

LRESC con ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS

Becario: ZAPATA ESCOBAR, Andy Danian

Director: AUCAR, Gustavo A

Codirector: MALDONADO, Alejandro F

Área del Conocimiento: Cs. Exactas y Naturales

Facultad: Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

E-mail: danianescobarv@gmail.com

Objetivos

- Desarrollar de una metodología para describir valores medios, respuestas lineales y cuadráticas con orbitales moleculares localizados
- Aplicar de la metodología de localización a las correcciones de LRESC para el apantallamiento nuclear
- Describir en términos de apantallamiento y desapantallamiento los resultados obtenidos con ayuda de los orbitales moleculares localizados

Materiales y Método

Se calcularon los apantallamientos magnéticos no relativistas y relativistas de diferentes sistemas moleculares usando Orbitales de London con núcleo puntual al nivel de teoría HF/dyall.v3z[1], además de las correcciones de LRESC Δ_{SO} y $\Delta_{p^{Mv+Dw}}$. Las respuestas son calculadas con RPA [2,3]. Los orbitales moleculares no relativistas fueron localizados con la metodología Pipek-Mezey, la cual realiza la localización con la maximización de las cargas, se usaron las de Mulliken, PM [4], con el PySCF [5]. Los cálculos no relativistas se realizaron con el DALTON [6], mientras los relativistas con el DIRAC [7]. Las localizaciones de las correcciones de LRESC se realizaron con una implementación propia.

[1] Theo. Chem. Acc. 2002, 108(6), 335–340. [2] Comp. Phys. Reports. 1984, 2(2), 33. [3] J. Chem. Phys. 1999, 110(13), 6208.

[4] J. Chem. Phys. 1989, 90(9), 4916. [5] Q. Sun, et al. Pyscf: the python-based simulations of chemistry framework, 2017

[6] CAK Aidas et al. The Dalton quantum chemistry program system. Wires Comput. Mol. Sci. 2014, 4(3), 269. (doi: 10.1002/wcms.1172)

[7] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC19 (2019), written by ASP Gomes, T Saue, L Visscher, HJAa Jensen and R Bast. (doi: 10.5281/zenodo.3572669)

Resultados y Discusión

En la **Tabla 1** y la **Tabla 2** se muestran las correcciones Δ_{SO} y $\Delta_{p^{Mv+Dw}}$, divididas en las contribuciones de los Orbitales Moleculares Ocupados Localizados, al nivel HF. Los OML se clasificaron en: i) los asociados con los electrones del core, **C**, ii) enlaces, $\sigma(X-Y)$, y iii) pares libres, **LP**.

El átomo de Hidrógeno sufre su mayor apantallamiento cuando el sustituyente es el At, mientras su máximo desapantallamiento ocurre cuando el sustituyente es el Tl. Además de la Δ_{SO} se adicionó la $\Delta_{p^{Mv+Dw}}$, en el estudio de los sistemas HnX , lo cual se hace por primera vez. El apantallamiento del Hidrógeno se debe al Δ_{SO} y a los electrones de los **LP** del átomo pesado. El desapantallamiento es consecuencia del enlace covalente entre el H y el átomo pesado mediado otra vez por la Δ_{SO} . Los anteriores comportamientos aumentan con el incremento del número atómico del átomo pesado.

Los átomos centrales de los sistemas con simetría tetrahédrica de la **Tabla 2** muestran un cambio de apantallado a desapantallado, con el aumento del número atómico de los átomos sustituyente, además del átomo central. Esto se debe al incremento de $\Delta_{p^{Mv+Dw}}$ versus Δ_{SO} . El efecto HAVHA sobre el átomo central se consecuencia de los **LP** del sustituyente del Δ_{SO} , mientras en los demás es consecuencia del **C** del átomo central como $\sigma(X-H,Y)$ del $\Delta_{p^{Mv+Dw}}$.

En resumen, el modelo LRESC con OML, LRESC-Loc:

- Permite entender los mecanismos electrónicos responsables de los efectos relativistas a partir de conceptos químicos más intuitivos, es decir, a partir de los orbitales asociados al **C**, σ y **LP**.
- Es posible cuantificar su influencia en los mecanismos de las correcciones de LRESC.
- Este análisis aporta también nuevos entendimientos sobre la conducta de dichos mecanismos según sea el entorno químico.
- El Δ_{SO} aumenta con el radio del del átomo de interés como de los sustituyentes y tiende a tomar valores positivos con el aumento de la electronegatividad del sustituyente.

- En los sistemas tetrahédricos se observa que el desapantallamientos magnéticos es debido a los **C** del átomo X como de los enlazantes $\sigma(X-H)$ del $\Delta_{p^{Mv+Dw}}$, que a su vez es el más importante para los átomos X más pesados (X=Sn y Pb).

Tabla 1: Contribución del **C**, $\sigma(X-H)$, y **LP** a las correcciones relativistas asociadas a los sustituyentes de LRESC en los sistemas HnX .

	GaH				GeH ₃				SnH ₃				PbH ₃			
	C	$\sigma(X-H)$	LPs	Total	C	$\sigma(XH_2)$	$\sigma(XH_3)$	LPs	Total	C	$\sigma(XH_2)$	$\sigma(XH_3)$	LPs	Total		
$\Delta_{p^{Mv+Dw}}$	0.2	0.1	0.2	-0.1	0.4	-0.1	-0.1	0.0	0.2	0.6	-0.2	-0.2	0.0	0.2		
Δ_{SO}	0.0	-10.4	-1.1	-11.5	-0.7	-8.8	0.3	0.0	-9.2	-2.3	-22.5	0.8	0.0	-24.0		
Total	0.2	-10.5	-1.3	-11.6	-0.3	-8.9	0.2	0.0	-9.0	-1.7	-22.7	0.6	0.0	-23.8		
$\Delta_{p^{Mv+Dw}}$	0.6	-0.2	-0.6	-0.2	0.6	-0.2	-0.2	0.0	0.2	1.7	-0.2	-1.9	-0.4	0.3		
Δ_{SO}	0.2	-30.1	-2.9	-32.8	-2.3	-60.6	2.0	-0.1	-65.1	1.0	-86.6	-7.7	-93.3	-93.3		
Total	0.8	-30.3	-3.5	-33.0	-1.7	-61.0	1.5	0.0	-64.8	2.7	-86.8	-9.6	-93.7	-93.7		
$\Delta_{p^{Mv+Dw}}$	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
Δ_{SO}	0.1	-0.5	1.3	0.7	1.6	0.5	0.2	0.8	2.2	3.7	0.4	1.1	4.6	6.1		
Total	0.1	-0.6	1.4	0.7	1.6	0.5	0.1	0.8	2.3	3.7	0.4	1.0	4.7	6.1		
$\Delta_{p^{Mv+Dw}}$	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	-0.2	0.3	0.1	0.1		
Δ_{SO}	-0.2	0.6	1.3	2.1	3.8	2.0	0.7	2.4	6.6	11.7	2.2	3.6	13.7	19.5		
Total	-0.1	0.6	1.3	2.0	3.8	2.0	0.5	2.5	6.7	11.7	2.2	3.4	14.0	19.6		
$\Delta_{p^{Mv+Dw}}$	0.2	-0.3	0.3	-0.2	0.0	-0.1	-0.5	0.3	0.4	0.1	-0.1	-0.6	0.9	0.2		
Δ_{SO}	0.6	-5.9	9.5	6.1	10.3	5.7	1.8	6.9	21.3	35.7	7.5	11.2	42.3	61.0		
Total	0.8	-6.2	9.8	5.9	10.3	5.6	1.3	7.2	21.7	35.8	7.4	10.6	43.2	61.2		

Tabla 2: Contribución del **C**, $\sigma(X-H)$, y **LP** a las correcciones relativistas asociadas a los sustituyentes de LRESC en los sistemas XH_3Y .

	SiH ₂ Br					SiH ₂ I					GeH ₂ Br					GeH ₂ I					SnH ₂ Br					SnH ₂ I					PbH ₂ Br					PbH ₂ I						
	C(X)	C(Y)	$\sigma(XH_{1,2,3})$	$\sigma(XY)$	LPs	Total	C(X)	C(Y)	$\sigma(XH_{1,2,3})$	$\sigma(XY)$	LPs	Total	C(X)	C(Y)	$\sigma(XH_{1,2,3})$	$\sigma(XY)$	LPs	Total	C(X)	C(Y)	$\sigma(XH_{1,2,3})$	$\sigma(XY)$	LPs	Total	C(X)	C(Y)	$\sigma(XH_{1,2,3})$	$\sigma(XY)$	LPs	Total	C(X)	C(Y)	$\sigma(XH_{1,2,3})$	$\sigma(XY)$	LPs	Total						
$\Delta_{p^{Mv+Dw}}$	-1.7	-1.4	-3.9	-0.6	0.0	-7.6	-1.8	-2.8	-6.3	-0.4	-0.4	-11.7	-4.1	-26.7	-44.2	-10.3	-0.1	-85.4	-129.7	-7.2	-172.1	-43.9	1.6	-351.3	-123.3	-11.3	-176.4	-44.0	3.5	-351.5	-677.7	-16.7	-798.6	-206.1	2.8	-1696.3	-631.0	-22.9	-836.9	-210.0	1.8	-1699.0
Δ_{SO}	-0.1	2.8	1.4	-3.4	13.0	13.7	0.0	7.4	3.4	-9.4	39.5	40.9	21.1	-2.6	3.8	-23.3	98.6	30.1	8.2	-2.8	-20.0	34.6	6.2	-13.7	20.8	3.6	-46.9	110.8	74.6	-65.4	11.8	-38.5	-50.5	50.5	-92.1	-66.2	33.1	-17.7	-91.0	163.4	21.6	
Total	-1.8	1.4	-2.5	-4.0	13.0	6.1	-1.8	4.6	-2.9	-9.8	39.1	29.2	-1.8	-5.0	-40.4	-33.6	98.5	30.1	5.0	-25.6	-36.9	36.2	-345.1	-137.0	9.5	-172.8	-40.4	33.6	-276.9	-743.1	-4.9	-837.1	-256.6	53.3	-1788.4	-697.2	10.2	-854.6	-301.0	165.2	-1677.4	