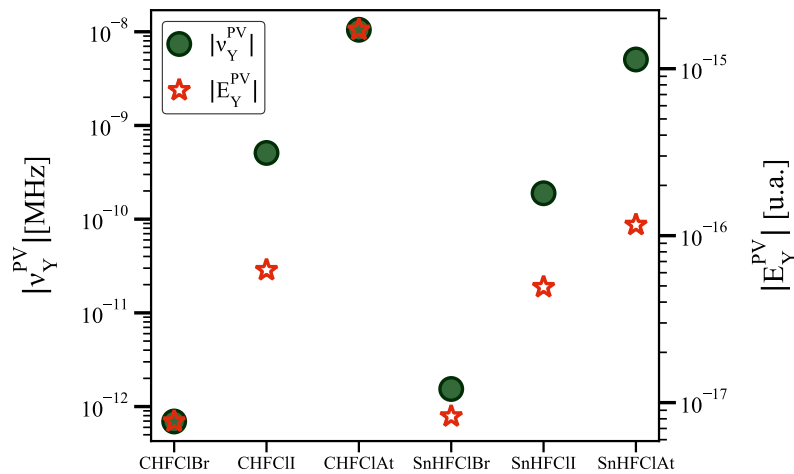
Para comprender de este comportamiento, se presentan los resultados en la Fig. 7.5. Se compara  $|\nu_Y^{PV}|$  con  $|E_Y^{PV}|$ , del halógeno. Para ambas series, C y Sn, se observa que un aumento en el valor de  $|E_Y^{PV}|$  da lugar a un mayor  $|\nu_Y^{PV}|$  del halógeno. Esto sugiere que, para este tipo de sistemas,  $|\nu_Y^{PV}|$  aumenta junto con  $|E_Y^{PV}|$  del núcleo en estudio. No obstante, los cambios en el entorno electrónico debido al reemplazo  $C \rightarrow Sn$  conducen a pequeñas variaciones en  $|\nu^{PV}|$  para cada halógeno, incluso si el carbono pertenece a la segunda fila de la tabla periódica mientras que el estaño se encuentra en la quinta fila. Esto se debe a que, tanto el EFG como  $H_{SI}^{PV}$ , involucrados en la aproximación de

Tabla 7.2: Resultados a nivel 4c-DHF de  $V_{ZZ}(\mathbf{R}_Y)$  [u.a.],  $|V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_Y)|$  [u.a.],  $|\nu_Y^{PV}|$  [MHz] y de la contribución del halógeno a  $|E_Y^{PV}|$  [u.a.] con el conjunto dyall.cv4z, la prescripción UKB, el modelo Gaussiano de distribución de carga nuclear y aplicando la aproximación de la Ec. (4.6).

Molécula	Átomo(Y)	$V_{ZZ}(\mathbf{R}_Y)$	$ V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_Y) $	$ \nu_Y^{PV} $	$ E_Y^{PV} $
CHFCIBr	Br	6.22	9.56E-15	6.93E-13	7.71E-18
CHFCII	I	10.83	3.15E-12	5.09E-10	6.22E-17
CHFCIAt	At	24.45	1.35E-10	1.05E-08	1.71E-15
SnHFCIBr	Br	3.46	2.12E-14	1.54E-12	8.27E-18
SnHFCII	I	7.17	2.60E-12	1.89E-10	4.92E-17
SnHFCIAt	At	18.41	6.52E-11	5.06E-09	1.16E-16

la Ec. (4.6), son operadores locales.

Figura 7.5: Resultados a nivel 4c-DHF de  $|\nu_Y^{PV}|$  y  $|E_Y^{PV}|$  en los sistemas  $XHFCIY$  ( $X = C, Sn$ ;  $Y = Br, I, At$ ) con el conjunto dyall.cv4z, la prescripción UKB, el modelo Gaussiano de distribución de carga nuclear y aplicando la aproximación de la Ec. (4.6).

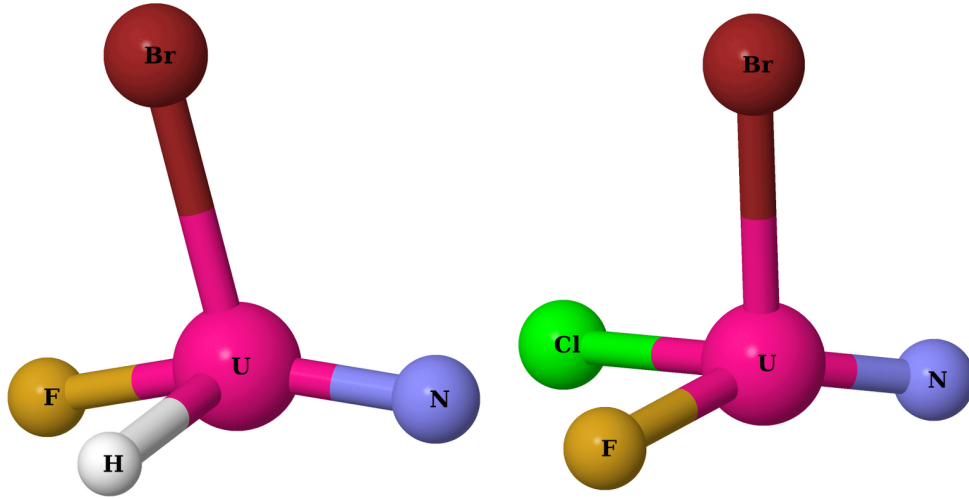


### 7.3. Sistemas que contienen Uranio

En esta sección se presentan los resultados para la serie de sistemas que contienen uranio,  $NUHXY$  y  $NUXYZ$  ( $X, Y, Z = H, F, Cl, Br, I$ ), esquematizados en la Fig. 7.6. Dado que el uranio es un átomo pesado perteneciente a la séptima fila de la tabla periódica, se espera encontrar efectos de PV considerables, como en el caso de la rotación del espín nuclear y las constantes de apantallamiento de la RMN.<sup>135</sup>

En la Tabla 7.3 se presentan los resultados del EFG y de los efectos de PV sobre el EFG, la NQCC y la contribución del uranio a la energía molecular, para toda la serie. El EFG en la posición del uranio varía menos de 5 u.a., desde -1 hasta casi 4 u.a. Para la mayoría de los sistemas, el valor del EFG es positivo, pero en las moléculas NUFCIBr y NUFCII es negativo. El valor de  $|\nu_U^{PV}|$  varía entre  $10^{-8}$  y  $10^{-6}$  MHz, mostrando que en este tipo de sistemas tetraédricos quirales, dichos efectos tienen una dependencia considerable con el entorno electrónico del centro quiral. El sistema NUHFCI presenta el mayor valor de  $|\nu_U^{PV}|$ , que está en el orden de  $10^{-6}$  MHz, mientras que los sistemas NUHBrI, NUHClBr y NUHClI son los que presentan los mayores valores de  $|E_U^{PV}|$ . No

Figura 7.6: NUHBr y NUFCIBr como ejemplos de los sistemas NUHXY ( $X, Y = \text{F, Cl, Br, I}$ ) y NUFX $Y$  ( $X, Y = \text{Cl, Br, I}$ ) estudiados.



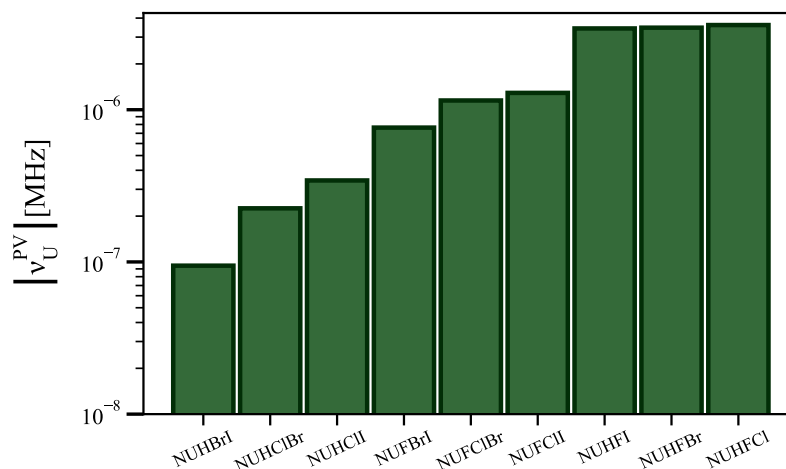
obstante, estos últimos muestran los valores menos significativos de  $|\nu_U^{PV}|$ , lo que indica que en estos sistemas que contienen uranio ambas cantidades no siguen la misma tendencia observada en la serie  $\text{XHFCI}Y$  ( $X = \text{C, Sn}$ ;  $Y = \text{Br, I, At}$ ). Esto puede entenderse considerando que, en estos casos, el uranio no está siendo sustituido, sino su entorno, lo que da lugar a una diferencia de casi dos órdenes de magnitud tanto en  $|E_U^{PV}|$  como en  $|\nu_U^{PV}|$ , evidenciando el papel crucial del entorno en las contribuciones de PV. Los valores de  $|\nu_U^{PV}|$  para toda la serie se resumen en la

Tabla 7.3: Resultados a nivel 4c-DHF de  $V_{ZZ}$  [u.a.],  $|V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_U)|$  [u.a.],  $|\nu_U^{PV}|$  [MHz] y contribuciones del uranio a  $|E_U^{PV}|$  [u.a.] con el conjunto dyall.cv4z, la prescripción UKB, el modelo Gaussiano para la distribución de carga nuclear y aplicando la aproximación de la Ec. (4.6)

Molécula	$V_{ZZ}(\mathbf{R}_U)$	$V_{ZZ}^{PV}(\mathbf{R}_U)$	$ \nu_U^{PV} $	$ E_U^{PV} $
NUHBrI	3.31	3.95E-11	9.45E-08	3.62E-14
NUHClBr	3.67	9.41E-11	2.25E-07	1.85E-14
NUHClI	3.48	1.43E-10	3.43E-07	5.40E-14
NUFBrI	1.49	3.19E-10	7.63E-07	8.75E-15
NUFCIBr	-1.09	4.82E-10	1.15E-06	5.94E-15
NUFCII	-0.43	5.38E-10	1.29E-06	1.57E-14
NUHFI	1.20	1.43E-09	3.42E-06	6.05E-16
NUHFBr	1.45	1.45E-09	3.46E-06	5.71E-15
NUHFCl	1.59	1.51E-09	3.60E-06	9.15E-15

Fig. 7.7. Como se ha mencionado, existe una dispersión de casi dos órdenes de magnitud, lo que muestra que, incluso si el centro quiral es el átomo más pesado del sistema, el entorno electrónico puede conducir a variaciones importantes. Sin embargo, los operadores  $\text{EFG}$  y  $\hat{H}_{SI}^{PV}$  son locales en el sentido de que enfatizan fuertemente la configuración electrónica local y los orbitales cercanos al centro del operador, pero son también sensibles a la ubicación de cargas más distantes, donde pequeñas perturbaciones (que pueden originarse lejos) en un orbital localizado cerca del centro del operador pueden causar cambios significativos en la propiedad local. Sin embargo, una perturbación en un orbital localizado lejos del centro del operador no contribuye de manera significativa<sup>100</sup>. Es posible distinguir tres conjuntos de resultados: las series NUHXY, NUFX $Y$  y NUHFX ( $X, Y =$

Figura 7.7: Resultados a nivel 4c-DHF de  $|\nu_U^{PV}|$  para los sistemas que contienen uranio con el conjunto dyall.cv4z, la prescripción UKB, el modelo Gaussiano para la distribución de carga nuclear y aplicando la aproximación de la Ec. (4.6)



F, Cl, Br). Para cada una de ellas se observa que  $|\nu_U^{PV}|$  aumenta cuando los sustituyentes  $X, Y$  son más electronegativos. Para las moléculas NUHFX ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), los resultados son muy similares entre sí (con una diferencia inferior al 5 %), con una dispersión estrecha y solo dos órdenes de magnitud menores que la precisión experimental obtenida en la Ref. 99. Puede entenderse que el efecto sobre  $|\nu_U^{PV}|$  debido al entorno electrónico del centro quiral está definido principalmente por el flúor ya que, al ser el átomo más electronegativo del sistema, podría contribuir en mayor medida a la perturbación de los orbitales cercanos a la posición del núcleo de uranio.

Parte V

**Conclusiones**

## Conclusiones finales y perspectivas

En la presente tesis se ha estudiado el alcance del formalismo de respuesta lineal con eliminación de la componente pequeña (LRESC) para describir los efectos relativistas al gradiente de campo eléctrico (EFG) en una amplia variedad de sistemas moleculares, que contienen hasta dos átomos pesados pertenecientes a la sexta fila de la tabla periódica. Para ello, se obtuvieron las expresiones formales de hasta el orden  $1/c^4$ , siendo  $c$  el valor de la velocidad de la luz en el vacío. Dentro de la aproximación no-pair, se implementaron y calcularon los mecanismos electrónicos que dan lugar a las correcciones relativistas según el formalismo, de orden  $1/c^2$  y  $1/c^4$ . Se distinguieron y estudiaron los mecanismos electrónicos según su origen y según su carácter de espín electrónico. Se analizaron además los efectos de correlación a nivel DFT y CCSD, así como su relación con los efectos relativistas. Finalmente, se aplicó el formalismo para la descripción del momento cuadrupolar nuclear (NQM) y la constante de acoplamiento cuadrupolar nuclear (NQCC). Los resultados obtenidos indican que la metodología LRESC es capaz de reproducir cálculos relativistas de cuatro componentes con muy buena precisión, permitiendo el análisis de los principales mecanismos electrónicos responsables de los efectos relativistas en términos de operadores no relativistas bien conocidos.

Por otra parte, se abordó nuevamente la descripción del apantallamiento magnético nuclear con el formalismo LRESC, extendiendo su aplicabilidad a todos sus elementos tensoriales, a fin de emplearlo para describir los parámetros de anisotropía. Se obtuvieron las expresiones formales para sus componentes paramagnética y diamagnética, y se realizaron las implementaciones necesarias. Se calcularon los parámetros de anisotropía en una amplia variedad de sistemas, incluyendo moléculas tetrahédricas y quirales que contienen átomos de hasta la quinta fila de la tabla periódica.

Por último, se desarrollaron las expresiones formales para describir los efectos de violación de la paridad (PV) en el EFG, y se estudió su dependencia con el modelo de distribución de carga nuclear, el conjunto de funciones de base y la prescripción del balance cinético. Se obtuvieron resultados en una amplia variedad de sistemas moleculares, incluyendo moléculas que contienen un centro quiral de uranio.

En la descripción de la contribución electrónica al EFG con el formalismo LRESC, los resultados LRESC-HF( $1/c^2$ ) en los sistemas XY (X, Y = F, Cl, Br, I, At) presentan un muy buen desempeño, siendo muy próximos a los valores 4c-DHF para los sistemas que contienen átomos de hasta la quinta fila de la tabla periódica. Cuando se involucran átomos más pesados, donde los efectos relativistas alcanzan hasta el 40 % del valor NR, la diferencia entre los valores de LRESC-HF y

4c-DHF son menores al 5 %. El principal mecanismo electrónico responsable de estos efectos en este tipo de moléculas es la corrección  $\Delta^{Mv}$ , que representa entre el 76 y el 82 % del valor **NR** en la posición del astato. Las correcciones  $\Delta^{Dw}$  y  $\Delta^{kin}$  alcanzan juntas hasta un 27 % en moléculas que contienen astato; las contribuciones de  $\Delta^{pp}$  solo se vuelven importantes para átomos pesados, alcanzando cerca del 8 % del valor **NR** para el astato. En cuanto a los efectos de correlación, los resultados LRESC-DFT son muy cercanos a los de 4c-DFT, excepto para moléculas que contienen astato, donde **LRESC** sobreestima los valores de 4c en más del 10 %. Los resultados obtenidos a nivel **CCSD** en los dihalógenos, en las posiciones de átomos livianos, como el flúor, muestran que los efectos de correlación son similares en ambos regímenes (**NR** y relativista) y este comportamiento es bien reproducido por **DFT**. Por otro lado, en la posición de un átomo pesado, los cálculos 4c-CCSD muestran que los efectos de correlación relativistas son entre dos y tres veces mayores que los no relativistas para todos los átomos de halógeno sustituyentes, y a nivel de **DFT** son aún mayores. Esto muestra una relación entre los efectos relativistas y de correlación, indicando que la relatividad amplifica los efectos de correlación calculados a nivel de **DFT** o **CCSD**. Ambos efectos no son aditivos y no deben calcularse por separado. Además, LRESC-PBE0 muestra un buen desempeño con respecto a 4c-CCSD para moléculas que contienen un átomo perteneciente a la sexta fila de la tabla periódica. Los métodos que incluyen efectos de correlación (especialmente LRESC-PBE0 y 4c-PBE0) son los que mejor se desempeñan en la predicción de los momentos cuadrupolares nucleares de los halógenos. El cálculo del momento cuadrupolar nuclear de  $^{127}\text{I}$  y de dos isótopos de los núcleos de cloro y bromo en compuestos dihalogenados mediante LRESC-PBE0 proporciona resultados muy precisos, con pequeñas diferencias respecto a los valores experimentales más recientes, lo que demuestra el buen desempeño del método.

En los dihalógenos, la inclusión de las correcciones **SD** de orden  $1/c^4$  al **EFG** mejora todo el conjunto de resultados **LRESC**, incluso para los sistemas que contienen astato. Dichas correcciones alcanzan hasta un 14 % de las correcciones **SR** en moléculas con astato, evidenciando su relevancia. Los resultados **LRESC** se acercan aún más a los de 4c-DHF y permiten una descripción adecuada de la tendencia de los efectos relativistas. Las correcciones **SD** demuestran la importancia de los mecanismos relacionados con el hamiltoniano  $\hat{H}^{SO}$  incluso en la descripción de una propiedad eléctrica.

Se analizaron por primera vez de manera separada las contribuciones al **EFG** que provienen de las componentes grande y pequeña de la función de onda de cuatro componentes, hallándose para los sistemas  $\text{BrX}$  y  $\text{AtX}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) que las principales contribuciones provienen de la componente grande y son positivas en todos los casos, mientras que las contribuciones de la componente pequeña son negativas y representan sólo una pequeña parte de las contribuciones de la componente grande. El mecanismo  $\Delta^{SO}$  da lugar a correcciones tanto en la contribuciones que vienen de la componente grande como de la componente pequeña, y en la mayoría de los casos los mecanismos  $\Delta^{SO-L}$  y  $\Delta^{SO-S}$  presentan signos opuestos, dando lugar a correcciones relativistas pequeñas.

En el conjunto de moléculas lineales  $\text{HgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) el rendimiento del formalismo **LRESC** mejora sustancialmente cuando se incluyen los mecanismos de orden  $1/c^4$  que dependen del espín electrónico. Las diferencias con los valores de referencia se reducen hasta alcanzar un 0.9 % o aún menos, incluso para moléculas que contienen tres átomos pesados.

En las moléculas quirales  $\text{CHFCIX}$  y tetraédricas  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$ , incluyendo



las correcciones de orden  $1/c^4$  del formalismo **LRESC** y efectos de correlación a nivel **DFT**, con los valores calculados de **EFG** y los valores tabulados del **NQM** de los núcleos se obtuvieron resultados para la constante de acoplamiento cuadrupolar nuclear  $\nu$  para los átomos de Cl, Br y I, y se los comparó con mediciones experimentales. Para los núcleos de Br y I, los efectos de correlación modifican principalmente la contribución **NR**, mientras que para el núcleo de At los efectos de correlación en las contribuciones **SR** y **SD** se vuelven importantes, especialmente en los términos **SD**, cuyos efectos de correlación se calcularon aquí por primera vez con el formalismo **LRESC**. Las correcciones **SD** y **SR** contribuyen con signos opuestos en el átomo de carbono central para los sistemas estudiados y dependen principalmente del halógeno sustituyente, que es el átomo más pesado en la molécula. Los resultados de  $\nu$  calculados a nivel **LRESC-HF** y **LRESC-DFT** reproducen con precisión las mediciones experimentales para los átomos de Cl, Br y I en las moléculas  $\text{CHFCIX}$ ,  $\text{CH}_2\text{FX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) y  $\text{CHF}_2\text{Br}$ . A nivel **DFT** con los funcionales **LDA** y **PBE0**, las diferencias no superan el 2 %, aunque **PBE0** presenta un mejor desempeño para el núcleo de yodo. Los resultados indican que el formalismo **LRESC** es aplicable a sistemas quirales y tetraédricos que contienen núcleos pesados.

En cuanto a la descripción de cada uno de los elementos del tensor de apantallamiento con el formalismo **LRESC**, uno de los principales desafíos abordados fue la inclusión de la corrección  $\sigma^{SOS}$ , que anteriormente sólo se había calculado en una forma reducida para moléculas con simetría lineal. En la presente tesis se propuso la inclusión del mecanismo a través de dos metodologías, permitiendo describir con precisión los parámetros de anisotropía, habiéndose descubierto que el mecanismo  $\sigma^{SOS}$  es crucial para describir estos parámetros en el amplio conjunto de sistemas moleculares estudiados, y constituye la contribución dominante a la asimetría en los sistemas quirales. La primera propuesta consiste en su estimación mediante un ajuste por cuadrados mínimos de la curva obtenida para  $\nu^{4c}/c$  a partir de cálculos de cuatro componentes, variando artificialmente el valor de la velocidad de la luz. En la segunda propuesta se incluye el mecanismo a través de la consideración directa de  $\nu^{4c}/c$ . Los enfoques se validaron en los haluros de hidrógeno **HBr** y **HI**.

Un análisis más detallado de la diferencia observada entre  $\sigma^{SOS(4c)}$  y  $\sigma^{SOS(fit)}$  en los sistemas estudiados podría esclarecer por qué  $\nu^{4c}/c$  contribuye a la constante de apantallamiento isotrópico, mientras que su corrección de primer orden,  $\sigma^{SOS}$ , no contribuye. Además, de acuerdo con los resultados obtenidos al incluir  $\sigma^{SOS}$  a través de  $\nu^{4c}/c$ , efectos relativistas de algún orden superior podrían ser responsables de las diferencias con respecto a la estimación basada en el ajuste por cuadrados mínimos.

Se encontró fuerte evidencia, por primera vez, de que la caracterización previa de los mecanismos **LRESC** en contribuciones de tipo *core* y *ligand* sigue siendo válida para los parámetros anisotrópicos. La corrección  $\sigma^{SOS}$  pertenece al conjunto de mecanismos de tipo *ligand*.

El formalismo **LRESC** reproduce con precisión los resultados 4c-DHF para los parámetros anisotrópicos en átomos de hasta la quinta fila de la tabla periódica. Además, permite una descripción precisa de los mecanismos electrónicos responsables de los efectos relativistas, entre los cuales la corrección  $\sigma^{SOS}$  desempeña un papel fundamental en la correcta caracterización de estos efectos.

Para evaluar el mecanismo  $\sigma^{SOS}$  en el espacio de autoestados de la ecuación de Schrödinger es necesario realizar las implementaciones pertinentes, ya que el mismo involucra una función de respuesta cuadrática con tres operadores triplete, uno de los cuales representa la interacción espín-Zeeman.

Los efectos de violación de la paridad en el gradiente de campo eléctrico, luego de haber desarrollado las expresiones formales para describirlos en un formalismo relativista de cuatro componentes, fueron considerados a través de la constante de acoplamiento cuádrupolar nuclear. Los cálculos de  $|\nu^{PV}|$  se llevaron a cabo a nivel 4c-DHF en una amplia variedad de sistemas quirales,  $XHFCIY$  ( $X = C, Sn$ ;  $Y = Br, I, At$ ), junto con los sistemas  $NUHXY$  ( $X, Y = F, Cl, Br, I$ ) y  $NUFXY$  ( $X, Y = Cl, Br, I$ ) para obtener el orden de magnitud de dichos efectos y proporcionar información sobre los sistemas moleculares candidatos para la detección de efectos de PV en  $\nu$ . El sistema quiral  $NUHFCI$  presenta valores considerables de  $|\nu_U^{PV}|$ , de sólo dos órdenes de magnitud menor que la precisión experimental actual, siendo así un candidato prometedor para mediciones experimentales de PV, si se superan las limitaciones actuales respecto a su síntesis.

Seleccionando la molécula  $CHFCII$  como sistema modelo se encontró que, para el átomo de yodo, existe una dependencia significativa de  $|\nu_I^{PV}|$  con el conjunto de funciones de base, la prescripción de balance cinético ([RKB](#) o [UKB](#)) y la distribución de carga nuclear (modelo gaussiano o puntual). Para obtener resultados confiables es necesario trabajar con un conjunto de funciones de base que describa con precisión la región nuclear, aplicar la prescripción [UKB](#) y emplear el modelo nuclear Gaussiano. Además, retener en el Hamiltoniano  $\hat{H}_{SI}^{PV}$  sólo el término relacionado con el núcleo bajo estudio conduce a diferencias pequeñas y despreciables respecto de tomar los términos de todos los núcleos de la molécula. Se analizaron las principales contribuciones provenientes de los orbitales moleculares ocupados así como las excitaciones de estados electrónicos ocupados de energía positiva a estados electrónicos virtuales de energía positiva y negativa, encontrando que una descripción correcta de los estados de energía negativa es crucial, lo cual puede realizarse aplicando la prescripción [UKB](#).

En los sistemas  $XHFCIY$  ( $X = C, Sn$ ;  $Y = Br, I, At$ ), la sustitución del centro quiral conduce a cambios de menos de un orden de magnitud en  $|\nu_Y^{PV}|$  del átomo halógeno sustituyente, cuando se reemplaza el centro quiral. Sin embargo, en los sistemas  $NUHXY$  ( $X, Y = F, Cl, Br, I$ ) y  $NUFXY$  ( $X, Y = Cl, Br, I$ ), el valor de  $|\nu_U^{PV}|$  se ve fuertemente afectado por el entorno electrónico del centro quiral, presentando una dispersión de dos órdenes de magnitud. Así, los efectos debido a la configuración electrónica son la causa de estas grandes variaciones en las contribuciones de PV al [EFG](#) para estas moléculas quirales que contienen uranio.

Los desarrollos y resultados de la presente tesis representan una contribución importante en el estudio de los efectos de PV en propiedades moleculares. Una de las posibles direcciones futuras se refiere a la búsqueda de moléculas más prometedoras para mediciones tanto experimentalmente accesibles como con grandes contribuciones de PV al [EFG](#) y  $\nu$ . La inclusión de la correlación electrónica para las moléculas quirales de uranio es conocida por ser crucial para describir el [EFG](#), y también debe ser incluida en futuros estudios de  $\nu^{PV}$ . Debido a la naturaleza altamente local de los efectos de PV en el [EFG](#), se deben llevar a cabo estudios sobre posibles efectos relacionados a modelar los núcleos con densidades de distribución de carga sin simetría esférica.

---

## Publicaciones

- J. J. Aucar, A. F. Maldonado y J. I. Melo. *Relativistic corrections of the electric field gradient in dihalogen molecules XY (X, Y = F, Cl, Br, I, At) within the linear response elimination of the small component formalism*. International Journal of Quantum Chemistry, 121, e26769 (2021), doi:10.1002/qua.26769
- W. Makulski, J. J. Aucar, y G. A. Aucar. *Ammonia: The molecule for establishing  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  absolute shielding scales and a source of information on nuclear magnetic moments*. The Journal of Chemical Physics, 157, 084306 (2022), doi:10.1063/5.0096523
- J. J. Aucar, A. F. Maldonado y Juan I. Melo. *High order relativistic corrections on the electric field gradient within the LRESC formalism*. The Journal of Chemical Physics, 157, 244105 (2022), doi:10.1063/5.0124701
- J. J. Aucar, A. Stropa, G. A. Aucar *A Relationship between the Molecular Parity-Violation Energy and the Electronic Chirality Measure*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 15, 234 (2023), doi:10.1021/acs.jpcclett.3c03038
- J. J. Aucar, J. I. Melo, A. F. Maldonado *Electric Field Gradient in Chiral and Tetrahedral Molecules within High-Order LRESC Formalism*. The Journal of Physical Chemistry A, 128, 5089 (2024), doi:10.1021/acs.jpca.4c00426
- J. J. Aucar and A. F. Maldonado *Parity Violation Effects on the Electric Field Gradient*. Physical Chemistry Chemical Physics, 27, 7594 (2025), doi: 10.1039/d4cp04840g.
- J. J. Aucar, A. F. Maldonado y J. I. Melo *The Role of Relativistic Effects in Anisotropy for NMR Shielding Tensors: A Study Using the LRESC Model*. The Journal of Chemical Physics. *Manuscrito en proceso de evaluación por pares* (Enviado en Feb. 2025).

---

## Desarrollo de código

- Código *DALTON*. Miembro del grupo de desarrolladores del código DALTON (<https://www.daltonprogram.org>), desde septiembre de 2021.
- Código *libcint*. Colaborador del código libcint (<https://github.com/sunqm/libcint>), desde julio de 2023.
- Código *pyECM*. Principal desarrollador del código (<https://zenodo.org/doi/10.5281/zenodo.10149806>), desde febrero de 2024.
- Código *DIRAC*. Miembro del grupo de desarrolladores del código DIRAC (<https://diracprogram.org>), desde marzo de 2025.

Copyright © 2025 by Juan José Aucar.

*“Los derechos de autor de esta tesis son de su autor. La cita taxativa de su contenido ha de realizarse con consentimiento del autor, y la información derivada a partir de la misma debe ser reconocida.”*



## Relación de Dirac

La relación de Dirac permite expresar que para dos operadores vectoriales arbitrarios  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}}) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} I_2 + i \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) \quad (\text{A.1})$$

Además, para un operador escalar  $\hat{O}$  cualquiera

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}}) \hat{O} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}} \hat{O} \hat{\mathbf{B}} I_2 + i \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\hat{\mathbf{A}} \hat{O} \times \hat{\mathbf{B}}) \quad (\text{A.2})$$

y en particular, si  $\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{p}}$  entonces

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \hat{O} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{p}} \hat{O} \hat{\mathbf{p}} I_2 + i \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \hat{O} \times \hat{\mathbf{p}}) \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} &= \left[ (\hat{\mathbf{p}} \hat{O}) \hat{\mathbf{p}} + \hat{O} \hat{\mathbf{p}}^2 \right] I_2 + i \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \hat{O} \times \hat{\mathbf{p}}) \\ &\equiv \left[ (\mathbf{p} O) \mathbf{p} + O \mathbf{p}^2 \right] I_2 + i \boldsymbol{\sigma} \cdot (-i \hbar \nabla O \times \mathbf{p}) \\ &= \left[ (\mathbf{p} O) \mathbf{p} + O \mathbf{p}^2 \right] I_2 + \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla O \times \mathbf{p} \\ &= \left[ -i \hbar (\nabla O) \mathbf{p} + O \mathbf{p}^2 \right] I_2 + \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla O) \times \mathbf{p} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Para el caso en que  $\hat{O} = \hat{V} - E \hat{\mathbb{I}}$ ,

$$\begin{aligned} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) (\hat{V} - E \hat{\mathbb{I}}) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) &\equiv \left[ (\mathbf{p} V) \mathbf{p} + (V - E) \mathbf{p}^2 \right] I_2 + \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V) \times \mathbf{p} \\ &= \left[ -i \hbar (\nabla V) \mathbf{p} + (V - E) \mathbf{p}^2 \right] I_2 + \hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V) \times \mathbf{p} \\ &= (V - E) \mathbf{p}^2 I_2 + \hbar [\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V) \times \mathbf{p} - i (\nabla V) \mathbf{p} I_2] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

La aplicación de la relación de Dirac permite desarrollar la Ecuación de Pauli (3.22) a orden  $1/c^2$ ,

$$\begin{aligned} &\left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \left( \hat{V} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} (\hat{V} - E \hat{\mathbb{I}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} \right) \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) = E \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \\ &\left\{ \left[ \hat{V} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} (\hat{V} - E \hat{\mathbb{I}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} \right] - \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{V}}{8m^2c^2} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{16m^3c^2} \right] \right\} \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) = E \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right) \\ &\left[ \hat{V} - \frac{\hat{V} \hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{16m^3c^2} + \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} (\hat{V} - E \hat{\mathbb{I}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{V}}{8m^2c^2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{16m^3c^2} \right] = E \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right) \\ &\left[ \hat{V} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{1}{8m^2c^2} (\hat{V} \hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{V}) - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} (\hat{V} - E \hat{\mathbb{I}}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} \right] = E \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right) \\ &\left[ \hat{V} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{V} \hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{V}}{8m^2c^2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hat{V} \hat{\mathbf{p}}^2 - E \hat{\mathbf{p}}^2 + \hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \nabla \hat{V} \times \hat{\mathbf{p}} - i \hbar (\nabla \hat{V}) \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} \right] = E \left( \hat{\mathbb{I}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right) \\ &\left[ \hat{V} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{V} \hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{V}}{8m^2c^2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hat{V} \hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} + \frac{\hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \nabla \hat{V} \times \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} - \frac{i \hbar (\nabla \hat{V}) \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} \right] = E \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

## Mecanismos de segundo orden en la descripción del EFG

En el presente apéndice, se desarrolla la contribución al EFG  $\langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(C)}$  de la Ec. (3.43) obtenida según el formalismo LRESC.

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{\phi}_i | q_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(C)} &= \sum_i^{occ} \langle \tilde{\phi}_i | \hat{N}^{(2)} \hat{q}_{zz} \hat{N}^{(2)} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \hat{q}_{zz} \hat{\sigma} \cdot \hat{p}, \hat{N}^{(2)} \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{4m^2 c^2} \\
 &+ \sum_i^{occ} \langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{q}_{zz}, \hat{N}^{(4)} \} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \{ \hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3 c^4} \\
 &\stackrel{(3.21)}{=} \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \hat{p}^2 \hat{q}_{zz} \hat{p}^2 | \tilde{\phi}_i \rangle}{64m^4 c^4} - \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \hat{q}_{zz} \hat{\sigma} \cdot \hat{p}, p^2 \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{32m^4 c^4} \\
 &+ \left[ - \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{q}_{zz}, \hat{\sigma} \cdot \hat{p} (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3 c^4} + \sum_i^{occ} \frac{3 \langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{q}_{zz}, p^4 \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{128m^4 c^4} \right] \\
 &+ \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \{ \hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \} \hat{\sigma} \cdot \hat{p} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3 c^4} \\
 &\stackrel{(A.3)}{=} \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | p^2 \hat{q}_{zz} p^2 | \tilde{\phi}_i \rangle}{64m^4 c^4} - \left[ \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{p} \hat{q}_{zz} \hat{p}, p^2 \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{32m^4 c^4} + \sum_i^{occ} \frac{\hbar \langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{\sigma} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{p}, p^2 \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{32m^4 c^4} \right] \\
 &- \left[ \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{q}_{zz}, \hat{p} (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \hat{p} \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3 c^4} + \sum_i^{occ} \frac{\hbar \langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{q}_{zz}, \hat{\sigma} \cdot (\nabla V) \times \hat{p} \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3 c^4} \right] \\
 &+ \sum_i^{occ} \frac{3 \langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{q}_{zz}, p^4 \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{128m^4 c^4} + \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \hat{p} \{ \hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \} \hat{p} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3 c^4} \\
 &+ \sum_i^{occ} \frac{\hbar \langle \tilde{\phi}_i | \hat{\sigma} \cdot \nabla \left( \{ \hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \} \right) \times \hat{p} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3 c^4} \\
 &\stackrel{*}{=} - \sum_i^{occ} \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \hat{p}^2 - i \hbar (\nabla V) \hat{p} \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3 c^4} + \sum_i^{occ} \frac{3 \langle \tilde{\phi}_i | \{ \hat{q}_{zz}, \hat{p}^4 \} | \tilde{\phi}_i \rangle}{128m^4 c^4}
 \end{aligned}$$

\*  $\langle \tilde{\phi}_i | [\hat{q}_{zz}, \hat{V}] | \tilde{\phi}_i \rangle = 0$ .

$$\begin{aligned}
 & + \sum_i \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}}^2 | \tilde{\phi}_i \rangle}{64m^4c^4} \\
 & + \sum_i \frac{2 \langle \tilde{\phi}_i | [-i\hbar(\nabla \hat{q}_{zz})V \hat{\mathbf{p}} - i\hbar \hat{q}_{zz}(\nabla V) \hat{\mathbf{p}} + i\hbar E_i(\nabla \hat{q}_{zz}) \hat{\mathbf{p}} + \hat{q}_{zz}V \hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{q}_{zz}E_i \hat{\mathbf{p}}^2] | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3c^4} \\
 & - \sum_i \frac{\langle \tilde{\phi}_i | \{-i\hbar(\nabla \hat{q}_{zz}) \hat{\mathbf{p}} + \hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{\mathbf{p}}^2\} | \tilde{\phi}_i \rangle}{32m^4c^4} - \sum_i \frac{\hbar \langle \tilde{\phi}_i | \{\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \hat{q}_{zz}) \times \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2\} | \tilde{\phi}_i \rangle}{32m^4c^4} \\
 & + \sum_i \frac{\hbar \langle \tilde{\phi}_i | \{\hat{q}_{zz}, \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V) \times \hat{\mathbf{p}}\} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3c^4} + \sum_i \frac{\hbar \langle \tilde{\phi}_i | \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \left( \hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \right) \times \hat{\mathbf{p}} | \tilde{\phi}_i \rangle}{8m^3c^4} \\
 \stackrel{(2.75)}{=} & - \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \{\hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \hat{\mathbf{p}}^2\} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{8m^3c^4} + \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{q}_{zz}(\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \hat{\mathbf{p}}^2 | \Psi_0^{Sch} \rangle}{4m^3c^4} \\
 & + \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | i\hbar \{\hat{q}_{zz}, (\nabla V)\} \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{8m^3c^4} + \sum_i \frac{3 \langle \tilde{\phi}_i | \{\hat{q}_{zz}, \hat{\mathbf{p}}^4\} | \tilde{\phi}_i \rangle}{128m^4c^4} + \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}}^2 | \Psi_0^{Sch} \rangle}{64m^4c^4} \\
 & - \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \{\hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}}^2, \hat{\mathbf{p}}^2\} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{32m^4c^4} + \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | i\hbar [-(\nabla \hat{q}_{zz})V - \hat{q}_{zz}(\nabla V) + E_i(\nabla \hat{q}_{zz})] \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{4m^3c^4} \\
 & - \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \{-i\hbar(\nabla \hat{q}_{zz}) \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2\} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{32m^4c^4} \\
 = & \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i [\hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \hat{\mathbf{p}}^2] | \Psi_0^{Sch} \rangle}{8m^3c^4} + \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | i\hbar \sum_i \{\hat{q}_{zz}, (\nabla \hat{V}) \hat{\mathbf{p}}\} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{8m^3c^4} \\
 & - \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}}^4 | \Psi_0^{Sch} \rangle}{128m^4c^4} + \frac{3 \langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \hat{\mathbf{p}}^4 \hat{q}_{zz} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{128m^4c^4} - \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{q}_{zz} \hat{\mathbf{p}}^2 | \Psi_0^{Sch} \rangle}{64m^4c^4} \\
 & - \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i \{-i\hbar(\nabla \hat{q}_{zz}) \cdot \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}^2\} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{32m^4c^4} \\
 & + \frac{\langle \Psi_0^{Sch} | \sum_i i\hbar [-(\nabla \hat{q}_{zz}) \hat{V} - \hat{q}_{zz}(\nabla \hat{V}) + E_i(\nabla \hat{q}_{zz})] \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle}{4m^3c^4} \tag{B.1}
 \end{aligned}$$

A fin de obtener una expresión para  $\langle \tilde{\phi}_i | \hat{q}_{zz} | \tilde{\phi}_i \rangle^{(C)}$  que no dependa explícitamente de la energía, es necesario desarrollar el término que contiene al conmutador  $\sum_i [\hat{q}_{zz}, (\hat{V} - E_i \hat{\mathbb{I}}) \hat{\mathbf{p}}^2]$ , así como el último término de la Ec. (B.1). Para ello, habrá de considerarse que a partir de (3.25)

$$(\hat{V} - E) |\tilde{\phi}_i\rangle = - \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{D}_1 \right) |\tilde{\phi}_i\rangle \tag{B.2}$$

lo cual puede aplicarse considerando la expresión (3.27) y que se conservan sólo los términos a orden  $1/c^4$ . Será necesario emplear además la relación

$$\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{O} = 2(\hat{\mathbf{p}} \hat{O}) \hat{\mathbf{p}} + (\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{O}) + \hat{O} \hat{\mathbf{p}}^2 \equiv -\hbar^2 [2(\nabla O) \nabla + (\nabla^2 O) + O \nabla^2] \tag{B.3}$$

y considerar que en el espacio de Schrödinger  $[\hat{q}_{zz}, \hat{V}] = 0$ ,  $[(\hat{\mathbf{p}}V), q_{zz}] = 0$  y  $[(\hat{\mathbf{p}}V), (\hat{\mathbf{p}}q_{zz})] = 0$ .



## Correcciones diamagnéticas del apantallamiento

Para generalizar los mecanismos diamagnéticos del formalismo [LRESC](#) en la descripción de todos los elementos del tensor de apantallamiento magnético nuclear, se emplean las expresiones presentadas en el presente apéndice.

- Al trabajar con valores medios, supondremos que la función de onda es el estado fundamental de Schrödinger y que su representación en el espacio de coordenadas es una función real,

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_0^{Sch} \rangle = \Psi_0^{Sch}(\mathbf{r}) \quad ; \quad \Psi_0^{Sch}(\mathbf{r}) \in \mathbf{R} \quad (\text{C.1})$$

- Delta de Dirac

$$\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{r}_O}{r_O^3} \right) = 4\pi\delta(\mathbf{r}_O) \quad (\text{C.2})$$

- Conmutador entre la posición electrónica y el momento lineal

$$[\hat{r}_{O,s}, \hat{p}_i] = i\delta_{si} = \hat{r}_{O,s}\hat{p}_i - \hat{p}_i\hat{r}_{O,s} \quad (\text{C.3})$$

- Campo magnético nuclear

$$\mathbf{B}_N = \left( \frac{8\pi}{3}\delta(\mathbf{r}_N)\boldsymbol{\mu}_N + \frac{3(\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r}_N)\mathbf{r}_N - r_N^2\boldsymbol{\mu}_N}{r_N^5} \right) \quad (\text{C.4})$$

- Valor medio de cualquier operador

$$\langle \Psi_0^{Sch} | \hat{A} | \Psi_0^{Sch} \rangle = 1/2 \left[ \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{A} | \Psi_0^{Sch} \rangle + \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{A}^\dagger | \Psi_0^{Sch} \rangle^* \right] \quad (\text{C.5})$$

- Valor medio

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0^{Sch} | i \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle &\stackrel{(\text{C.5})}{=} \frac{i}{2} \left[ \langle \Psi_0^{Sch} | \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle + \langle \Psi_0^{Sch} | \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right)^\dagger | \Psi_0^{Sch} \rangle^* \right] \\ &\stackrel{(\text{C.2})}{=} \frac{i}{2} \left[ \langle \Psi_0^{Sch} | \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_0^{Sch} \rangle + i \langle \Psi_0^{Sch} | \left( 4\pi\delta(\hat{\mathbf{r}}) + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} \cdot \nabla \right) | \Psi_0^{Sch} \rangle^* \right] \\ &\stackrel{(\text{C.1})}{=} -2\pi\delta(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

- Valor medio

$$\langle \Psi_0^{Sch} | i \hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^3} | \Psi_0^{Sch} \rangle \stackrel{(C.6)}{=} 2\pi \langle \Psi_0^{Sch} | \delta(\mathbf{r}) | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad (C.7)$$

- Valor medio

$$i \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{p}_i \hat{f}(\mathbf{r}) | \Psi_0^{Sch} \rangle \stackrel{(C.1)}{=} -i \langle \Psi_0^{Sch} | \hat{f}(\mathbf{r}) \hat{p}_i | \Psi_0^{Sch} \rangle \quad ; \quad \Psi_0^{Sch}(\mathbf{r}) \in \mathbf{R} \quad (C.8)$$

- Relaciones e identidades

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \stackrel{(A.1)}{=} \hat{\mathbf{p}}^2 \quad (C.9)$$

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \stackrel{(A.1)}{=} \hat{\mathbf{A}}^2 \quad (C.10)$$

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \stackrel{(A.1)}{=} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}) + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + i \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) - i \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (C.11)$$

$$\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}} = (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) - \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (C.12)$$

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} = (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}) + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (C.13)$$

$$(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}) = 0 \quad (C.14)$$

$$(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) = -i(\hat{\nabla} \times \hat{\mathbf{A}}) = -i\hat{\mathbf{B}}_{\text{ext}} - i\hat{\mathbf{B}}_N \quad (C.15)$$

$$[\hat{A}_{B,i}, \hat{p}_i] = 0 \quad , \quad i = x, y, z \quad (C.16)$$

$$[\hat{A}_{N,i}, \hat{p}_i] = 0 \quad , \quad i = x, y, z \quad (C.17)$$

$$[\hat{A}_{N,i}, \hat{A}_{B,j}] = 0 \quad (C.18)$$

$$(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}) = -i\hat{\mathbf{B}} - i\hat{\mathbf{B}}_N \quad (C.19)$$

$$\hat{r}_{N,k} \hat{p}_j = \hat{p}_j \hat{r}_{N,k} - (\hat{p}_j \hat{r}_{N,k}) \quad (C.20)$$

$$(\hat{p}_j \hat{r}_{N,i}) = -i\delta_{ij} \quad (C.21)$$

$$(\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_N) = -3i \quad (C.22)$$

---

## Bibliografía

- [1] F. Neese, A. Wolf, T. Fleig, M. Reiher y B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 204107.
- [2] M. Pernpointner y L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10389.
- [3] G. Martínez-Pinedo, P. Schwerdtfeger, E. Caurier, K. Langanke, W. Nazarewicz y T. Söhnel, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 062701.
- [4] A. Bernstein, *Eur. Phys. J. A*, 2003, **17**, 349.
- [5] M. A. Caprio, P. J. Fasano, P. Maris y A. E. McCoy, *Phys. Rev. C*, 2021, **104**, 034319.
- [6] P. Lazzeretti, *Adv. Chem. Phys.*, 1989, **75**, 507.
- [7] S. P. Sauer, *Molecular electromagnetism: a computational chemistry approach*, OUP Oxford, 2011.
- [8] I. B. Khriplovich, *Parity nonconservation in atomic phenomena*, Philadelphia, PA (United States); Gordon and Breach Science Publishers, 1991.
- [9] J. Ginges y V. V. Flambaum, *Phys. Rep.*, 2004, **397**, 63.
- [10] L. C. Bradley y N. S. Wall, *Nuovo Cim.*, 1962, **25**, 48.
- [11] R. A. Carhart, *Phys. Rev.*, 1963, **132**, 2337.
- [12] L. N. Labzovskii, *Sov. phys. JETP*, 1977, **46**, 853.
- [13] M. A. Bouchiat y C. Bouchiat, *J. Phys. France*, 1974, **35**, 899.
- [14] J. K. Laerdahl y P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A*, 1999, **60**, 4439.
- [15] D. DeMille, S. B. Cahn, D. Murphree, D. A. Rahmlow y M. G. Kozlov, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 023003.
- [16] E. Altıntaş, J. Ammon, S. B. Cahn y D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.*, 2018, **120**, 142501.
- [17] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. J. Bordé y C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 1554.

- 
- [18] M. R. Fiechter, P. A. Haase, N. Saleh, P. Soulard, B. Tremblay, R. W. Havenith, R. G. Timmermans, P. Schwerdtfeger, J. Crassous, B. Darquié *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**, 10011.
- [19] T. A. Isaev, S. Hoekstra y R. Berger, *Phys. Rev. A*, 2010, **82**, 052521.
- [20] R. Berger y J. Stohner, *WIREs Comput Mol Sci.*, 2019, **9**, e1396.
- [21] L. D. Barron, *Isr. J. Chem.*, 2021, **61**, 517.
- [22] M. Quack, G. Seyfang y G. Wichmann, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 10598.
- [23] H. Zabrodsky y D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 462.
- [24] H. Wang, D. Avnir y I. Tuvi-Arad, *Biochem.*, 2018, **57**, 6395.
- [25] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **297**, 15.
- [26] J. J. Aucar, A. Stroppa y G. A. Aucar, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2023, **15**, 234.
- [27] G. F. Newell, *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 711.
- [28] J. P. Desclaux y N. Bessis, *Phys. Rev. A*, 1970, **2**, 1623.
- [29] M. Pernpointner, *Accurate determination of electric field gradients for heavy atoms and molecules*, Elsevier, 2004, vol. 14, p. 289.
- [30] J. Autschbach, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 150902.
- [31] E. Ghasemikhah, S. J. Asadabadi, I. Ahmad y M. Yazdani-Kacoei, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 37592.
- [32] L. Errico, K. Lejaeghere, J. Runco, S. N. Mishra, M. Rentería y S. Cottenier, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 23111.
- [33] M. Shafiq, M. Yazdani-Kachoei, S. Jalali-Asadabadi y I. Ahmad, *Intermetallics*, 2017, **91**, 95.
- [34] K. R. Szymański, *Eur. Phys. J. B*, 2018, **91**, 292.
- [35] M. Ilias, V. Kello y M. Urban, *Acta Phys. Slov.*, 2010, **60**, 259.
- [36] T. Helgaker, S. Coriani, P. Jorgensen, K. Kristensen, J. Olsen y K. Ruud, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 543.
- [37] J. Autschbach, *Philos. Trans. R. Soc. A*, 2014, **372**, 20120489.
- [38] I. L. Rusakova, *Magnetochemistry*, 2022, **8**, 50.
- [39] I. L. Rusakova y Y. Y. Rusakov, *Magnetochemistry*, 2023, **9**, 24.
- [40] I. Morishima, K. Endo y T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 3356.
- [41] V. G. Malkin, O. L. Malkina y D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **261**, 335.
- [42] M. Kaupp, O. L. Malkin y V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **265**, 55.
- [43] J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, H. Ågren y J. Jokisaari, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1212.
-

- 
- [44] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue y J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 9677.
- [45] I. Malkin, O. L. Malkina y V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **361**, 231.
- [46] J. N. Van Stralen y L. Visscher, *Mol. Phys.*, 2003, **101**, 2115.
- [47] R. Mastalerz, G. Barone, R. Lindh y M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 074105.
- [48] L. Cheng y J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 084114.
- [49] V. Arcisauskaite, S. Knecht, S. P. A. Sauer y L. Hemmingsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 2651.
- [50] M. Filatov, W. Zou y D. Cremer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 054113.
- [51] P. Manninen, P. Lantto, J. Vaara y K. Ruud, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 2623.
- [52] S. Stopkowicz y J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 164119.
- [53] S. Stopkowicz y J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 204106.
- [54] P. Pyykkö y M. Seth, *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **96**, 92.
- [55] E. van Lenthe y E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 8279.
- [56] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azua, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. H. Romero, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 471.
- [57] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azua, C. G. Giribet, G. A. Aucar y P. F. Provasi, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 6798.
- [58] G. A. Aucar, J. I. Melo, I. A. Aucar y A. F. Maldonado, *Int. J. Quantum Chem.*, 2018, **118**, e25487.
- [59] J. I. Melo y A. F. Maldonado, *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, **119**, e25935.
- [60] J. J. Aucar, A. F. Maldonado y J. I. Melo, *Int. J. Quantum Chem.*, 2021, **121**, e26769.
- [61] J. J. Aucar, A. F. Maldonado y J. I. Melo, *J. Chem. Phys.*, 2022, **157**, 244105.
- [62] J. J. Aucar, J. I. Melo y A. F. Maldonado, *J. Phys. Chem. A*, 2024, **128**, 5089.
- [63] K. Gaul y R. Berger, *Mol. Phys.*, 2020, **118**, e1797199.
- [64] G. W. Robinson y C. D. Cornwell, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1436.
- [65] P. B. Changala, B. Spaun, D. Patterson, J. M. Doyle y J. Ye, *Appl. Phys. B*, 2016, **122**, 292.
- [66] C. Puzzarini, G. Cazzoli, A. Baldacci, A. Baldan, C. Michauk y J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 164302.
- [67] C. Puzzarini, G. Cazzoli, J. C. López, J. L. Alonso, A. Baldacci, A. Baldan, S. Stopkowicz, L. Cheng y J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 174312.
- [68] G. Cazzoli, L. Cludi, C. Puzzarini, P. Stoppa, A. P. Charmet, N. Tasinato, A. Baldacci, A. Baldan, S. Giorgianni, R. W. Larsen *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 453.
-

- 
- [69] H. Haas y D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 3339.
- [70] R. L. Mössbauer, *Z. Phys.*, 1958, **151**, 124.
- [71] P. Pyykkö, *Mol. Phys.*, 2018, **116**, 1328.
- [72] L. Cheng y J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 244112.
- [73] U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykko, T. Venkatachalam y E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5982.
- [74] A. F. Maldonado y G. A. Aucar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 5615.
- [75] J. Vícha, S. Komorovsky, M. Repisky, R. Marek y M. Straka, *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, **14**, 3025.
- [76] J. Vícha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp y R. Marek, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 7065.
- [77] P. Manninen, K. Ruud, P. Lantto y J. Vaara, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 114107.
- [78] H. Fukui, T. Baba y H. Inomata, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 3175.
- [79] D. G. Zaccari, M. C. Ruiz de Azua, J. I. Melo y C. G. Giribet, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 054103.
- [80] P. Lantto y J. Vaara, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 084312.
- [81] M. Hanni, P. Lantto, M. Iliaš, H. J. A. Jensen y J. Vaara, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 164313.
- [82] M. Straka, P. Lantto, M. Räsänen y J. Vaara, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 234314.
- [83] M. C. Ruiz De Azúa, C. G. Giribet y J. I. Melo, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 034123.
- [84] P. Lantto, S. Standara, S. Riedel, J. Vaara y M. Straka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 10944.
- [85] R. Hegstrom, D. Rein y P. Sandars, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 2329.
- [86] F. Faglioni y P. Lazzeretti, *Phys. Rev. E*, 2001, **65**, 011904.
- [87] R. Bast, A. Koers, A. S. P. Gomes, M. Iliaš, L. Visscher, P. Schwerdtfeger y T. Saue, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 864.
- [88] R. Bast, P. Schwerdtfeger y T. Saue, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 064504.
- [89] V. Weijs, R. Bast, P. Manninen, T. Saue y J. Vaara, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 074107.
- [90] I. A. Aucar, M. T. Colombo Jofré y G. A. Aucar, *J. Chem. Phys.*, 2023, **158**, 094306.
- [91] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloë, *Quantum mechanics, volume 3: fermions, bosons, photons, correlations, and entanglement*, John Wiley & Sons, 2019.
- [92] F. Schwabl, *Quantum mechanics*, Springer Science & Business Media, 2007.
-

- [93] K. G. Dyall y K. Fægri Jr, *Introduction to relativistic quantum chemistry*, Oxford University Press, 2007.
- [94] M. Reiher y A. Wolf, *Relativistic quantum chemistry: the fundamental theory of molecular science*, John Wiley & Sons, 2014.
- [95] A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- [96] J. D. Talman, *Physical review letters*, 1986, **57**, 1091.
- [97] L. Visscher, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 759.
- [98] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, American Association of Physics Teachers, 3rd edn, 1999.
- [99] A. Faucher y R. E. Wasylishen, *Obtaining Gas Phase NMR Parameters from Molecular Beam and High-resolution Microwave Spectroscopy*, The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 52–94.
- [100] J. Autschbach, S. Zheng y R. W. Schurko, *Concept. Magn. Reson. A*, 2010, **36**, 84.
- [101] G. Cazzoli, C. Puzzarini, S. Stopkowicz y J. Gauss, *Mol. Phys.*, 2008, **106**, 1181.
- [102] M. Pernpointner, P. Schwerdtfeger y B. A. Hess, *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, **76**, 371.
- [103] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. A. Jensen y J. Oddershede, *J. Comput. Chem.*, **20**, 1262.
- [104] I. A. Aucar, *PhD thesis*, Universidad Nacional del Nordeste. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, 2015.
- [105] P. Lazzeretti, M. Malagoli y R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **220**, 299.
- [106] F. London, *J. phys. radium*, 1937, **8**, 397.
- [107] K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jørgensen y H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 3847.
- [108] K. Ruud, T. Helgaker, R. Kobayashi, P. Jørgensen, K. L. Bak y H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 8178.
- [109] P. Lantto, R. H. Romero, S. S. Gómez, G. A. Aucar y J. Vaara, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 184113.
- [110] P. Pyykkö, A. Görling y N. Rösch, *Mol. Phys.*, 1987, **61**, 195.
- [111] T. Helgaker, P. Jørgensen y J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, John Wiley & Sons, 2014.
- [112] N. Zettili, *Quantum mechanics: concepts and applications*, John Wiley & Sons, 2009.
- [113] H. Hettema, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen y J. Olsen, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 1174.

- [114] H. Koch, P. Jørgensen *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 3333.
- [115] O. Vahtras, H. Ågren, P. Jørgensen, H. J. A. Jensen, T. Helgaker y J. Olsen, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 9178.
- [116] S. Kirpekar, H. J. A. Jensen y J. Oddershede, *Theor. Chim. Acta*, 1997, **95**, 35.
- [117] R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics*, Chapman and Hall London, 1973.
- [118] G. A. Aucar y J. Oddershede, *Int. J. Quantum Chem.*, 1993, **47**, 425.
- [119] Y. Ishikawa, T. Nakajima, M. Hada y H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **283**, 119.
- [120] G. A. Aucar, T. Saue, L. Visscher y H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6208.
- [121] J. I. Melo, M. C. R. de Azua, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. H. Romero, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 471.
- [122] J. D. Bjorken y S. D. Drell, *Relativistic Quantum Mechanics*, McGraw–Hill, 1964.
- [123] I. A. Aucar, S. S. Gomez, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 194103.
- [124] R. T. Birge y J. Weinberg, *Reviews of Modern Physics*, 1947, **19**, 298.
- [125] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 2118.
- [126] H. White, *Int. Econ. Rev.*, 1980, **21**, 149.
- [127] W. Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 35.
- [128] P. Chaix y D. Iracane, *J. Phys. B*, 1989, **22**, 3791.
- [129] H. A. Bethe y E. E. Salpeter, *Quantum mechanics of one-and two-electron atoms*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [130] J. I. Melo, *PhD thesis*, Universidad de Buenos Aires, Argentina, 2006.
- [131] I. A. Aucar, S. S. Gomez, C. G. Giribet y G. A. Aucar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 23572.
- [132] I. A. Aucar, S. S. Gomez, C. G. Giribet y G. A. Aucar, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 5188.
- [133] V. Weijo, P. Manninen y J. Vaara, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 054501.
- [134] I. A. Aucar y A. Borschevsky, *J. Chem. Phys.*, 2021, **155**, 134307.
- [135] I. A. Aucar, Y. Chamorro y A. Borschevsky, *Phys. Rev. A*, 2022, **106**, 062802.
- [136] V. Fedorov, A. Rodionov, I. Band y M. Trzhaskovskaya, *J. Phys. B*, 1995, **28**, 1963.
- [137] V. Kellö y A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 522.
- [138] A. C. Hennum, W. Klopper y T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 7356.
- [139] A. Volkov, H. F. King, P. Coppens y L. J. Farrugia, *Acta Crystallogr. A*, 2006, **62**, 400.



- 
- [140] J. Weatherly, P. Macchi y A. Volkov, *Acta Crystallogr. A*, 2021, **77**, 399.
- [141] M. Kulik y P. M. Dominiak, *Comput. Struct. Biotechnol. J.*, 2022, **20**, 6237.
- [142] K. Gaul, S. Marquardt, T. Isaev y R. Berger, *Phys. Rev. A*, 2019, **99**, 032509.
- [143] S. Larsson y P. Pyykkö, *J. Chem. Phys.*, 1986, **101**, 355.
- [144] W. De Jong, L. Visscher y W. Nieuwpoort, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, 1998, **458**, 41.
- [145] P. Belanzoni, E. Jan Baerends y E. Van Lenthe, *Mol. Phys.*, 2005, **103**, 775.
- [146] P. Tecmer, F. Schindler, A. Leszczyk y K. Boguslawski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 10845.
- [147] J. V. Pototschnig, A. Papadopoulos, D. I. Lyakh, M. Repisky, L. Halbert, A. Severo Pereira Gomes, H. J. A. Jensen y L. Visscher, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 5509.
- [148] J. A. Monard, P. G. Huray y J. O. Thomson, *Phys. Rev. B*, 1974, **9**, 2838.
- [149] M. Wormit, M. Olejniczak, A.-L. Deppenmeier, A. Borschevsky, T. Saue y P. Schwerdtfeger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 17043.
- [150] V. V. Flambaum y I. B. Khriplovich, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1980, **79**, 1656.
- [151] S. Blundell, J. Sapirstein y W. Johnson, *Phys. Rev. D*, 1992, **45**, 1602.
- [152] K. R. G. Hendrickson, *PhD thesis*, University of Washington, 1999.
- [153] E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell y B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.*, 2021, **93**, 025010.
- [154] P. D. Group, R. L. Workman, V. D. Burkert, V. Crede, E. Klempt, U. Thoma, L. Tiator, K. Agashe, G. Aielli, B. C. Allanach *et al.*, *Prog. theor. exp. phys.*, 2022, **2022**, 083C01.
- [155] V. Flambaum, I. Khriplovich y O. Sushkov, *Phys. Lett. B*, 1984, **146**, 367–369.
- [156] G. A. Aucar, R. H. Romero y A. F. Maldonado, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2010, **29**, 1.
- [157] G. A. Aucar, A. F. Maldonado, M. D. A. Montero y T. Santa Cruz, *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, **119**, e25722.
- [158] G. A. Aucar y A. F. Maldonado, *Comprehensive Computational Chemistry*, Elsevier, Oxford, First Edition edn, 2024, p. 175.
- [159] J. J. Aucar y A. F. Maldonado, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2025, **27**, 7594.
- [160] A. Weiss, L. Guibé, W. Zeil y E. A. C. L. (auth.), *Nuclear Quadrupole Resonance*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1st edn, 1972.
- [161] C. J. Jameson y J. Joan, in *The Parameters of NMR Spectroscopy*, ed. J. Mason, Springer US, Boston, MA, 1987, pp. 3–50.
- [162] A. Bauder, A. Beil, D. Luckhaus, F. Müller y M. Quack, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 7558.
- [163] S. G. Batten, A. G. Ward y A. Legon, *J. Mol. Struct.*, 2006, **780**, 300.
-

- [164] T. Nguyen, W. Stahl, H. V. L. Nguyen y I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.*, 2020, **372**, 111351.
- [165] B. Hartwig, *PhD thesis*, Georg August University of Gottingen, Germany, 2022.
- [166] T. Saue, R. Bast, A. S. P. Gomes, H. J. A. Jensen, L. Visscher, I. A. Aucar, R. Di Remigio, K. G. Dyall, E. Eliav, E. Fasshauer *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2020, **152**, 204104.
- [167] L. N. M. Vosko, S. H.; Wilk, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200.
- [168] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski y M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623.
- [169] M. Ernzerhof y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 5029.
- [170] L. Visscher, *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **98**, 68.
- [171] K. Aidas, C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle *et al.*, *Comput. Mol. Sci.*, 2014, **4**, 269.
- [172] Q. Sun, T. C. Berkelbach, N. S. Blunt, G. H. Booth, S. Guo, Z. Li, J. Liu, J. D. McClain, E. R. Sayfutyarova, S. Sharma, S. Wouters y G. K.-L. Chan, *Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, e1340.
- [173] Q. Sun, *J. Comput. Chem.*, 2015, **36**, 1664.
- [174] K. G Dyall. (2023). Dyall dz, tz, and qz basis sets for relativistic electronic structure calculations [Data set]. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7574629>.
- [175] W. M. Haynes, D. R. Lide y T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC press, 97th edn, 2016.
- [176] J. Liu y L. Cheng, *J. Chem. Phys.*, 2018, **148**, 144108.
- [177] P. Fowler, S. Peebles, A. Legon y A. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **257**, 249.
- [178] H. Haas y H. M. Petrilli, *Phys. Rev. B.*, 2000, **61**, 13588.
- [179] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin y P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 118.
- [180] H. S. Müller y M. C. Gerry, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 577.
- [181] J. B. Davey, A. C. Legon y E. R. Waclawik, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **306**, 133.
- [182] E. Tiemann y T. Möller, *Z. Naturforsch.*, 1975, **30a**, 986.
- [183] A. Yokozeiki y J. S. Muenter, *J. Chem. Phys.*, 1979, **72**, 3796.
- [184] B. Fabricant y J. S. Muenter, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 5274.
- [185] O. K. Poleshchuk y A. C. Legon, *Zeitschrift für Naturforschung*, 2002, **57**, 537.
- [186] H. I. Bloemink, A. C. Legon y J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**, 781.
- [187] N. Bettin, H. Knöckel y E. Tiemman, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **80**, 386.

- [188] R. K. Chaudhuri, S. Chattopadhyay y U. S. Mahapatra, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 12616.
- [189] S. Stopkowicz, L. Cheng, M. E. Harding, C. Puzzarini y J. G. and, *Mol. Phys.*, 2013, **111**, 1382.
- [190] F. Hobi, R. Berger y J. Stohner, *Mol. Phys.*, 2013, **111**, 2345.
- [191] M. Seth, M. Pernpointner, G. A. Bowmaker y P. Schwerdtfeger, *Mol. Phys.*, 1999, **96**, 1767.
- [192] C. Puzzarini, G. Cazzoli, J. C. López, J. L. Alonso, A. Baldacci, A. Baldan, S. Stopkowicz, L. Cheng y J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 024310.
- [193] J. G. Cubiss, A. E. Barzakh, M. D. Seliverstov, A. N. Andreyev, B. Andel, S. Antalic, P. Ascher, D. Atanasov, D. Beck, J. Bieroń *et al.*, *Physical Review C*, 2018, **97**, 054327.
- [194] A. F. Maldonado, G. A. Aucar y J. I. Melo, *J. Mol. Mod.*, 2014, **20**, 2417.
- [195] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **115**, 441.
- [196] H. Fukui, T. Baba y H. Inomata, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 2987.
- [197] H. Fukui y T. Baba, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 3854.
- [198] J. Vaara, K. Ruud y O. Vahtras, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 2900.
- [199] M. Ruiz de Azua, J. Melo y C. Giribet, *Mol. Phys.*, 2003, **101**, 3103.
- [200] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman y K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.*, 2008, **80**, 59.
- [201] H. Fukui y T. Baba, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 7836.
- [202] P. Soulard, P. Asselin, A. Cuisset, J. R. A. Moreno, T. R. Huet, D. Petitprez, J. Demaison, T. B. Freedman, X. L. Cao, L. A. Nafie *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 79.
- [203] B. Darquié, C. Stoeffer, A. Shelkovnikov, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, S. Zrig, L. Guy, J. Crassous, P. Soulard *et al.*, *Chirality*, 2010, **22**, 870.
- [204] L. Visscher y K. G. Dyall, *At. Data Nucl. Data Tables*, 1997, **67**, 207.
- [205] D. Andrae, *Phys. Rep.*, 2000, **336**, 413.
- [206] K. G. Dyall y K. Fægri, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **174**, 25.
- [207] L. Visscher, P. J. C. Aerts, O. Visser y W. C. Nieuwpoort, *Int. J. Quantum Chem.*, 1991, **40**, 131.
- [208] M. Pecul, T. Saue, K. Ruud y A. Rizzo, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 3051.
- [209] Q. Sun, W. Liu y W. Kutzelnigg, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **129**, 423.
- [210] A. Maldonado y G. A. Aucar, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 154115.