

0004134

**RELACION ENTRE ESTRUCTURAS  
ELECTRONICAS MOLECULARES Y CONSTANTES  
DE ACOPLAMIENTO DE SPIN  
DE RMN A LO LARGO DE LA TABLA PERIODICA**

**Rosana María Lobayan de Bonczok**

**1996**



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

**RELACION ENTRE ESTRUCTURAS ELECTRONICAS  
MOLECULARES Y CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO DE SPIN  
DE RMN A LO LARGO DE LA TABLA PERIODICA**

**Rosana María Lobayan de Bonczok**

Tesis de Doctorado en Física en la Especialidad  
Física Molecular

**1996**



1



Faint, illegible text or markings in the upper middle section of the page.



Faint, illegible text or markings in the lower middle section of the page.



# INDICE

INDICE  
ABREVIATURAS  
INTRODUCCION GENERAL  
REFERENCIAS

*PRIMERA PARTE: Fundamentos previos*

## CAPITULO 1: ESPECTROSCOPIA MOLECULAR, QUIMICA CUANTICA Y METODOS DE ORBITALES MOLECULARES SEMIEMPIRICOS

### 1.1. ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

#### ESPECTROSCOPIA DE RMN

CONDICION DE RESONANCIA

LOS NUCLEOS EN EL ENTORNO ELECTRONICO MOLECULAR

ACOPLAMIENTOS SPIN-SPIN NUCLEAR

### 1.2. EL FORMALISMO DE LA QUIMICA CUANTICA

#### 1.2.1. ECUACION DE SCHRÖDINGER

#### 1.2.2. TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

ENERGIA DEL ESTADO ESTACIONARIO DESCRITO POR LA FUNCION DE ONDA MOLECULAR  $\Psi$

ECUACIONES DE CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF) LCAO

### 1.3. METODOS SEMIEMPIRICOS BASADOS EN ORBITALES MOLECULARES

#### 1.3.1. METODO CNDO

METODO CNDO/2

#### 1.3.2. METODO INDO

#### 1.3.3. METODO MINDO

#### 1.3.4. METODOS SEMIEMPIRICOS MNDO, AM1 Y PM3

METODO MNDO ( Modified Neglect of Diatomic Overlap )

METODO AM1 ( Austin Model 1 )

METODO PM3 ( Parametric Method Number 3 )

#### 1.3.5. APROXIMACIONES USADAS EN LOS METODOS MNDO, AM1 Y PM3

ELIMINACION DE INTEGRALES DE TRES Y CUATRO CENTROS

INTEGRALES BIELECTRONICAS MONOCENTRICAS

INTEGRALES BIELECTRONICAS BICENTRICAS

LA INTEGRAL MONOELECTRONICA MONOCENTRICA  $H_{\mu\mu}$

LA INTEGRAL MONOELECTRONICA BICENTRICA  $h_{\mu\nu}$

INTEGRALES DE REPULSION CORE-CORE

MODIFICACION MNDO DEL TERMINO CORE-CORE

MODIFICACIONES AM1 y PM3 PARA EL TERMINO CORE-CORE

### 1.4. REFERENCIAS

## CAPITULO 2: ANALISIS TEORICO DEL ACOPLAMIENTO DE SPIN NUCLEAR

2.1. DEFINICION DE PROPIEDADES MOLECULARES ELECTRICAS Y MAGNETICAS	68
2.2. TEORIA DE PERTURBACIONES INDEPENDIENTE DEL TIEMPO	71
2.3. METODOS DE CALCULO: DEFINICION DEL PROPAGADOR DE POLARIZACION	77
REPRESENTACION ESPECTRAL	81
PROPAGADORES DE DOS TIEMPOS Y SU INTERPRETACION FISICA	82
ECUACION DE MOVIMIENTO	84
2.4. LA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO DE SPIN-SPIN Y EL METODO DEL	
PROPAGADOR DE POLARIZACION	89
LA APROXIMACION RPA (RANDOM PHASE APPROXIMATION)	92
2.5. INESTABILIDADES DE HARTREE-FOCK	96
INESTABILIDADES NO-SINGLETE EN EL CALCULO DE $J_S$	102
2.6. EL PROCEDIMIENTO DE LOCALIZACION	105
2.7. METODOS IPPP Y CLOPPA	107
CONTRIBUCIONES LOCALES EN EL PROCEDIMIENTO IPPP-CLOPPA	110
2.8. REFERENCIAS	116

*\*SEGUNDA PARTE: Nuevos desarrollos y sus aplicaciones.*

## CAPITULO 3 : APLICACIONES DEL METODO CLOPPA

*Interpretación del modelo CLOPPA y algunas de sus aplicaciones en moléculas que contienen sólo átomos livianos*

3.1. EL METODO CLOPPA COMO MEDIO PARA LA INTERPRETACION DEL SIGNO	
DE LOS ACOPLAMIENTOS DE RMN ENTRE ESPINES NUCLEARES	121
3.1.1. MODELOS DE DIRAC	122
3.1.2. MODELO CLOPPA	124
EJEMPLOS	130
3.2. ANALISIS CLOPPA DE CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO A UN ENLACE	137
3.3. ACOPLAMIENTOS $^4J(^{19}F, ^{15}N)$	146
3.3.1. COMPUESTOS R-O-F-BENCENO, R= CHNOH, CHNCH <sub>3</sub> Y CH <sub>2</sub> F	153
3.3.2. COMPUESTOS R-O-F-BENCENO, R= CONHCH <sub>3</sub> , Y LA TRANSMISION	
TS VIA UN ENLACE INTERMEDIO Y POR SUPERPOSICION DE	
PARES LIBRES	160
3.4. REFERENCIAS	169

## CAPITULO 4: EL METODO CLOPPA-PM3-RPA Y LA COMPARACION DE SUS RESULTADOS CON AQUELLOS OBTENIDOS MEDIANTE EL CLOPPA-MNDO-RPA Y CLOPPA-AM1-RPA.

*Versatilidad del esquema CLOPPA en la implementación de nuevos procedimientos que permitan el estudio de J en de moléculas que contienen átomos pesados.*

- 4.1. FORMULACION DEL METODO CLOPPA-PM3-RPA
- 4.2. CUASI INESTABILIDADES DE HARTREE-FOCK TIPO NO-SINGLETE EN EL CALCULO DEL PROPAGADOR DE POLARIZACION EN LOS NIVELES RPA Y TDA
- 4.3. RESULTADOS GENERALES DEL CLOPPA-PM3-RPA. ANALISIS DE LA  $^1K(N,M)$  Y SU COMPARACION CON VALORES OBTENIDOS MEDIANTE EL CLOPPA-MNDO-RPA Y CLOPPA-AM1-RPA
  - 4.3.1. COMPUESTOS CON ATOMOS DEL GRUPO IV

Hidruros,  $XH_4$ , con  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$   
Hidruros sustituidos con halógenos,  $SnY_4$ ,  
con  $Y = F, Cl, Br, I$   
Compuestos del tipo  $R_3XXR'_3$ , con  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$   
Aniones,  $XH_3^-$ , con  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$   
Compuestos de tipo  $XCl_4$  con  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$
  - 4.3.2. COMPUESTOS CON FOSFORO

Compuestos tipo  $PY_3$  con  $Y = Cl$  y  $Br$   
Compuestos  $H_2PPH_2$
  - 4.3.3. COMPUESTOS QUE CONTIENEN ATOMOS QUE NO ESTAN PARAMETRIZADOS EN LOS METODOS MNDO y AM1.

Compuestos con  $Se$  y  $Te$ ,  $H_2X$  y  $Me_2X$  (con  $X = Se$  y  $Te$ )  
Compuestos de tipo  $XH_3$ , con  $X = As, Sb$  y  $Bi$   
Aniones  $XH_4^-$ , con  $X = Ga, In$  y  $Tl$
- 4.4. RESULTADOS GENERALES DE LA  $^1K(N,M)$  EN EL NIVEL TDA
- 4.5. PORQUE EL PM3 TIENE DIFICULTADES PARA EL CALCULO DE  $J_s$ ?
- 4.6. REFERENCIAS

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

## AGRADECIMIENTOS

## ABREVIATURAS

AM1	Austin Model 1
AVE	Aproximation of Valence Electrons
CHF	Coupled Hartree-Fock
CLOPPA	Contributions from Localized Orbitals within the Polarization Propagator Approach
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
CS	Closed Shell
DSO	Diamagnetic Spin Orbital
DODS	Different Orbitals to Different Spins
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FC	Fermi-Contact
FPT	Finite Perturbation Theory
HF	Hartree-Fock
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
IPPP	Inner-Project Polarization Propagator
J	Constante de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear
K	Constante de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear reducida
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
MCDF	Multiconfigurational Dirac-Fock
MM	Mecánica Molecular
DDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
MECI	Monoexcited CI
MINDO	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
AO	Orbital Atómico
MO	Orbital Molecular
ML	Orbital Molecular Localizado
M3	Parametric Method Number 3
M3M	PM3 modificado
P	Polarization Propagator
SO	Paramagnetic Spin Orbital
HF	Restricted Hartree Fock
MN	Resonancia Magnética Nuclear
PA	Random Phase Approximation
SCF	Self-Consistent Field
SCPT	Self-Consistent Perturbation Theory
D	Spin-Dipolar
PPA	Self-Consistent Propagator Approximation
FO	Slater-type orbitals
T	Tesla
3	Through Bond

TDA	Tamm Dancoff Approximation
TS	Through Space
VB	Valence Bond Method
ZDO	Zero Differential Overlap
OS	Open Shell



## INTRODUCCION GENERAL

Los datos referentes a la naturaleza microscópica de la materia se pueden obtener solamente a partir de la interacción de sistemas atómicos o moleculares con campos o con otras partículas. Por ello en el campo general de la Química, como así también en el de la Física Molecular, son de fundamental importancia los fenómenos de interacción de átomos y moléculas con campos eléctricos y/o magnéticos, ya sean éstos estáticos o variables. Dichas interacciones se pueden describir en función de las propiedades (atómicas o moleculares) eléctricas y magnéticas. En otras palabras, dichas propiedades constituyen una herramienta útil para el estudio de aquellas interacciones.

Las propiedades de respuesta son las que adquiere la molécula como consecuencia de un campo aplicado (externo o interno). Si las moléculas contienen núcleos magnéticos, es decir que tienen spin nuclear distinto de cero, el campo magnético asociado a ellos se puede tratar como una perturbación interna. Por ejemplo, la constante de acoplamiento indirecto entre espines nucleares  $J$ , que es uno de los parámetros asociados a la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), surge de la interacción entre el campo magnético asociado a un núcleo magnético y el spin nuclear correspondiente a otro núcleo de la molécula. Dentro de la misma espectroscopía también son importantes otros parámetros, a saber: el apantallamiento magnético y los tiempos de relajación.

En el contexto de este trabajo de tesis es de importancia central el primero de los parámetros de RMN mencionados, la  $J$ . Ya desde los primeros años de la espectroscopía de RMN /1/, se ha considerado a éste parámetro de gran utilidad en la dilucidación de estructuras o geometrías moleculares /2/.

En la mayoría de las aplicaciones de rutina de la RMN aparecen

sólamente las magnitudes del promedio isotrópico del tensor de acoplamiento de spin-spin, las que se manifiestan como desdoblamientos de las líneas espectrales correspondientes. Sin embargo, la información adicional que proviene del signo de la constante de acoplamiento isotrópica (como así también la que proviene de la anisotropía del tensor de acoplamiento), es aún de mayor utilidad en el estudio de las estructuras electrónicas moleculares. En efecto, los patrones generales referidos a la dependencia de los signos y de las magnitudes de  $J$  con respecto a varios aspectos de las estructuras de compuestos inorgánicos y organometálicos son los que posibilitan la predicción de valores de constantes de acoplamientos en sistemas nuevos y consecuentemente la dilucidación de estructuras electrónicas moleculares.

En situaciones donde las mediciones experimentales son difíciles, costosas o imposibles de llevar a cabo, la determinación teórica de las propiedades moleculares, resulta en general de gran utilidad; siendo siempre de gran ayuda para la mejor interpretación de los factores físicos que definen a dichas propiedades y facilitando en muchos casos la interpretación de los resultados experimentales.

En el caso de la  $J$ , por ejemplo, el cálculo teórico es imprescindible para la comprensión de los distintos mecanismos mediante los cuales se puede realizar el acoplamiento de spin-spin nuclear indirecto, a saber: a) a través de electrones moleculares  $\sigma$  o  $\pi$  /3/ y /4/; b) a través del espacio, TS (Through-Space) /5/. El cálculo teórico permite además analizar los distintos modelos de la estructura electrónica molecular y de la interacción de las moléculas con campos eléctricos y/o magnéticos mediante su comparación con los valores medidos. En este caso el análisis

teórico se basa en la consideración de la forma en cómo se modifican tanto la función de onda molecular electrónica como sus niveles de energía, debido a la interacción entre núcleos magnéticos y electrones.

En la Física Molecular Teórica el cálculo de las constantes de acoplamiento de spin nuclear constituye un verdadero desafío. Aquéllas son bastante sensibles a muchos aspectos sutiles de la estructura electrónica molecular por lo que la obtención de resultados exactos se torna en un objetivo muy difícil de alcanzar cuando se trabaja con moléculas de interés químico. Afortunadamente existen razones para creer que, al menos desde un punto de vista cualitativo, la descripción de las constantes de acoplamiento no requiere de los métodos más evolucionados de la Química Cuántica. En efecto, está comprobado que aún sin la utilización de cálculos exactos y costosos, se pueden reproducir adecuadamente muchas tendencias experimentales.

A pesar del desarrollo revolucionario de las disponibilidades computacionales dado en las últimas décadas el estudio teórico de las Js ha quedado considerablemente retrasado con respecto a su medición experimental y al análisis empírico de las relaciones existentes entre dichas constantes y las estructuras moleculares. Esto se debe fundamentalmente al prodigioso desarrollo instrumental que ha tenido lugar en los últimos veinte años, lo que hace que en la actualidad se puedan determinar en forma prácticamente rutinaria las resonancias provenientes de todos los isótopos magnéticos /6/.

En la bibliografía existen excelentes trabajos de revisión /3-11/ que se refieren al análisis teórico de las Js. En forma resumida se puede considerar que dicho análisis se desarrolla en

el tiempo siguiendo dos líneas diferenciadas.

Por un lado, se tiende a obtener la mejor concordancia posible entre los valores determinados experimentalmente y aquéllos calculados. Esto se consigue haciendo uso de los modernos métodos computacionales que posibilitan la aplicación de técnicas cada vez mejores tendientes a la obtención de resultados cada vez más exactos. Se requiere de funciones de onda de muy buena calidad, además de una muy buena aproximación en el formalismo perturbativo utilizado. Por ello este tipo de cálculos resulta bastante costoso y a pesar del enorme aumento en las facilidades computacionales que ha tenido lugar en la última década, aún se halla restringido, con muy pocas excepciones, a moléculas pequeñas que contengan sólo átomos livianos /10/ y /12/ ( hasta los de la segunda fila de la Tabla periódica: Na a Cl).

Por el otro, se encara el desarrollo y la aplicación de métodos de análisis que, basados en cálculos aproximados simples, priorizan la comprensión de las relaciones entre las tendencias experimentales y algunos fenómenos físicos. Aquí se torna más importante mejorar la capacidad para la descripción de una tendencia experimental que mejorar la reproducción cuantitativa de un acoplamiento en particular. Mediante estos métodos se puede obtener una idea semicuantitativa de la contribución de las distintas partes de una molécula a un determinado acoplamiento.

En estos casos es común la utilización de funciones de onda semiempíricas y el objetivo del cálculo se centra en la interpretación más detallada y profunda de los resultados que provienen de las mediciones experimentales en compuestos poliatómicos; lo que hace que estos procedimientos sean herramientas complementarias útiles en dichas mediciones.

El método CLOPPA (Contributions from Localized Orbitals within

the Polarization Propagator Approach) /13/, básico en el desarrollo de este trabajo de tesis, es probablemente el método actual que permite lograr una mejor interpretación de los valores experimentales de  $J$ . La mayor parte de las aplicaciones de este método se realizaron empleando una función de onda INDO /14/ para moléculas que contienen átomos de las dos primeras filas de la Tabla Periódica (procedimiento que se denomina CLOPPA-INDO) y, a partir de la parametrización de Galasso /15/ y /16/, para aquéllas que también contienen átomos de selenio y/o telurio. Cabe mencionar que el método CLOPPA ha sido desarrollado dentro del grupo de investigación en el que se llevó a cabo el presente trabajo de tesis.

Si se pretende extender el estudio de la relación entre la estructura electrónica molecular con la constante de acoplamiento de spin de RMN a moléculas que contienen átomos que están más allá de la segunda fila de la Tabla Periódica, es indispensable tener en cuenta efectos de tipo relativista. En estos casos, en las interacciones electrón-núcleo magnético, se producen efectos notables de este tipo que influyen en forma importante en las constantes de acoplamiento.

Los efectos relativistas electrónicos y su importancia en la formulación de modelos teóricos para el acoplamiento de spin-spin nuclear, han sido de interés desde hace ya muchos años /8,9/.

En el año 1977 P. Pyykkö /17/ presentó una formulación relativista para el cálculo de las constantes de acoplamiento. La aplicó más tarde al cálculo de constantes de acoplamiento que comprenden átomos pesados en una variedad de compuestos /18,19/. Pyykkö luego reunió estos resultados en un artículo de revisión /20/. Si bien esta formulación es rigurosa, el cálculo efectivo de

las Js se realizó con funciones de onda de tipo Hückel.

Recientemente, siguiendo las ideas de Pitzer y col. /21/ y /22/, se implementó un nuevo método /23/ que posibilita la realización de estudios de tipo CLOPPA empleando una función de onda MNDO /24/; sus primeros resultados /25,26/, originaron perspectivas muy alentadoras en el estudio de acoplamientos entre ciertos átomos pesados. En este caso la inclusión de los efectos relativistas en el cálculo de Js se lleva a cabo en forma aproximada y la función de onda, aunque no es de calidad ab-initio, es de mucho mejor calidad que la utilizada por Pyykkö.

Como ya se ha visto, en la realización del cálculo de Js se deben tener en cuenta dos puntos fundamentales, a saber: la función de onda electrónica del estado fundamental y el formalismo de la teoría de perturbaciones con el que se tratan a los hamiltonianos de interacción.

La función de onda, tanto de tipo ab-initio como semiempírica, puede ser afectada por problemas de "inestabilidades de Hartree-Fock". Estas situaciones constituyen uno de los mayores problemas con que puede tropezar el cálculo de las Js y surgen debido a que el estado de HF restringido no es el estado más general de una partícula. Dicho estado resulta de aplicar el principio variacional  $\delta\langle H \rangle = 0$  al hamiltoniano molecular con núcleos fijos, empleando como función de prueba a un determinante de Slater de N funciones de una partícula, con las restricciones de que el mismo sea real, adaptado a la simetría espacial y autofunción de  $S^2$  y  $S_z$ . Con el objeto de asegurar que la energía permanezca en un mínimo aún cuando se relajen las restricciones impuestas al sistema, se debe exigir que  $\delta^2\langle H \rangle > 0$ . Esto genera tres clases de

problemas de valores propios denominados: no-real, singlete y no-singlete, correspondientes a los tres tipos de restricciones impuestas más arriba mencionadas. Ahora bien, si el estado RHF perturbado es un máximo o un punto de ensilladura la aplicación subsecuente de la teoría de perturbaciones pierde sustento físico.

En el cálculo de la  $J$  dos de los Hamiltonianos de interacción dependen del spin electrónico  $S$ . Son los que se utilizan para describir los mecanismos de Contacto de Fermi y Spin Dipolar. En estos casos, si la energía del estado de HF no es un mínimo o corresponde a un mínimo poco marcado se habla de "inestabilidades de HF no-singlete" o "cuasi-inestabilidades de HF no-singlete" respectivamente.

Es conocido que en el caso de los métodos semiempíricos, del tipo de métodos que se utilizan en el desarrollo de esta tesis, se pueden aprovechar las situaciones de cuasi-inestabilidad de la función de onda para ahondar en la comprensión de algunas fallas de dichos métodos. Por ejemplo Lambert y Klessinger /27/ han concluido en este sentido que los problemas de cuasi-inestabilidad en determinados acoplamientos se originan en el sistema electrónico  $\pi$ . De hecho que se debe tener cuidado en la generalización de estos resultados ya que se conocen casos, por ejemplo en algunos silanos, donde la cuasi-inestabilidad de la función de onda se origina en un orbital Si-H de tipo  $\sigma$  /28/.

Dentro de las funciones de onda semiempíricas una de las más frecuentemente utilizadas es la INDO de Pople y col. /14/. La utilización de las funciones CNDO/S e INDO/S en el cálculo de las  $J$ s en compuestos no saturados presenta dificultades debido a que en estos casos aparecen inestabilidades no-singlete /29/. Por otro lado están las funciones de tipo Hückel, que además de haberse empleado en los cálculos relativistas de Pyykkö y col. /18/ /30/ y /31/, tal como ya se ha mencionado, también han sido utilizadas en

el cálculo de otros acoplamientos /32/. De la utilización de funciones tipo MINDO/3 /33/ se han obtenido resultados muy pobres /34/. Las funciones de tipo MNDO /24/ han conducido a problemas de inestabilidad de tipo "no-singlete" en el caso de trabajar con compuestos no saturados /3/. Sin embargo, al emplear la extensión CLOPPA-MNDO de dicho método, se han obtenido buenos resultados en compuestos sin orbitales de simetría  $\pi$  que contienen átomos pesados.

Hasta el presente no se conocen en la bibliografía datos referentes a cálculos de Js obtenidos mediante una función de onda semiempírica de más de un determinante de Slater.

En cuanto a la etapa perturbativa del cálculo, en los procedimientos utilizados en este trabajo de tesis, los hamiltonianos de interacción fueron tratados en el marco del formalismo de propagadores de polarización /35-38/. Entre las ventajas fundamentales derivadas de este formalismo están:

Por un lado posibilitar la realización de un tratamiento sistemático de los efectos de correlación electrónica a partir del truncamiento de la base de operadores de excitación y de la aproximación utilizada en la elección del estado fundamental /37,38/. En esta tesis se trabaja mayoritariamente en el nivel RPA /35/ para la aproximación del propagador de polarización.

Por el otro, debido a que este formalismo proporciona toda la información acerca de un sistema determinado, su tratamiento aproximado permite obtener esa información en un orden dado, sin que sea necesario el cálculo explícito de los estados y energías de ese orden.

En este tipo de cálculos una cuasi-inestabilidad de tipo no-singlete se manifiesta con la aparición de autovalores cercanos a cero para la matriz del propagador triplete. Aún no se han

publicado estudios que permitan establecer qué significa cuantitativamente "cercano a cero".

La aproximación RPA del propagador de polarización, en la evaluación teórica de  $J$ , conduce a resultados equivalentes a aquellos obtenidos mediante los métodos comúnmente usados: FPT(Finite Perturbation Theory) /39/ y SCPT (Self-Consistent Perturbation Theory) /40,41/, que son implementaciones del CHF (Coupled Hartree-Fock) /42/. En un cálculo tanto FPT como SCPT de la contribución de Contacto de Fermi, una "cuasi-inestabilidad de tipo no-singlete" se manifiesta en un procedimiento iterativo de muy baja convergencia.

La motivación central del presente trabajo de tesis es la pretensión de extender el cálculo de constantes de acoplamiento de spin de RMN a lo largo de la Tabla Periódica. Los objetivos principales a partir de los cuales se instrumentó la totalidad del trabajo que se presenta son:

- a) Interpretación del signo de las constantes de acoplamiento indirecto spin-spin de RMN,  $J$ , a partir del modelo CLOPPA dadas las cualidades ya mencionadas de dicho método y de su buena reproducción de los signos de las  $J$ s en general. Confrontación con modelos anteriores.
- b) Estudio de los mecanismos de transmisión de tipo Through-Space en los acoplamientos  $^4J(^{15}\text{N}, ^{19}\text{F})$  en compuestos modelo utilizando el método CLOPPA.
- c) Extensión del esquema CLOPPA-S-RPA (S=MNDO y AM1) a fin de incluir en él, el método semiempírico PM3. Este último está

parametrizado para más átomos de los que se incluyen en los métodos MNDO y AM1. Evaluación de su performance con respecto a los anteriores.

d) Análisis del origen de las inestabilidades y cuasi-inestabilidades de H-F de tipo no singlete. Generación de aproximaciones que permitan soslayar los problemas que origina su aparición en cálculos de J al nivel RPA.

La presentación general del trabajo se plantea en dos partes bien diferenciadas: los fundamentos teóricos previos y los nuevos desarrollos y sus aplicaciones.

La primera parte se divide en dos capítulos. En el capítulo 1 se presentan los fundamentos de los siguientes items: a) la espectroscopía molecular y de RMN, b) la Química Cuántica y la aproximación de Orbitales Moleculares, y c) algunos métodos semiempíricos de Orbitales Moleculares.

El capítulo 2 se refiere al análisis teórico de la constante de acoplamiento entre espines nucleares, J. En una primera sección se definen las propiedades moleculares eléctricas y magnéticas para situar, dentro del contexto general, a la J como propiedad de respuesta lineal. Luego se dan las bases de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo y del formalismo de propagadores de polarización. Las secciones siguientes se refieren a la formulación de la etapa perturbativa del cálculo de J al nivel RPA. Este nivel de aproximación está muy relacionado con el problema inherente a la condición de estabilidad del estado fundamental de HF del sistema en estudio. Razón por la cual se realiza un análisis bastante detallado del origen, consecuencias y formas de soslayar la condición de "inestabilidad de HF",

dándosele especial énfasis a aquéllas de tipo "no-singlete" por ser las que mayormente afectan al cálculo de  $J_s$ . Por último se describen los métodos de cálculo de constantes de acoplamiento de spin de RMN CLOPPA é IPPP, los que son fundamentales en el desarrollo de los capítulos que siguen, que corresponden a las contribuciones originales de la presente tesis.

La segunda parte comprende los nuevos desarrollos y sus aplicaciones. También ella se divide en dos capítulos.

El primero de ellos (Cap. 3) versa sobre la interpretación del modelo CLOPPA y su aplicación en el estudio de algunas moléculas que contienen sólo átomos livianos. Se le da particular importancia a la interpretación del signo de las constantes de acoplamiento, dado el peso que tiene éste en la utilización de la espectroscopía de RMN para el estudio de estructuras electrónicas moleculares. El desarrollo del capítulo continúa con el estudio CLOPPA de los acoplamientos  $^4J(^{15}\text{N}, ^{19}\text{F})$  y la determinación de los mecanismos de transmisión de la interacción.

Con el objeto de extender el cálculo de constantes de acoplamiento de spin de RMN a lo largo de la Tabla Periódica se desarrolló el trabajo que se resume en el capítulo 4, en el cual se presenta uno de los aspectos fundamentales de esta tesis.

La tarea se centró en la implementación de una nueva versión, denominada CLOPPA-PM3-RPA, que permitiera calcular acoplamientos en moléculas que contengan átomos hasta ahora no parametrizados en los métodos MNDO /24/ y AM1 /43/. Para ello se tomaron las ideas de Pitzer y col. /21/ y /22/, siguiendo el mismo criterio utilizado en las versiones anteriores CLOPPA-MNDO /23/ y CLOPPA-AM1 /26/; pero ahora se trabajó con una función de onda para el estado fundamental molecular obtenida con el método semiempírico

PM3 /44/. En la primera sección del capítulo 4 describe los aspectos básicos de la nueva versión.

Los primeros cálculos para los términos de Contacto de Fermi y Spin Dipolar dieron resultados sobrevaluados y bastante alejados de los valores experimentales correspondientes. Esto condujo a la hipótesis de la existencia de una condición de "cuasi- inestabilidad de H-F de tipo no-singlete" del estado fundamental molecular correspondiente a los compuestos modelo estudiados. Por esta razón se implementaron rutinas de diagonalización de la matriz del propagador triplete que permitieron obtener la relación de un determinado autovalor con cada una de las excitaciones virtuales que intervienen en el cálculo. Este procedimiento permitió que, en el caso de encontrar inestabilidades o cuasi- inestabilidades, se pueda eventualmente relacionar el origen del problema con algún enlace particular. Cabe mencionar que esto es posible gracias a la capacidad del esquema CLOPPA de localizar los orbitales moleculares canónicos en regiones espaciales determinadas de tal forma que los orbitales moleculares resultantes (ahora localizados) representan funciones químicas bien definidas como enlaces, antienlaces o pares libres. A partir de los resultados obtenidos se constató la existencia de situaciones de "cuasi-inestabilidad" en varios de los primeros resultados del CLOPPA-PM3-RPA. Esto motivó el desarrollo del CLOPPA-PM3-TDA, que recurre a un aproximación más pobre en el cálculo mediante propagadores de polarización con el objeto de evitar los problemas generados por las cuasi-inestabilidades de HF encontradas. La segunda sección del capítulo 4 se refiere a la formulación de dicho procedimiento.

En la tercera sección del capítulo 4 se realiza una comparación conjunta de los resultados obtenidos mediante los métodos CLOPPA-S-RPA con  $S = \text{MNDO}$ , AM1 y PM3. Para hacer una comparación lo

bastante exhaustiva, se estudió la matriz triplete diagonalizada del propagador de polarización en todos los casos. En esta sección también se presenta el estudio de algunos acoplamientos entre átomos que no estaban parametrizados en las versiones anteriores.

Debido a que también se encontraron casos en los que funciones de onda MNDO o AM1 aparecen afectadas por problemas de "cuasi-inestabilidad de H-F de tipo no-singlete", se estudió el comportamiento de las versiones CLOPPA-MNDO y AM1 al nivel TDA en dichos casos. Los resultados obtenidos para las tres versiones se analizan en la sección 4 del capítulo homónimo.

En la parte final del capítulo 4, se estudia el origen de la calidad de los resultados encontrados proponiéndose una perspectiva para mejorar la performance de las aplicaciones del método PM3 en el cálculo de propiedades que, como la  $J$ , dependan de la distribución electrónica en la zona de los núcleos.

## REFERENCIAS

- /1/ J. A. Pople, W. G. Schneider y H. J. Bernstein, "High Resolution NMR Spectroscopy", McGraw-Hill, New. York, (1959).
- /2/ J. W. Emsley, J. Feeney y L. H. Sutcliffe, "High Resolution NMR Spectroscopy", Pergamon, Oxford, (1965).
- /3/ M. Barfield y B. Chakrabarti, Chem. Rev., 69, 757, (1969).
- /4/ J. N. Murrell, Prog. NMR Spectrosc., 6, 1, (1971).
- /5/ J. Hilton y L. H. Sutcliffe, Prog. NMR Spectrosc., 10, 27, (1975).
- /6/ J. Mason (Ed.), "Multinuclear NMR", Plenum, New. York, segunda edición (1989).
- /7/ G. A. Webb (Ed.), "Specialist Periodical Reports on Nuclear Magnetic Resonance", "The Royal Society of Chemistry", Volúmenes 12-21, (1983-1992).
- /8/ J. Kowalewski, Prog. NMR Spectrosc., 11, 1, (1977).
- /9/ J. Kowalewski, Annual Rep. NMR Spectrosc., 12, 81, (1982).
- /10/ R. H. Contreras y J. C. Facelli, Annual Rep. NMR Spectrosc., 27, 255, (1993).
- /11/ R. H. Contreras, G. A. Aucar, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet, Folia Chimica Theoretica Latina, Vol. XXI, 1,2, (1993).
- /12/ Capítulo sobre: Aspectos teóricos de constantes de acoplamiento spin-spin, de la Ref. /1/.
- /13/ A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem., 37, 663, (1990).
- /14/ J. A. Pople y D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, N. York, (1970).
- /15/ V. Galasso y A. Bigotto, Org. Magn. Reson., 6, 475, (1974).
- /16/ V. Galasso, Theoret. Chim. Acta, 34, 137, (1974); Chem. Phys. Lett., 32, 108, (1975).

- /17/ P. Pyykkö, Chem. Phys. 22, 289, (1977).
- /18/ P. Pyykkö, J. Organomet. Chem., 232, 21, (1982).
- /19/ A. Viste, M. Otokka, L. Laaksonen y P. Pyykkö, Chem. Phys., 72, 225, (1982).
- /20/ P. Pyykkö, en "Methods in Computational Chemistry", S. Wilson (Ed.), Vol. 2, Plenum, Londres, (1987).
- /21/ Y. S. Lee, W. C. Ermler y K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 67, 5861, (1977).
- /22/ K. Balasubramanian y K. S. Pitzer, "Ab-initio Methods in Quantum Chemistry", K. P. Lawley (Ed.), Wiley, N. York, (1987).
- /23/ G. A. Aucar y R. H. Contreras, J. Magn. Reson., 93, 413, (1991).
- /24/ M. J. S. Dewar y W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4899, (1977).
- /25/ R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. Lobayan de Bonczok, J. Mol. Struct. (Theochem), 284, 294, (1993).
- /26/ N. M. Peruchena, L. Sosa, G. A. Aucar y R. H. Contreras, J. Mol. Struct. (Theochem), 330, 211-216, (1995).
- /27/ J. Lambert y M. Klessinger, Magn. Reson. Chem., 25, 456, (1987).
- /28/ R. Righini, C. G. Giribet, M.C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, J. Mol. Struct. (Theochem), 210, 199, (1990).
- /29/ G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Theoret. Chim. Acta, 59, 437, (1981).
- /30/ P. Pyykkö, A. Gorling y N. Rösch, Mol. Phys., 61, 195, (1987).
- /31/ N. Rosch y P. Pyykkö, Mol. Phys., 57, 193, (1986).
- /32/ F. A. A. M. De Leeuw, C. A. G. Haasnoot y C. Altona, J. Am. Chem. Soc., 106, 2299, (1984).

- /33/ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo., J. Am. Chem. Soc., 97, 1285, (1975).
- /34/ P. K. K. Pandey y P. Chandra, Theoret. Chim. Acta, 50, 211, (1978).
- /35/ J. Linderberg y Y. Öhrn, "Propagators in Quantum Chemistry", Academic Press, Londres, (1973).
- /36/ P. Jorgensen, Ann. Review Phys. Chem., 26, 359, (1975).
- /37/ J. Oddershede, Adv. Quantum Chem., 11, 275, (1978).
- /38/ P. Jorgensen y J. Simons, "Second Quantization-based Methods in Quantum Chemistry", Academic Press, N. York, (1981).
- /39/ J. A. Pople, J. W. McIver y N. S. Ostlund, Chem. Phys. Lett., 1, 465, (1967).
- /40/ A. C. Blizzard y D. P. Santry, J. Chem. Phys., 55, 950, (1971).
- /41/ A. C. Blizzard y D. P. Santry, J. Chem. Phys., 58, 4714, (1973).
- /42/ H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 61, 3728, (1974).
- /43/ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy y J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902, (1985).
- /44/ J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem., 10, 221, (1989).

## CAPITULO 1: ESPECTROSCOPIA MOLECULAR Y DE RMN, QUIMICA CUANTICA Y METODOS DE ORBITALES MOLECULARES SEMIEMPIRICOS.

La primera parte de este capítulo se refiere a la espectroscopía molecular dándosele especial importancia a la espectroscopía de RMN. Dentro de los parámetros que se derivan de esta última se trata con más detalle a la constante de acoplamiento indirecto spin-spin  $J$ , dado que es de fundamental importancia en el presente trabajo de tesis. En una etapa siguiente se exponen las ideas fundamentales de la Química Cuántica y la aproximación de Orbitales Moleculares; formalismo que resulta de gran utilidad en la descripción de la estructura molecular electrónica. Una buena descripción teórica de la distribución de los electrones en una molécula puede conducir a predicciones confiables de  $J$  (como así también de cualquier otro parámetro espectroscópico). Estas predicciones tienen varias aplicaciones tales como la identificación de la conformación o estructura de las especies presentes en una muestra y la comprensión de los distintos mecanismos mediante los cuales se realiza el acoplamiento spin-spin nuclear indirecto.

Como último paso se describen los métodos semiempíricos más usados para el estudio de las propiedades moleculares; algunos de los cuales se utilizan en este trabajo para la optimización de estructuras moleculares y para la obtención tanto de la función de onda del estado fundamental molecular como de las integrales bielectrónicas bicéntricas. Estos datos son básicos en las distintas versiones del método CLOPPA que se utilizan en la

presente tesis, incluyendo la versión PM3 que se presenta como desarrollo original.

La bibliografía referida al tema es numerosa; en el presente desarrollo monográfico se utilizaron como base las siguientes referencias: /1-5/ para la Sección [1.1], /3,9-19/ para la Sección [1.2] y /3, 20, 22, 30, 31/ para la Sección [1.3].

## 1.1. ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

La espectroscopía molecular consiste en el estudio de la absorción o emisión de radiación electromagnética por parte de las moléculas. Se la define como la interacción entre el sistema molecular y la radiación electromagnética de tal forma que la energía absorbida o emitida está restringida por la condición de Bohr:

$$\Delta E = h \nu \quad (1.1)$$

donde  $\Delta E$  es la diferencia de energía, normalmente cuantizada, entre los niveles final e inicial de la materia;  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación electromagnética.

Con frecuencia se puede comprender la naturaleza de los cambios moleculares que son responsables de la absorción o emisión de la radiación. En tales casos es posible usar los datos espectroscópicos experimentales para determinar valores cuantitativos de varias propiedades moleculares. Es así como la espectroscopía se constituye en una herramienta potente para el estudio de la estructura y los procesos moleculares, de interés en muchas áreas de la física y de la química.

Resulta conveniente clasificar los espectros de acuerdo a la

naturaleza de los niveles de energía considerados. Esta clasificación usualmente se relaciona con el rango de frecuencias que determinan aquellos y es la siguiente /2/:

- a) Espectro rotacional: debido a cambios en la energía rotacional de la molécula (del orden de  $10^{-3}$  eV.).
- b) Espectro vibracional: debido a cambios en la energía vibracional de la molécula (del orden de  $10^{-1}$  eV.).
- c) Espectro electrónico: resulta de cambios en la energía de la molécula debido a distribuciones electrónicas diferentes (del orden de 10 eV.).

Además de estos tipos de espectroscopías moleculares, existen otros dos que desempeñan un papel muy semejante entre sí, estos son:

- d) La espectroscopía de resonancia del spin electrónico (ESR), (del orden de  $10^{-3}$  eV.).
- e) La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), (típicamente del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  eV. en la resonancia de protones).

Los niveles de energía estudiados en estas dos últimas resultan, en contraste con aquellos estudiados normalmente en las espectroscopías anteriores, de la acción de un campo magnético sobre las moléculas de la muestra. En la resonancia de spin electrónico el efecto del campo magnético consiste en orientar el spin de los electrones de la muestra de tal forma que resulta una separación entre los niveles de energía que corresponden a dichas orientaciones. Del mismo modo en la resonancia magnética nuclear el efecto del campo magnético es orientar a los núcleos de spin nuclear distinto de cero. Las diferentes orientaciones del spin nuclear corresponden a diferentes energías y se puede usar la radiación de una frecuencia adecuada sobre la muestra, para el estudio de la separación entre dichos niveles de energía.

Todas las formas de espectroscopía dan un espectro que se puede describir en términos de frecuencia, intensidad y forma, de líneas o bandas espectrales. Estas propiedades observables dependen de los parámetros moleculares del sistema que en la espectroscopía de RMN son: el tensor de apantallamiento, el tensor de acoplamiento y los tiempos de relajación. La interpretación de estos parámetros es la que provee considerable información del sistema molecular en estudio. La presente tesis se basa en el análisis de la constante de acoplamiento de spin-spin nuclear indirecto en fase isotrópica; por ello en lo que sigue se irán profundizando, en la medida en que sean necesarios, varios aspectos de la mencionada espectroscopía.

## ESPECTROSCOPIA DE RMN

Un experimento de RMN depende de la presencia de núcleos que contengan spin distinto de cero. El spin nuclear se describe por medio del número cuántico  $I$ , el cual puede tener valores positivos, enteros, semienteros o cero. Este último caso se da cuando para el núcleo considerado tanto el número de masa como el de carga son pares (por ejemplo en  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  y  $^{32}\text{S}$ ). Es por ello que estos isótopos en particular no se pueden detectar por medio de un experimento de RMN.

Todos los núcleos magnéticos poseen un momento magnético,  $\mu_I$ , colineal con el vector que describe el momento angular de spin nuclear. El valor de  $\mu_I$  viene dado por:

$$\mu_I = \gamma h \left[ I ( I + 1 ) \right]^{1/2} \quad (1.2)$$

donde  $\gamma$  es la razón giromagnética, la cual es característica del

isótopo considerado. Un valor positivo de  $\gamma$  significa que el vector momento magnético nuclear y el vector momento angular de spin son paralelos; mientras que un valor negativo indica que ellos son antiparalelos.  $h$  es la constante de Planck reducida.

#### CONDICION DE RESONANCIA

Cuando un núcleo con spin distinto de cero se encuentra en presencia de un campo magnético  $B_0$  (normalmente de 1 a 10 T de intensidad), tiene cuantizada la orientación de sus ejes de spin en  $(2I+1)$  niveles (desdoblamiento Zeeman nuclear) cuyas energías,  $U$ , relativas a aquéllas para las que el campo magnético es cero, vienen dadas por:

$$U = - \gamma h B_0 m_1 \quad (1.3)$$

donde  $m_1$  es el número cuántico magnético que puede tomar los siguientes valores:

$$I, I-1, I-2, \dots, -I+2, -I+1, -I \quad (1.4)$$

Por lo tanto hay una constante de separación,  $\Delta U$ , entre los niveles de energía adyacentes, siendo:

$$\Delta U = \gamma h B_0 \quad (1.5)$$

La regla de selección que gobierna las transiciones dipolares magnéticas es:

$$\Delta m_1 = \pm 1 \quad (1.6)$$

Es así como la RMN se produce cuando se aplica un campo oscilante

externo ,  $B_1$ , con la polarización adecuada y que satisface la siguiente condición de frecuencia:

$$\hbar \omega_0 = \Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1.7)$$

Por lo tanto:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1.8)$$

La ecuación (1.8) da la condición de resonancia, donde  $\omega_0$  es la frecuencia angular de la radiación que provee  $B_1$ , la que es absorbida por el núcleo resonante. La frecuencia a la cual un núcleo dado resuena, con un campo aplicado constante, depende linealmente de su valor de  $\gamma$ , la cual normalmente está en el rango de  $0.4582 \times 10^7$  a  $28.5335 \times 10^7$  rad  $T^{-1} s^{-1}$ .

#### LOS NUCLEOS EN EL ENTORNO ELECTRONICO MOLECULAR

Los principales parámetros de la espectroscopía de RMN, es decir, el apantallamiento nuclear magnético, el acoplamiento spin-spin nuclear indirecto ( $J$ ), y el acoplamiento dipolar directo ( $D$ ), deben ser cantidades tensoriales ya que el entorno en el cual se encuentran los núcleos no es en general esféricamente simétrico. Cada parámetro por lo tanto consiste, en principio, en un conjunto de  $3 \times 3$  componentes tensoriales. En la práctica, dependiendo de la simetría, algunas de esas componentes se pueden hacer iguales a cero (y en cualquier caso sólo los elementos diagonales son importantes en el análisis del espectro). Matemáticamente dichos parámetros son tensores debido a que representan propiedades moleculares que provienen de la interacción del vector de spin nuclear  $I$  con otro vector. Por ejemplo: si el otro vector es el

campo magnético aplicado  $B_0$ , se obtiene el apantallamiento nuclear magnético; si es el mismo I vía un cuadrupolo eléctrico nuclear, surge el acoplamiento cuadrupolar; si es el spin nuclear de otro núcleo I', se tiene el acoplamiento spin-spin nuclear D (directo) ó J (indirecto).

Si todas las componentes fueran evidentes en el espectro éste sería realmente muy complicado. La medición se simplifica grandemente en fase líquida ó gaseosa (aunque también gran cantidad de información se pierde) debido al movimiento desordenado de una molécula: rápidos movimientos rotacionales interrumpidos por colisiones frecuentes y al azar. Esto posibilita que, en la escala de tiempo de un experimento de RMN, las moléculas de la muestra adquieran con igual probabilidad cualquiera de todas las posibles orientaciones. El promedio isotrópico de un tensor es igual a un tercio de su traza. El acoplamiento dipolar directo D y el acoplamiento cuadrupolar, se promedian isotrópicamente a cero (sus tensores tienen traza nula). De esta forma sólo el valor promedio del apantallamiento y la constante de acoplamiento spin-spin indirecto contribuyen a las posiciones de las líneas espectrales de RMN en un espectro de fase isotrópica.

Considerando que el núcleo en estudio está rodeado de electrones, en realidad no percibe el campo aplicado  $B_0$  sino que experimenta un campo magnético efectivo dado por:

$$B_{ef.} = B_0 (1 - \bar{\sigma}) \quad (1.9)$$

donde  $\bar{\sigma}$  es el tensor de segundo rango de apantallamiento magnético, e independiente de  $B_0$ . Se expresa en unidades de  $10^{-6}$ , o partes por millón (ppm). No se ahonda en detalles referentes a este parámetro, ya que, al igual que los tiempos de relajación y el acoplamiento cuadrupolar, no resulta primordial en el desarrollo de este trabajo de tesis.

## ACOPLAMIENTOS SPIN-SPIN NUCLEAR

La presencia de núcleos magnéticos vecinos altera el campo magnético local y por lo tanto la energía de los núcleos. La energía de la interacción dipolar directa entre dos cualesquiera momentos magnéticos dipolares  $\bar{\mu}_N$  y  $\bar{\mu}_M$  separados por un vector  $r$  es:

$$U_D = \gamma_N \gamma_M h^2 \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_M \quad (1.10)$$

donde  $D$  es el tensor de acoplamiento dipolar directo ( through space).  $D$  depende sólo de las coordenadas y posiciones relativas de los núcleos  $N$  y  $M$ . Debido a esto su promedio isotrópico sobre todas las orientaciones posibles resulta cero. Por lo tanto la interacción dipolar no afecta las posiciones de las líneas de un espectro de RMN en fase líquida. En cambio en sólidos o en cristales líquidos, en los cuales se mantienen fijas las posiciones relativas entre los núcleos y el campo magnético aplicado, se puede observar en el espectro la interacción directa de dipolos magnéticos.

Un acoplamiento que no se promedia a cero en fase líquida es el acoplamiento spin-spin indirecto ( $J$ ). La interacción (dipolar) total entre momentos magnéticos nucleares es:

$$\gamma_N \gamma_M h^2 \mathbf{I}_N \cdot ( J + D ) \cdot \mathbf{I}_M \quad (1.11)$$

Para moléculas orientadas las componentes de  $( J + D )$  se hacen evidentes en el espectro. En fase isotrópica se observa solamente la traza de  $J$ ; la que es distinta de cero debido a que la interacción que lo origina se da a través de los electrones de la molécula. Mientras  $D$  contiene información estructural en forma de

distancias internucleares, las cuales pueden ser intermoleculares,  $J$  contiene información estructural relacionada con los enlaces o con la cercanía espacial de los núcleos.

Gutowsky y otros /5/ y /6/ y Hahn y Maxwell /7/, descubrieron el desdoblamiento de las líneas de un espectro de RMN de líquidos, el cual es independiente del campo magnético aplicado. Ellos expresaron la energía de interacción que da origen a esa estructura fina como:

$$U_{NM} = h J_{N,M} I_N \cdot I_M \quad (1.12)$$

Este fenómeno se refirió luego como acoplamiento spin-spin nuclear indirecto. Si se considera al eje de coordenadas cartesianas  $+z$  en la dirección del campo magnético aplicado  $B_0$ , es posible construir un operador hamiltoniano  $\mathcal{H}_s$ , de interacción magnética de los espines nucleares con un campo magnético exterior, tal que :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = & - \sum_N \gamma_N B_0 \hbar (1 - \sigma_N) I_{NZ} + \sum_{N < M} h J_{NM} I_N \cdot I_M \\ & + \sum_{N < M} h I_N \cdot J_{NM} \cdot I_M \end{aligned} \quad (1.13)$$

donde  $\sigma_N$  ( un tercio de la traza de  $\bar{\sigma}_N$  ) es el parámetro de apantallamiento para el núcleo  $N$  y  $J_{NM}$  ( un tercio de la traza del tensor  $J_{NM}$  ) es la constante de acoplamiento indirecto entre los núcleos  $N$  y  $M$ .

En el capítulo 2 se desarrollan con más detalle los términos del hamiltoniano que dan origen a la  $J_{NM}$ .

En ciertos casos es más apropiado trabajar en términos de la constante de acoplamiento reducida  $K_{N,M}$  en vez de la  $J_{N,M}$ ; la relación entre ambas se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$K_{N,H} = \frac{4 \pi^2 J_{N,H}}{h \gamma_N \gamma_H} \quad (1.14)$$

donde  $\gamma_N$  y  $\gamma_H$  son, las relaciones giromagnéticas de los núcleos N y M. La constante de acoplamiento reducida se usa especialmente al hacer comparaciones que involucren átomos diferentes.  $J_{NH}$  se da en Hz, como se desprende del segundo término del lado derecho de la Ec. (1.13) y  $K_{NH}$  en general se da en unidades SI es decir,  $10^{19} \text{ N A}^{-2} \text{ m}^{-3}$ .

## 1.2. EL FORMALISMO DE LA QUIMICA CUANTICA

Debido a que la J está determinada por el entorno electrónico de los núcleos acoplados, el estudio de este parámetro para un conjunto de núcleos en una molécula dada puede conducir a un conocimiento íntimo de la estructura electrónica de dicha molécula. De esta forma, una descripción teórica satisfactoria de la distribución de los electrones en una molécula puede producir predicciones confiables de J ( como así también de otros parámetros espectroscópicos ). Estas predicciones tienen varias aplicaciones químicas, tales como la identificación de la conformación o estructura de las especies presentes en una muestra dada.

La estructura molecular electrónica normalmente se describe mediante la Química Cuántica /9-19/. Los sistemas poliatómicos se estudian en general a partir de los siguientes puntos de vista:

a) método de uniones de valencia (VB) /9-11/, generado a partir de un punto de vista químico ( fue el que en un primer momento tuvo mayor impulso ).

b) método de orbitales moleculares OM /10-12/; para sistemas de muchos electrones provee una descripción suficientemente buena por lo que es actualmente usado en la mayor parte de los estudios de dichos sistemas.

A pesar de las fuertes diferencias de origen entre ambos, cuando estos se llevan hasta sus expresiones más completas los dos conducen a la misma función orbital /13/. Desde un punto de vista matemático sólo difieren en que se toma un punto de partida diferente como primera aproximación.

En esta sección del capítulo 1, el cual se desarrolla íntegramente de acuerdo al formalismo de la primera cuantización, se construye un marco matemático que permita conocer las aproximaciones del método de OM en la forma en que se utiliza habitualmente.

### 1.2.1. ECUACION DE SCHRODINGER

La información acerca de las estructuras electrónicas y los estados electrónicos de átomos y moléculas se obtiene a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.15)$$

donde H es el operador hamiltoniano mecanocuántico apropiado;  $\Psi$  es una función de onda que describe un estado estacionario de energía E y depende de las coordenadas espaciales y de spin de los electrones en el sistema en consideración.

El operador hamiltoniano contiene expresiones relacionadas con la energía cinética de los núcleos y electrones, y con una energía potencial electrostática, de tal forma que su expresión es:

$$\begin{aligned}
H = & - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \\
& + \sum_{k>l} \frac{Z_k Z_l e^2}{r_{kl}}
\end{aligned} \tag{1.16}$$

donde  $m$  y  $M$  son las masas de los electrones y núcleos respectivamente,  $e$  es la carga de un electrón,  $Z$  el número atómico,  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ ,  $r_{ik}$  la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $k$  y  $r_{kl}$  la distancia entre los núcleos  $k$  y  $l$ . El símbolo  $\nabla^2$  es el operador Laplaciano.

Es claro que este hamiltoniano no describe por completo al sistema molecular, ya que carece de términos que incluyan correcciones relativistas, de términos de interacción entre el spin electrónico y el momento orbital, de términos de interacción entre los espines de los electrones, de términos correspondientes a campos eléctricos o magnéticos externos y de términos hiperfinos: interacción entre los electrones y los espines nucleares. Los tres últimos tipos de interacción están relacionados con las propiedades eléctricas y magnéticas moleculares, las que se definirán en el capítulo 2. Dicho capítulo se orienta específicamente al cálculo y análisis del último tipo de interacción, que como ocurre en general con todas estas contribuciones, se introduce en el problema en forma perturbativa /10/.

Ya que la masa de un protón es aproximadamente 1840 veces superior a la de un electrón, se usa la llamada aproximación de Born-Oppenheimer /14/ la cual simplifica el operador Hamiltoniano dado en la Ec. (1.16). Esta aproximación consiste en separar la energía cinética nuclear y la energía potencial electrostática internuclear de los términos puramente electrónicos en el

Hamiltoniano. Esto conduce a un operador Hamiltoniano electrónico  $H^{elec}$  que tiene la siguiente expresión:

$$H^{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_1 \nabla_1^2 - \sum_1 \sum_k \frac{z_k e^2}{r_{1k}} + \sum_{1>j} \frac{e^2}{r_{1j}} \quad (1.17)$$

Dentro de esta aproximación la función de onda se expresa como el producto de una función de onda puramente electrónica,  $\Psi(r)$ , por otra,  $\phi(R)$ , que describe los movimientos rotacionales y vibracionales nucleares en el campo de potencial producido por los electrones:

$$\Psi(R, r) = \Psi(r) \phi(R) \quad (1.18)$$

$R$  describe colectivamente a las coordenadas nucleares y con  $r$  se designan las posiciones de los electrones. Cabe recalcar que  $\Psi(r)$  sigue dependiendo de las coordenadas nucleares pero ahora lo hace en forma paramétrica.

Entonces, la ecuación de onda que satisfacen los electrones es similar a la Ec. (1.15), pero considerando a  $H$  como  $H^{elec}$  y a  $\Psi$  como el factor electrónico,  $\Psi(r)$ , de la función de onda molecular;  $E$  en este caso representa la energía de los electrones del sistema que se mueven en una configuración nuclear fija, más la energía de repulsión electrónica mutua.

Ya que en adelante se trabaja solamente con la parte electrónica, se usará el símbolo  $H$  en vez del  $H^{elec}$  y con  $\Psi$  de denotará a la función de onda electrónica.

El problema que se trata a continuación es la determinación de las autofunciones y autovalores de  $H$ . Como es bien conocido, se puede obtener la solución analítica de la ecuación de Schrödinger sólo en el caso del átomo de hidrógeno o de átomos del tipo

hidrogenoide. Por lo tanto la solución de este problema en el caso de moléculas que contienen muchos electrones se encuentra solamente a través de aproximaciones apropiadas.

### 1.2.2. TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

La formulación de una función de onda de muchos electrones en una molécula se lleva a cabo sobre la base de un producto de funciones de onda unielectrónicas normalizadas. La función de onda  $\Psi$  de un sistema que contiene  $2n$  electrones se puede expresar por medio de un determinante de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1)\alpha(1) & \chi_1(2)\alpha(2) & \dots & \chi_1(2n)\alpha(2n) \\ \chi_2(1)\beta(1) & \chi_2(2)\beta(2) & \dots & \chi_2(2n)\beta(2n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_n(1)\beta(1) & \chi_n(2)\beta(2) & \dots & \chi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (1.19)$$

donde  $\chi_i$  es la parte orbital de la función de onda, y  $\alpha$  o  $\beta$  representan la parte del spin electrónico.  $\Psi$  debe ser antisimétrica, es decir debe cambiar su signo bajo un intercambio de las coordenadas de dos cualesquiera electrones. La ecuación (1.19) frecuentemente se expresa en forma compacta como el producto de los elementos diagonales de la matriz,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} |\chi_1(1) \overline{\chi_1(2)} \dots \chi_n(2n-1) \overline{\chi_n(2n)}| \quad (1.20)$$

donde la barra sobre  $\chi_i$  significa un spin  $\beta$  y la ausencia de barra significa spin  $\alpha$ .

Una "capa electrónica", dentro de la teoría de OM, se define

como el conjunto de spin-orbitales moleculares en el que cada OM se repite dos veces, una con cada spin y si existe degeneración debida a la simetría, los OM, en la capa forman un conjunto degenerado completo.

En lo que se denomina una aproximación de tipo LCAO (linear combination of atomic orbitals) para sistemas de capa cerrada (capas electrónicas completas), un orbital molecular  $\chi$  se escribe como una combinación lineal de orbitales atómicos, OA,  $\varphi$  como sigue:

$$\chi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (1.21)$$

El conjunto usado como base para este desarrollo suele ser principalmente de tres tipos:

a) Conjunto de base minimal: comprende a todos los orbitales atómicos hasta los de la capa de valencia.

b) Conjunto de base extendido: comprende a los orbitales de la base minimal más un número cualquiera de OA fuera de la capa de valencia para cada átomo.

c) Conjunto de base de valencia: comprende sólo a los orbitales atómicos de valencia.

ENERGIA DEL ESTADO ESTACIONARIO DESCRIPTO POR LA FUNCION DE ONDA MOLECULAR  $\Psi$  :

El valor esperado de la energía se puede evaluar usando las ecuaciones (1.17) y (1.20):

$$\begin{aligned}
E &= \int \Psi^* H \Psi \, dv \\
&= \int \frac{1}{\sqrt{2n!}} |\chi_1(1) \overline{\chi_1(2)} \dots \chi_n(2n-1) \overline{\chi_n(2n)}|^* \left\{ \sum_{i=1}^{2n} H_{\text{core}}^{(i)} + \sum_{i>j}^{2n} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \\
&\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{2n!}} |\chi_1(1) \overline{\chi_1(2)} \dots \chi_n(2n-1) \overline{\chi_n(2n)}| \, dv \tag{1.22}
\end{aligned}$$

donde

$$H_{\text{core}}^{(i)} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} \tag{1.23}$$

La ecuación (1.22) tiene la siguiente forma:

$$E = 2 \sum_1^n I_1 + \sum_1 \sum_j (2 J_{1j} - K_{1j}) \tag{1.24}$$

donde  $I_1$  es la energía de core para el electrón  $i$ . Por ejemplo  $I_1$  se expresa como:

$$\begin{aligned}
I_1 &= \int \chi_1^*(1) \overline{\chi_1^*(2)} \dots \overline{\chi_n^*(2n)} H_{\text{core}}^{(1)} \chi_1(1) \overline{\chi_1(2)} \dots \overline{\chi_n(2n)} \, dv(1) \dots dv(2n) \\
&= \int \chi_1^*(1) H_{\text{core}}^{(1)} \chi_1(1) \, dv(1) \int \overline{\chi_1^*(2)} \overline{\chi_1^*(2)} \, dv(2) \dots \\
&\quad \dots \int \overline{\chi_n^*(2n)} \overline{\chi_n^*(2n)} \, dv(2n) \\
&= \int \chi_1^*(1) H_{\text{core}}^{(1)} \chi_1(1) \, dv(1) \tag{1.25}
\end{aligned}$$

Cuando el número total de electrones de spin  $\alpha$  es diferente del número total de electrones con spin  $\beta$ , la diferencia entre los spines  $\alpha$  y  $\beta$  se hace distinguible y se la debe tener en cuenta explícitamente. En tales casos la función de onda se describe como un determinante simple irrestricto y a partir de ella se genera el método SCF irrestricto, en el cual se siguen los mismos lineamientos anteriores. En este caso un elemento de la matriz de  $F$  viene dado por:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[ P_{\lambda\sigma}^{\alpha+\beta} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (1.37)$$

donde:

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_j^{\text{o.c.}} c_{\mu j}^{\alpha} c_{\nu j}^{\alpha} \quad (1.38)$$

$$P_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \quad (1.39)$$

siendo

$$P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_j^{\text{o.c.}} c_{\mu j}^{\beta} c_{\nu j}^{\beta} \quad (1.40)$$

Los  $c_{\mu 1}^{\alpha}$  ó  $c_{\mu 1}^{\beta}$  provienen de los desarrollos en serie de los OM  $\chi_1$  (LCAO) que ahora deben hacer referencia específica al estado del spin electrónico:

$$\chi_1^{\alpha} = \sum_{\mu} c_{\mu 1}^{\alpha} \varphi_{\mu} \quad \text{ó} \quad \chi_1^{\beta} = \sum_{\mu} c_{\mu 1}^{\beta} \varphi_{\mu} \quad (1.41)$$

El elemento  $F_{\mu\nu}^{\beta}$  tiene una expresión similar. Esto constituye una generalización de las ecuaciones dadas antes para capa cerrada por

Roothaan /15/ y Hall /16/, llevada a cabo por Slater /17/, Pople y Nesbet /18/. Debido a que para el desarrollo de esta tesis no resulta primordial no se le da mayor profundidad al desarrollo de este punto.

### 1.3. METODOS SEMIEMPIRICOS BASADOS EN ORBITALES MOLECULARES

Existen tres aproximaciones comúnmente empleadas para el estudio de las propiedades moleculares: los métodos ab-initio, los semiempíricos y los de mecánica molecular. Esta sección del capítulo 1 se refiere en particular a los métodos semiempíricos debido a que algunos de ellos son la base de los procedimientos usados y/o desarrollados como trabajo de tesis.

Los valores de los calores de formación obtenidos mediante métodos ab-initio de nivel superior tienen una exactitud comparable a los valores experimentales y en las determinaciones de geometrías moleculares son al menos tan exactos como los procedimientos experimentales. Ellos son también lo suficientemente versátiles como para permitir que se puedan calcular estados de transición y estados excitados. La principal dificultad que los afecta es el elevado costo computacional.

Por otro lado, los métodos de mecánica molecular (MM) (que no se basan en la mecánica cuántica) son extremadamente rápidos y capaces de trabajar con facilidad en sistemas muy grandes, tales como enzimas enteras. Algunos métodos de MM son también tan exactos como los mejores ab-initio, particularmente para hidrocarburos. Desafortunadamente, los métodos de MM se parametrizan usualmente para sistemas en el estado fundamental; lo que hace a que ellos sean inadecuados para representar las geometrías que intervienen en procesos de formación y rotura de

enlaces.

En una posición intermedia están los métodos semiempíricos. Al igual que los métodos de mecánica molecular, ellos usan parámetros determinados experimentalmente. Como los métodos ab-initio, ellos son de naturaleza básicamente mecano-cuántica. La principal diferencia con respecto a los ab-initio consiste en el uso generalizado de aproximaciones. Estas permiten a los métodos semiempíricos evitar la evaluación del gran número de términos usados en un cálculo ab-initio. Por otro lado, el uso de datos experimentales para determinar los parámetros que se utilizan en las mencionadas aproximaciones, conduce a cálculos de una exactitud químicamente aceptable.

Esta sección se refiere a algunos de los métodos semiempíricos, de características comunes, utilizados con frecuencia en el cálculo de propiedades moleculares: CNDO, INDO, MINDO, MNDO, AM1 Y PM3; y a cómo evolucionaron desde su origen.

Todos ellos, con mayor o menor grado de aproximación dan soluciones a las ecuaciones de Roothaan-Hartree-Fock (ver subsección [1.2 ] ) por medio del procedimiento autoconsistente (SCF).

Estos métodos están caracterizados por: a) la elección de la base de OA, y b) las aproximaciones para evaluar tanto los elementos matriciales del operador  $F$  ( $F_{\mu\nu}$ ) como las integrales de solapamiento ( $S_{\mu\nu}$ ).

En este punto conviene tener en cuenta que en un procedimiento de tipo LCAO ( ver [1.2 ] ) el aspecto más complicado y que consume más tiempo consiste en la evaluación y utilización del enorme número de integrales de repulsión. Muchas de ellas tienen valores cercanos a cero, especialmente aquéllas que contienen una distribución de solapamiento  $(\varphi_{\mu}(1) \varphi_{\nu}(1))$ , con  $\mu \neq \nu$ . Es así como, en el desarrollo de esquemas de OM SCF aproximados, el desprecio

sistemático de las integrales de repulsión electrónicas que tengan valores pequeños, se constituye en una aproximación frecuentemente usada. Esta aproximación se conoce como ZDO /21/ ó de solapamiento diferencial nulo, por la cual se toman iguales a cero a todas las integrales de repulsión que contengan distribuciones de solapamiento. Además, en la normalización de los OM, si  $\mu \neq \nu$ , se desprecian todas las integrales de solapamiento correspondientes,  $S_{\mu\nu}$  Ec. (1.32). Las integrales de core,  $H_{\mu\nu}$  Ec. (1.33), que contienen una distribución de solapamiento, no se desprecian pero deben tratarse en forma semiempírica a fin de tener en cuenta posibles efectos enlazantes del solapamiento. Al eliminar muchas de las integrales bielectrónicas más difíciles de calcular, en particular se anulan todas las tricéntricas y cuadricéntricas, se simplifica enormemente el cálculo de la función de onda /22/.

Todos los métodos mencionados utilizan, en mayor o menor extensión, la aproximación ZDO /21/, por esto se los puede considerar como derivados de ella. Algunos la aplican estrictamente (por ejemplo el CNDO), y otros la usan solamente para descartar algunas integrales (por ejemplo el INDO).

Estos métodos son todos del tipo AVE, es decir, consideran los electrones de valencia de la molécula y por tanto la base adoptada está constituida por OA correspondientes a los ocupados por todos los electrones de valencia de los elementos que componen la molécula en sus estados normales. En general, se adopta para ello OAs del tipo de Slater (STO).

Dentro de cada uno de los métodos existen a su vez diferentes variantes, que se desarrollan para calcular algún tipo específico de propiedad o para salvar alguna dificultad en particular.

En este capítulo se discuten primero los métodos CNDO, INDO y MINDO. Luego en un bloque separado los MNDO, AM1 y PM3. Estos tres últimos se analizan con mayor profundidad examinando en conjunto

las aproximaciones usadas, lo que facilita la comparación entre los mismos. Se trabaja de esta forma ya que los resultados de la aplicación del método semiempírico PM3 al cálculo de J, presentados en este trabajo, se analizan a partir de su comparación con respecto a los que se obtienen mediante los métodos MNDO y AM1.

### 1.3.1. METODO CNDO

El método CNDO fue desarrollado por Pople y col. /23/; la versión más ampliamente usada es la 2 (CNDO/2) /24/ .

El método CNDO/1 prácticamente no fue empleado debido a los importantes defectos de que adolece.

#### METODO CNDO/2 :

Este método utiliza estrictamente la aproximación ZDO /21/. Además asume que la repulsión entre electrones que ocupan orbitales pertenecientes al mismo átomo depende sólo de la naturaleza del átomo y no de los orbitales involucrados. Por lo tanto si  $\varphi_\mu$  y  $\varphi_\nu$  son orbitales del átomo A, se tiene que  $(\mu\mu|\nu\nu) = \gamma_{AA}$  y esta integral se evalúa utilizando orbitales del tipo s de la capa de valencia.

Para satisfacer los requerimientos de invariancia se tratan las integrales coulombianas como si sólo involucraran orbitales del tipo s, es decir, que si tenemos el orbital  $\varphi_\lambda$  perteneciente al átomo A y otro  $\varphi_\sigma$  perteneciente al átomo B, entonces:

$$(\lambda\lambda|\sigma\sigma) = \gamma_{AB} = (s^A s^A | s^B s^B) \quad (1.42)$$

donde  $s^A$  y  $s^B$  son orbitales del tipo s de la capa de valencia de los átomos A y B respectivamente.

Los restantes elementos matriciales se evalúan según:

$$U_{\mu\mu}^A = -\frac{1}{2} \left( I_A^\mu + A_A^\mu \right) - \left( Z_A - \frac{1}{2} \gamma_{AA} \right) \quad (1.43)$$

$$V_{\mu\mu}^B = V_A^B = Z_B \gamma_{AB} \quad (1.44)$$

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left( \beta_A^0 + \beta_B^0 \right) \quad (1.45)$$

Esta expresión de  $h_{\mu\nu}$  vale si el orbital  $\varphi_\mu$  pertenece al átomo A y el orbital  $\varphi_\nu$  al átomo B.

Los parámetros  $\beta_A^0$  y  $\beta_B^0$  son característicos de los átomos A y B y se determinan empíricamente comparando los resultados obtenidos con cálculos ab-initio en un conjunto de moléculas de prueba.

$I_A^\mu$  y  $A_A^\mu$  son el potencial de ionización y la electroafinidad experimental del orbital  $\varphi_\mu$  del átomo A.

Este método ha tenido gran éxito en el cálculo de propiedades derivadas de la estructura electrónica del estado fundamental de moléculas.

### 1.3.2. METODO INDO

El método INDO [25] se introduce con el fin de mejorar algunas deficiencias del método CNDO, debidas a las sobresimplificaciones relacionadas con la aproximación de anular todas las integrales monocéntricas de intercambio. Por ello, el INDO es muy similar al CNDO debido a que contiene las mismas aproximaciones básicas, con la excepción de los términos monoatómicos.

En este método, las integrales de interacción bielectrónicas monocéntricas se evalúan en función de los parámetros de Slater-

Condon como sigue:

$$(ss|ss) = (ss|pp) = F^0 = \gamma_{AA} \quad (1.46)$$

$$(p_x p_x | p_x p_x) = F^0 + \frac{1}{25} F^2 \quad (1.47)$$

$$(p_x p_x | p_y p_y) = F^0 - \frac{2}{25} F^2 \quad (1.48)$$

$$(s p_x | s p_x) = \frac{1}{3} G^1 \quad (1.49)$$

$$(p_x p_y | p_x p_y) = \frac{3}{25} F^2 \quad (1.50)$$

Donde  $s$  representa un OA del tipo  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$  OAs del tipo  $p_x$  y  $p_y$  respectivamente.

La integral  $F^0(\gamma_{AA})$  se calcula de la misma forma que en el CNDO, usando orbitales  $s$  en base a los OA de Slater. Los parámetros semiempíricos de Slater-Condon  $F^2$  y  $G^1$  se determinan a partir de datos espectroscópicos atómicos.

Las tendencias en los valores de muchas propiedades moleculares calculadas por los métodos CNDO/2 é INDO son muy similares. Para acoplamientos spin-spin nuclear el INDO da mejores resultados que el CNDO/2, como así también para acoplamientos hiperfinos. Es de notar que al incluirse en el INDO las interacciones de intercambio  $\sigma$ - $\pi$ , el cálculo de constantes de acoplamiento incluye la componente transmitida por el sistema electrónico  $\pi$ .

### 1.3.3. METODO MINDO

Con el objeto de diseñar una herramienta de cálculo capaz de reproducir diversas propiedades moleculares Dewar y col. /26/ desarrollaron el método MINDO. Se hicieron tres parametrizaciones

del método, siendo la última (MINDO/3) /27/ la mejor de todas.

En esencia, el método MINDO es similar al INDO con las siguientes diferencias:

a) Las integrales de repulsión electrónica bicéntricas se evalúan por medio de la fórmula de Ohno-Klopman:

$$\gamma_{AB} = \left\{ R_{AB}^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}} \right)^2 \right\}^{-1/2} \quad (1.51)$$

b) Las integrales de resonancia  $h_{\mu\nu}$  se evalúan según:

$$h_{\mu\nu} = \beta_{AB} \left( I_{\mu} + I_{\nu} \right) S_{\mu\nu} \quad (1.52)$$

donde  $\beta_{AB}$  es un parámetro del par de átomos A y B,  $I_{\mu}$  y  $I_{\nu}$  corresponden a los potenciales de ionización de los orbitales  $\varphi_{\mu}$  y  $\varphi_{\nu}$ , pertenecientes a los átomos A y B respectivamente.

Cabe señalar que se adoptan exponentes orbitales diferentes a los dados por las reglas de Slater para el cálculo de las integrales  $S_{\mu\nu}$  usadas en la última expresión. Esta es una diferencia entre el MINDO/2 y el MINDO/3.

c) La energía de repulsión entre los cores del átomo A y del B se calcula según :

$$E_N(A,B) = Z_A Z_B \left\{ \gamma_{AB} + \left[ (R_{AB})^{-1} \gamma_{AB} \right] \exp(-\alpha_{AB} R_{AB}) \right\} \quad (1.53)$$

donde  $\alpha_{AB}$  es un parámetro ajustable que sólo depende de la naturaleza de los átomos A y B.

d) El cálculo de las integrales bielectrónicas monocéntricas no se realiza como en el método INDO, sino que se utiliza el método de

vicari /20/.

Como resultado del cálculo de estas integrales como así también de las  $U_{\mu\mu}$  se obtienen valores diferentes a los obtenidos mediante el método INDO.

En general, los esquemas de parametrización utilizados en los procedimientos MINDO lo hacen más adecuado para la estimación de propiedades moleculares del estado fundamental que para el cálculo de propiedades de estados excitados. Para el cálculo de parámetros de RMN esto último es muy importante. Cabe citar como ejemplo un trabajo en el cual se presentan cálculos del término de Contacto de Fermi realizados con el método MINDO/3, en donde se obtienen resultados muy pobres /29/.

#### 1.3.4. METODOS SEMIEMPIRICOS MNDO, AM1 Y PM3

Antes de discutir en detalle las principales aproximaciones usadas en cada uno de los métodos MNDO, AM1 y PM3 /30,31/, se hace una reseña de los motivos de su aparición, principales características, logros más importantes y limitaciones /20/.

METODO MNDO (MODIFIED NEGLECT OF DIATOMIC OVERLAP) :

Como se ha visto, el MINDO/3 /27/ se basa en la aproximación INDO /25/, la cual es incapaz de representar interacciones par-libre par-libre; por lo tanto, como es de esperar el MINDO/3 presenta dificultades en sistemas que poseen pares libres. Para rectificar esto Dewar desarrolló y parametrizó un método completamente nuevo basado en la aproximación NDDO (desprecio del solapamiento diferencial sólomente para OAs sobre diferentes átomos) /23(a)/. Este método fué completado por Dewar y Thiel /32/

dos años después de la publicación del MINDO/3 /27/. El nuevo procedimiento se denominó desprecio modificado del solapamiento diferencial (Modified Neglect of Diatomic Overlap) o MNDO /32/ y fué publicado en 1977.

Los parámetros usados se obtuvieron a partir de datos experimentales de 34 compuestos. Estos parámetros fueron optimizados para reproducir valores observados de calores de formación, momentos dipolares, potenciales de ionización, y geometrías moleculares.

El MNDO resulta mucho más elegante que el MINDO/3. En lugar de usar parámetros diatómicos en las integrales de resonancia y en la repulsión core-core, lo que hace que el MINDO/3 esté severamente limitado en su extensión a nuevos elementos, el MNDO usa parámetros enteramente monoatómicos. Se aplica con éxito en la predicción de polarizabilidades, hiperpolarizabilidades, ESCA, resonancia nuclear cuadrupolar, y numerosas otras propiedades. Simultáneamente con su desarrollo aparecieron varias de las limitaciones que lo afectan. La más importante de ellas es la producción de una repulsión espúrea que se hace aparente justo a partir de las distancias de enlace químicas. Este error se manifiesta, por ejemplo, en la incapacidad del MNDO para reproducir el enlace del hidrógeno, como en el caso del dímero del agua; y en el inesperadamente elevado calor de formación del neopentano.

METODO AM1 ( AUSTIN MODEL 1 ) :

La mala performance del MNDO en la reproducción del enlace de hidrógeno hace poco apropiada su aplicación en el estudio de sistemas de interés biológico. Una reparametrización no permitiría la solución del problema ya que no existen en el MNDO términos que

puedan corregir la repulsión excesiva a distancias que superan las de van der Waals. Lo que hizo Dewar entonces fue asignar a cada átomo un número de Gaussianas esféricas que tienen el objeto de minimizar los efectos de correlación /20/. Las reformas en el término core-core hacen que el número de parámetros aumente de siete a trece o a dieciséis por átomo. El procedimiento así originado se denominó AM1 /33/.

METODO PM3 ( PARAMETRIC METHOD NUMBER 3 ) :

En la evolución del CNDO /23/ al MINDO/3 /27/ y al MNDO /32/, más y más parámetros pasan su dependencia de espectros atómicos a una dependencia con respecto a datos moleculares. En los procedimientos MNDO /32/ y AM1 /33/ solamente las integrales bielectrónicas monocéntricas se basan aún en espectros atómicos.

En la obtención de los parámetros para el MINDO/3, MNDO y AM1, se debe usar una considerable intuición química. Con el fin de aumentar la rapidez en la parametrización se construyó un nuevo procedimiento de la optimización de parámetros /34/. Este esquema emplea primeras y segundas derivadas de todos los valores calculados de los datos de referencia para acelerar la optimización. Una consecuencia del gran aumento en la velocidad de optimización es que la etapa que determina la velocidad en el desarrollo de un nuevo método ha dejado de ser la de derivación de parámetros, para pasar a ser la que se dedica a acumular los datos de referencia y construir nuevas aproximaciones.

En la primera aplicación de este nuevo procedimiento de optimización, además de los siete parámetros del MNDO y los dos tipos de Gaussianas del AM1, se optimizaron también todas las integrales bielectrónicas monocéntricas. Esto marca la etapa final de la transición que va desde la derivación de parámetros en base

a datos espectrales, a la derivación de ellos a partir de datos moleculares. El método resultante se llama MNDO-PM3 /35/ para indicar que es la tercera parametrización del MNDO, siendo el AM1 la segunda. En el PM3 los parámetros se optimizan usando dicha rutina de optimización automática /34/ que emplea un extenso conjunto de datos moleculares de referencia, y permite que se optimicen simultáneamente doce elementos.

### 1.3.5. APROXIMACIONES USADAS EN LOS METODOS MNDO, AM1 Y PM3

Los métodos MNDO, AM1 y PM3 son lo suficientemente similares como para poder describirlos simultáneamente, lo que facilitará la comparación entre ellos.

Los tres se basan en la aproximación NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) /23(a)/, por lo que la principal característica extra con respecto a los métodos anteriores es la retención de interacciones dipolo-dipolo. Aquí no se rechazan las integrales bicéntricas bielectrónicas que involucran nubes de carga provenientes de pares de orbitales sobre un mismo átomo, aunque impliquen superposición diferencial monocéntrica. De esta forma la matriz de Fock se hace mucho más complicada, a la vez que permite, por ejemplo, la representación de las ya mencionadas repulsiones par-libre par-libre. Esto hace que el número de integrales bicéntricas bielectrónicas aumente en un factor de 100 por cada par de átomos pesados (no hidrogenoides) en el sistema. Sobre cada átomo pesado hay cuatro orbitales atómicos de valencia, por lo tanto hay diez pares distintos, lo que da origen a cien conjuntos de cuatro OAs por cada par de átomos.

Como los métodos anteriores, estos tres usan una base minimal de valencia que consiste como máximo en 1 OA por cada número cuántico

angular. El conjunto de base normal para cualquier átomo consiste en un orbital  $s$  y tres orbitales  $p$ :  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ .

#### ELIMINACION DE INTEGRALES DE TRES Y CUATRO CENTROS :

Se ignoran todas las integrales bielectrónicas que tienen en cuenta nubes de carga provenientes de la sobreposición de dos OA sobre diferentes centros. Ya que una rotación no puede convertir una integral bielectrónica de dos centros en un conjunto de integrales de tres y cuatro centros, con esta aproximación no se compromete la invariancia rotacional. Los efectos de esta aproximación sobre las ecuaciones de Roothaan son los siguientes:

Si  $\varphi_\mu$  y  $\varphi_\nu$  están centradas en diferentes centros los elementos  $F_{\mu\nu}^\alpha$  de la matriz de Fock son:

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu} - \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (1.54)$$

donde, al igual que en la Ec. (1.38):

$$P_{\lambda\sigma}^\alpha = \sum_i^{\text{occ}} c_{\lambda i}^\alpha c_{\sigma i}^\alpha \quad (1.55)$$

La suma se realiza sobre todos los orbitales ocupados. Existen expresiones equivalentes para  $F_{\mu\nu}^\beta$  y  $P_{\lambda\sigma}^\beta$ . Así se hacen presentes los términos no Coulómbicos en los elementos de la matriz de Fock.

Ya que se usa un conjunto de base minimal, si  $\varphi_\mu$  y  $\varphi_\nu$  son diferentes pero tienen el mismo centro, todas las integrales del tipo  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  se hacen cero por la ortogonalidad de los OAs a menos

bicéntricas bielectrónicas únicas para cada par de átomos pesados (distintos de hidrógeno).

Cada integral representa la energía correspondiente a la interacción de la densidad electrónica (electrón 1) que proviene del producto de los primeros dos OA con la distribución de la densidad electrónica (electrón 2), que proviene del producto de los dos segundos OAs. Únicamente si los dos primeros OAs son iguales entre sí y los dos segundos también, la energía de interacción es positiva; en cuyo caso la integral representa un término de repulsión electrón-electrón. En todos los otros casos el signo del valor de la integral puede resultar positivo o negativo.

Las distribuciones de la densidad electrónica se aproximan por series de cargas puntuales. Existen cuatro posibles clases de distribución: Monopolo (1 carga), Dipolo (2 cargas), Cuadrupolo Lineal (3 cargas) y Cuadrupolo Cuadrado (4 cargas). Estas se usan para representar los cuatro tipos de productos de orbitales atómicos.

Cada integral de interacción bielectrónica es la suma de todas las interacciones que provienen de la distribución de carga que representa a un par de OA con la distribución de carga que representa a un segundo par de OA. Así en el caso más simple, la interacción  $(ss|ss)$  se representa por la repulsión de dos monopolos, mientras que la  $(p_{\pi} p_{\pi} | p'_{\pi} p'_{\pi})$ , una interacción mucho más complicada, se representa por medio de 16 términos separados que provienen de las cuatro cargas que representan el monopolo y el cuadrupolo lineal sobre un centro interactuando con un conjunto equivalente sobre el segundo centro.

Mientras que la repulsión del tipo de dos cargas es proporcional a la inversa de la distancia que separa las cargas, las

condiciones de borde hacen que la interacción entre electrones no pueda ser descripta mediante esta simple expresión. En estos casos la energía de interacción se aproxima por medio de:

$$(ss|ss) = \frac{27.21}{\sqrt{(R + c_A + c_B)^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{A_A} + \frac{1}{A_B} \right)^2}} \quad (1.64)$$

Todo lo que resta es especificar las formas funcionales de los términos  $c$  y  $A$ . El factor  $c$  representa la distancia de la carga del multipolo con respecto a su núcleo, y es una función simple de los OA.

Una vez que se definen dichas distancias, se debe imponer la condición de límite superior. Cuando  $R = 0.0$ , los valores de las integrales bielectrónicas deben ser iguales a las integrales monocéntricas correspondientes.

Se pueden identificar tres casos:

(1) una interacción monopolo-monopolo, en cuyo caso la integral debe converger a  $G_{ss}$ .

(2) una interacción dipolo-dipolo, donde la integral debe converger a  $H_{sp}$ .

(3) una interacción cuadrupolo cuadrupolo, en donde la integral debe converger a  $H_{pp}$ .

Por conveniencia se le dan a los términos  $A_A$  nombres especiales. Estos son:

## Términos aditivos para las integrales bielectrónicas

Multipolo	Equivalente monocéntrica	Nombre
Monopolo	$G_{ss}$	AM
Dipolo	$H_{sp}$	AD
Cuadrupolo	$H_{pp} = \frac{1}{2} (G_{p1} - G_{p2})$	AQ

Una vez que se definen todas las partes componentes, las integrales bicéntricas bielectrónicas se construyen a partir de la suma de todas las interacciones de las cargas sobre un centro con aquellas que están sobre el otro centro. Se determinan la distancia entre las dos cargas, esto es el vector suma de  $R$ , la distancia atómica en Bohr, y los términos  $c$  que definen la localización de las cargas con respecto a los núcleos, como así también los términos aditivos apropiados AM, AD o AQ que se hayan seleccionado. Como ejemplo se da a continuación la integral  $(ss|ss)$ , la que está representada por un sólo término. Para monopolos,  $c = 0$ ,  $A_A = AM_A$  y  $A_B = AM_B$  lo que da:

$$(ss|ss) = \frac{14.399}{\sqrt{R_{AB}^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{AM_A} + \frac{1}{AM_B} \right)^2}} 0.529167^2 \quad (1.65)$$

En el contexto del presente trabajo de tesis es conveniente remarcar el hecho de que el cálculo de las integrales bielectrónicas bicéntricas se ve afectado por los valores de los parámetros que representan a las integrales bielectrónicas monocéntricas.

LA INTEGRAL MONOCENTRICA MONOELECTRONICA  $H_{\mu\mu}$  :

La integral monoeléctrica monocéntrica  $H_{\mu\mu}$  representa la energía que tendría un electrón en un OA  $\varphi_{\mu}$  si todos los otros electrones fueran removidos del sistema. De acuerdo con lo expresado en (1.2.2), se aproxima por medio de la suma de la energía monoeléctrica del OA en el átomo completamente ionizado más el potencial debido a todos los otros núcleos del sistema. La energía monoeléctrica se obtiene paraméricamente, y se la identifica con el símbolo  $U_{\mu\mu}$ .  $H_{\mu\mu}$  se deriva de la ecuación fundamental:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B (\mu\mu|BB) \quad (1.66)$$

En el MNDO, AM1 y PM3 la integral de electrones del core se hace igual a la integral bielectrónica correspondiente:

$$(\mu\mu|BB) = Z_B (\mu\mu|ss) \quad (1.67)$$

LA INTEGRAL MONOELECTRONICA BICENTRICA  $h_{\mu\nu}$  :

Frecuentemente, y tal como ya se ha mencionado, a la integral monoeléctrica bicéntrica  $h_{\mu\nu}$  se la llama integral de resonancia,  $h_{\mu\nu}$ . En estos casos se aproxima mediante una integral de solapamiento  $S_{\mu\nu}$ . Se debe notar que esto viola la aproximación ZDO /21/, pero el hecho de que las integrales de resonancia sean bastante importantes, hace que se las retengan. Esto sucede también en el INDO /25/ y es precisamente el origen del nombre "Modificado" tanto del MNDO /32/ como del MINDO/3' /27/. La integral de solapamiento viene dada por:

$$S_{\mu\nu} = (\varphi_{\mu} | \varphi_{\nu}) \quad (1.68)$$

En los métodos MNDO, AM1 y PM3,  $h_{\mu\nu}$  se aproxima por medio de la siguiente expresión:

$$h_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_{\mu} + \beta_{\nu}) \quad (1.69)$$

donde  $\beta_{\mu}$  ( $\beta_{\nu}$ ) es la contribución correspondiente al OA  $\mu$  ( $\nu$ ) a la integral de resonancia.

INTEGRALES DE REPULSION CORE-CORE :

A partir de conceptos electrostáticos básicos, la integral de repulsión core-core en eV es:

$$E_N(A,B) = \frac{14.39 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.70)$$

Sin embargo, las integrales core-electrón y electrón-electrón no colapsan en la forma  $c/R_{AB}$ , ( $R_{AB}$  en Å) para distancias que van más allá del radio de van der Waals. Si se toma el término simple dado más arriba habría una repulsión neta entre átomos o moléculas neutras. Para corregir esto el término de repulsión core-core se aproxima por medio de:

$$E_N(A,B) = Z_A Z_B (AA|BB) \quad (1.71)$$

MODIFICACION MNDO DEL TERMINO CORE-CORE :

En la repulsión core-core también se debe tener en cuenta el apantallamiento decreciente de los núcleos por parte de los

electrones cuando las distancias interatómicas se hacen muy pequeñas. En estas condiciones el término core-core se debe aproximar a la forma clásica.

Para tener en cuenta lo anterior se añade un término adicional a la repulsión core-core básica, que en el MNDO toma la siguiente forma funcional:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) \left( 1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB}) \right) \quad (1.72)$$

donde  $\alpha_A$  es un parámetro atómico. En el caso de las interacciones N-H y O-H la expresión anterior se reemplaza por:

$$E_N(X, H) = Z_X Z_H (s_X s_X | s_H s_H) \left( 1 + \exp(-\alpha_X R_{XH}) (R_{XH})^{-1} + \exp(-\alpha_H R_{XH}) \right) \quad (1.73)$$

donde  $X = N, O$ .

MODIFICACIONES AM1 Y PM3 PARA EL TÉRMINO CORE-CORE:

Estas modificaciones son las mismas que las del MNDO con la suma de un término extra que tiene el fin de reducir la excesiva repulsión justo fuera de las distancias de enlace. El término adicional se considera como un término de atracción de van der Waals. Los términos core-core AM1 y PM3 son:

$$E_N(A, B) = E_N^{\text{MNDO}}(A, B) + Z_A Z_B (R_{AB})^{-1} \left[ \sum_k a_{kA} \exp\left(-b_{kA} (R_{AB} c_{kA})^2\right) + \sum_k a_{kB} \exp\left(-b_{kB} (R_{AB} c_{kB})^2\right) \right] \quad (1.74)$$

Los términos extra definen funciones Gaussianas esféricas, y  $a$ ,  $b$  y  $c$  son parámetros ajustables. El PM3 tiene dos Gaussianas por átomo, mientras que el AM1 tiene de dos a cuatro .

#### 1.4. REFERENCIAS

- /1/ Robin K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pitman Publishing Inc., Gran Bretaña, (1983).
- /2/ G. M. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill, Book Company, Inc., Nueva York, (1962).
- /3/ I. Ando y G. A. Webb, "Theory of NMR Parameters", Academic Press, Nueva York, (1983).
- /4/ C. J. Jameson y J. Mason, en "Multinuclear NMR", Cap. 2, Ed. J.Mason, Plenum Press, Nueva York, segunda edición (1989).
- /5/ H. S. Gutowsky y D. W. McCall, Phys. Rev. 82, 784, (1951).
- /6/ H. S. Gutowsky, D. W. McCall y C. P. Slichter, Phys. Rev. 84, 589, (1951).
- /7/ E. L. Hahn y D. E. Maxwell, Phys. Rev. 84, 1246 (1951).
- /8/ E. L. Hahn y D. E. Maxwell, Phys. Rev. 88, 1070 (1952).
- /9/ W. Weitzler y F. London; Z. Physik 44, 455 (1927).
- /10/ R. Mcweeny y B. T. Sutcliffe; "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, London, (1969)
- /11/ H. Eyring, J. Walter y G. E. Kimball; "Quantum Chemistry", John Wiley and Sons, New York, (1944).
- /12/ a) F.Hund; Z.Physik 51, 759, (1928); idem 73, 1, (1931).  
b) R.S.Mulliken; Phys. Rev. 32, 186, (1928); idem 32, 761, (1928); idem 41, 49, (1932).
- /13/ I.N.Levine; "Quantum Chemistry", Vol. I, Allyn and Bacon, Boston, 1970.
- /14/ M.Born y J.R.Oppenheimer; Ann.Phys. 84, 457, (1927); M.Born y K. Huang en "Dinamical Theory of Crystal Lattices", Claredon Press, Oxford, 1954.
- /15/ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69, (1951); 32, 239, (1960).
- /16/ G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. of London, A205, 541, (1951).

- /17/ J. C. Slater, *Phys Rev.*, 35, 210, (1930).
- /18/ J. A. Pople y R. K. Nesbet; *J. Chem. Phys.*, 22, 571, (1945).
- /19/ H. F. Hameka, "Advanced Quantum Chemistry", Addison-Wesley, Boston (1965).
- /20/ J.J.P. Stewart, Cap. 2, "Reviews in Computational Chemistry" K. B.Lipkowitz and D.B.Boyd Eds., VCH Publishers, New York: pp 45-118, (1991).
- /21/ R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 20, 239 (1952).
- /22/ J. A. Pople y D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, N. York, (1970).
- /23/ (a). J. A. Pople, D. P. Santry y G. A. Seagal, *J. Chem. Phys.*, 43, S129, (1965).  
(b). J. A. Pople y G. A. Seagal, *J. Chem. Phys.*, 43, S136, (1965).
- /24/ J. A. Pople y G. A. Seagal, *J. Chem. Phys.*, 44, 3289, (1966).
- /25/ J. A. Pople, D. L. Beveridge y P. A. Döbosh, *J. Chem. Phys.*, 47, 2026, (1967).
- /26/ N. C. Baird y M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 50, 1262, (1969).
- /27/ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar y D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1285, (1975).
- /28/ L. Oleari, L. DiSipio y G. DeMichells, *Mol. Phys.*, 10, 97, (1966).
- /29/ P. K. K. Pandey y P. Chandra, *Theoret. Chim. Acta*, 50, 211, (1978).
- /30/ M. C. Zerner, Cap. 8, "Reviews in Computational Chemistry", K. B.Lipkowitz and D.B.Boyd Eds., VCH Publishers, New York pp 45-118, (1991).
- /31/ J. J. P. Stewart, *J. of Computer-Aided Molecular Design*, Vol. 4, Número 1, marzo de 1990.

- /32/ M. J. S. Dewar y W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4899, (1977).
- /33/ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, y J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902, (1985).
- /34/. J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem., 10, 209, (1989).
- /35/ J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem., 10, 221, (1989).



## CAPITULO 2: ANALISIS TEORICO DEL ACOPLAMIENTO DE SPIN NUCLEAR

En este capítulo se introducen algunos métodos teóricos para el análisis de la constante de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear,  $J$ .

La primera parte se refiere a la definición de la  $J$  como propiedad de respuesta lineal, ubicándola en la clasificación global de las propiedades moleculares eléctricas y magnéticas. Luego se tratan las interacciones que dan origen a dichas propiedades. Debido a que dichas interacciones contribuyen al hamiltoniano electrónico molecular total con términos relativos pequeños, una forma de introducir las en el problema molecular total consiste en la aplicación de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo sin degeneración /1/; de la que se dan los elementos básicos.

En la tercera sección se define el Propagador de Polarización, partiendo de su relación con la teoría de respuesta lineal de un sistema atómico o molecular. Este formalismo, que constituye una herramienta adecuada para el cálculo de las componentes de segundo orden de  $J$ , proporciona toda la información acerca de un sistema determinado. Su tratamiento aproximado permite obtener esa información a un orden dado, sin el cálculo explícito de las energías y estados excitados. En la cuarta sección se presenta la aplicación de un tratamiento de este tipo, en el primer orden de aproximación conocido como RPA, al cálculo de  $J$ .

Uno de los mayores problemas con los que puede tropezar dicho cálculo es la presencia de inestabilidades y cuasi-inestabilidades de Hartree Fock. En particular las últimas originan serios problemas en el método presentado como desarrollo original de esta tesis (Cap.4). Por esta razón en la quinta sección de este

capítulo se analiza por que causa aparecen, se las clasifica y se mencionan algunas formas de soslayarlas.

Por último se describen los métodos IPPP y CLOPPA en base a los cuales se genera un nuevo procedimiento para el cálculo de  $J$  ( ver Cap.4 ) que, con la versatilidad del esquema CLOPPA, resulta aplicable a compuestos que contienen átomos hasta ahora no parametrizados en los otros procedimientos existentes.

## 2.1. DEFINICION DE PROPIEDADES MOLECULARES ELECTRICAS Y MAGNETICAS

Las propiedades magnéticas y eléctricas de una molécula describen su comportamiento en presencia de campos eléctricos o magnéticos externos. Ellas pueden ser de dos tipos. Por un lado, momentos magnéticos o eléctricos permanentes, los cuales se pueden sondear a través de campos externos. Por el otro, propiedades de respuesta, que la molécula adquiere como consecuencia del campo aplicado; es decir que en este caso la molécula responde a un campo perturbativo. Algunos ejemplos son la polarizabilidad, hiperpolarizabilidad y magnetizabilidad de una molécula. El campo externo puede ser estático ( como el campo magnético permanente en un experimento de RMN) ó dependiente del tiempo (como el campo electromagnético). Si las moléculas contienen núcleos magnéticos, es decir núcleos (N) que tienen un spin nuclear  $I_N$  distinto de cero, el campo magnético asociado se puede tratar como perturbación interna.

Las propiedades magnéticas y eléctricas de la molécula determinan la energía de interacción del sistema molecular con campos externos o internos. Ellas pueden, por lo tanto, definirse a partir de un desarrollo de la energía  $\mathcal{E}$  de una molécula en serie

de Taylor en las siguientes variables: el campo eléctrico uniforme  $E$ , la densidad de flujo magnético uniforme  $B$  y los momentos angulares de spin nuclear  $I_N / 2, 6/$ :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}(E, B, I_N) &= \mathcal{E}^{(0)} \\
 &+ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E_i} \right)_{E=0} E_i + \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial B_j} \right)_{B=0} B_j + \sum_N \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial I_{N,i}} \right) I_{N,i} \\
 &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial E_j} \right)_{E=0} E_i E_j + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B_i \partial B_j} \right)_{B=0} B_i B_j \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{N \neq M} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial I_{N,i} \partial I_{M,j}} \right) I_{N,i} I_{M,j} \\
 &+ \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial B_j} \right)_{E=B=0} E_i B_j + \sum_N \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial I_{N,i} \partial E_j} \right)_{E=0} I_{N,i} E_j \\
 &+ \sum_N \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial I_{N,i} \partial B_j} \right)_{B=0} I_{N,i} B_j \\
 &= \mathcal{E}^{(0)} + \mathcal{E}^{(1)} + \mathcal{E}^{(2)} + \dots
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Los subíndices  $i$  y  $j$  denotan componentes cartesianas vectoriales o tensoriales y son iguales a  $x$ ,  $y$  ó  $z$ ; los subíndices repetidos denotan suma sobre las tres componentes cartesianas.

Las primeras derivadas definen: i) las componentes del momento dipolar eléctrico permanente:

$$\mu_{e_i}^{(0)} = - \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E_i} \right)_{E=0} \tag{2.2}$$

ii) las componentes del momento dipolar magnético permanente ( el cual es cero en moléculas de capa cerrada):

$$m_1^{(0)} = - \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial B_1} \right)_{B=0} \quad (2.3)$$

y iii) las componentes del tensor de acoplamiento hiperfino:

$$A_{N,1} = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial I_{N,1}} \right) \quad (2.4)$$

Las segundas derivadas definen: i) las componentes del tensor de polarizabilidad dipolar estática:

$$\alpha_{1j} = - \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_1 \partial E_j} \right)_{E=0} \quad (2.5)$$

ii) las componentes del tensor de magnetizabilidad:

$$\xi_{1j} = - \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B_1 \partial B_j} \right)_{B=0} \quad (2.6)$$

y iii) las componentes del tensor de acoplamiento spin-spin nuclear indirecto, sobre el cual se desarrolla esta tesis:

$$J_{NM,1j} = \frac{\gamma_N \gamma_H}{h} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial I_{N,1} \partial I_{H,j}} \right) - D_{NM,1j} \quad (2.7)$$

donde  $D_{NH,ij}$  es una componente del tensor de acoplamiento spin-spin nuclear dipolar directo, el cual, tal como se expresara en ( 1.1 ), se promedia a cero en fase líquida debido al movimiento molecular;  $\gamma_{N_1}$  y  $\gamma_N$  son las relaciones giromagnéticas de los dos núcleos magnéticos.

Finalmente, la mezcla de derivadas definen: i) las componentes del tensor de apantallamiento magnético nuclear:

$$\sigma_{N,ij} = \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial I_{N,1} \partial B_j} \right)_{B=0} + 1 \quad (2.8)$$

ii) las componentes del tensor de apantallamiento eléctrico nuclear:

$$\gamma_{N,ij} = \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial I_{N,1} \partial E_j} \right)_{E=0} + 1 \quad (2.9)$$

y iii) las componentes del tensor de magneto-polarizabilidad:

$$G_{ij} = - \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial B_j} \right)_{E=B=0} \quad (2.10)$$

Es así como las propiedades también se pueden clasificar, de acuerdo al orden de las derivadas, como propiedades de primer orden, de segundo orden, etc.

## 2.2. TEORIA DE PERTURBACIONES INDEPENDIENTE DEL TIEMPO

Tal como se expresara en (1.2) la función de onda y la energía y

por lo tanto la estructura y propiedades de una molécula, se determinan en la mecánica cuántica no relativista por medio de la ecuación de Schrödinger. Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer /3/, es decir, considerando la separación del movimiento nuclear respecto del movimiento electrónico, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en ausencia de campo es:

$$\mathcal{H}^{(0,0,0)} | 0^{(0)} \rangle = E^{(0)} | 0^{(0)} \rangle \quad (2.11)$$

donde  $E^{(0)}$  es la energía electrónica,  $|0\rangle$  la función de onda electrónica y  $\mathcal{H}^{(0,0,0)}$  el hamiltoniano electrónico; la conveniencia de esta notación se hará evidente más adelante. En el espacio de Fock, también llamado formalismo de la segunda cuantización /4/, el hamiltoniano libre de campo no relativista viene dado por:

$$\mathcal{H}^{(0,0,0)} = \sum_{r,s} \langle r | h | s \rangle r^\dagger s + \frac{1}{2} \sum_{\substack{r,s \\ t,u}} \langle rs | g | tu \rangle r^\dagger s^\dagger u t \quad (2.12)$$

donde  $\langle r | h | s \rangle$  y  $\langle rs | g | tu \rangle$  son los elementos matriciales de las partes monoeléctronica y bielectrónica del Hamiltoniano; y  $r^\dagger$  y  $s$  son los operadores fermiónicos de creación y aniquilación, respectivamente.

Si se pretende incluir con propiedad la interacción con los campos electromagnéticos externos y las interacciones electromagnéticas internas que provienen del spin nuclear, es necesario usar la teoría de campos y la mecánica cuántica relativista. Sin embargo, los campos considerados normalmente son

débiles y es de uso frecuente una aproximación semi-clásica. Esta aproximación consiste en tratar los campos clásicamente; es decir, incluir sus potenciales vectoriales y escalares en el hamiltoniano no-relativista. Las interacciones con los espines nucleares frecuentemente se agregan en una forma "ad-hoc". El hamiltoniano efectivo no relativista toma la siguiente forma /5/:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0,0,0)} + \mathcal{H}^{(1,0,0)} + \mathcal{H}^{(0,1,0)} + \mathcal{H}^{(0,0,1)} \quad (2.13)$$

$$+ \mathcal{H}^{(0,2,0)} + \mathcal{H}^{(0,0,2)} + \mathcal{H}^{(0,1,1)}$$

+...

donde los supraíndices, de acuerdo a la Ec. (2.1), indican si el término es lineal o cuadrático en el campo eléctrico externo, la densidad de flujo magnético o los momentos angulares de spin nuclear. Los operadores de interacción individuales son:

$\mathcal{H}^{(1,0,0)}$ : interacción con un campo eléctrico estático uniforme.

$\mathcal{H}^{(0,1,0)}$ : interacción con un campo magnético uniforme  
(contribución al término Zeeman electrónico)

$\mathcal{H}^{(0,0,1)}$ : interacción entre los momentos magnéticos nucleares y los momentos magnéticos asociados con el movimiento orbital electrónico (Spin-Orbital Paramagnético) o de spin electrónico S (término de Contacto de Fermi y Spin-Dipolar). Este término es

central en el desarrollo de esta tesis razón por la cual se lo analiza con más detalle. Se lo puede considerar como compuesto por tres términos:

$$\mathcal{H}^{(0,0,1)} = \mathcal{H}_{\text{PSO}} + \mathcal{H}_{\text{SD}} + \mathcal{H}_{\text{FC}} \quad (2.14)$$

donde cada uno de ellos tiene la siguiente expresión:

$$\mathcal{H}_{\text{PSO}} = \frac{2 \hbar \beta}{i} \sum_N \gamma_N \sum_i \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) \times \mathbf{p}_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N|^3} \cdot \mathbf{I}_N \quad (2.15)$$

$$\mathcal{H}_{\text{SD}} = 2\hbar\beta \sum_N \gamma_N \sum_i \frac{3 \left( \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) \right) \left( (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) \cdot \mathbf{I}_N \right) - |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N|^2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I}_N}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N|^5} \quad (2.16)$$

$$\mathcal{H}_{\text{FC}} = \frac{16 \pi \beta \hbar}{3} \sum_N \gamma_N \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I}_N \quad (2.17)$$

Los vectores  $\mathbf{R}_N$  y  $\mathbf{r}_i$  representan a los vectores posición del núcleo  $N$  y del electrón  $i$ ,  $\mathbf{p}_i$  es el operador momento correspondiente al electrón  $i$ . Los demás símbolos tienen el significado habitual [7].

$\mathcal{H}^{(0,1,1)}$ : interacción entre los momentos magnéticos nucleares y el campo magnético externo ( término de Zeeman nuclear y contribución al tensor de apantallamiento nuclear).

$\mathcal{H}^{(0,2,0)}$ : interacción con el cuadrado del campo magnético externo ( contribución diamagnética a la magnetizabilidad).

$\mathcal{H}^{(0,0,2)}$ : interacción de pares de momentos nucleares. Es la contribución spin-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento spin-spin nuclear indirecta.

$$\mathcal{H}^{(0,0,2)} = \mathcal{H}_{\text{DSO}} = \frac{e \hbar \beta}{c} \sum_{N \neq H} \gamma_N \gamma_H \sum_I \left( I_N \left( \frac{(\mathbf{r}_I - \mathbf{R}_H)}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{R}_H|^3} \cdot \frac{(\mathbf{r}_I - \mathbf{R}_N)}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{R}_N|^3} \right) - \frac{(\mathbf{r}_I - \mathbf{R}_H)}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{R}_H|^3} \frac{(\mathbf{r}_I - \mathbf{R}_N)}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{R}_N|^3} \right) I_H \quad (2.18)$$

Las interacciones (2.15)-(2.18) se pueden deducir en forma rigurosa a partir del límite no relativista de la ecuación de Dirac para un electrón en el campo central de un núcleo N con momento magnético  $\bar{\mu}_N$  /8/. Otra forma de obtenerlas consiste en partir de un hamiltoniano no relativista al que se le agrega luego el campo magnético generado por los espines nucleares y electrónicos considerados como dipolos puntuales. Ramsey /9/, procediendo de esta última forma derivó por primera vez las expresiones de las interacciones spin nuclear-electrón anteriores.

Se considera que todos estos términos adicionales en el hamiltoniano son pequeños en relación a  $\mathcal{H}^{(0,0,0)}$ . Por lo tanto se los trata como perturbaciones. Utilizando la teoría de perturbaciones independiente del tiempo sin degeneración /1/, las energías y los autoestados del hamiltoniano se desarrollan en series de potencias de las perturbaciones. Las autofunciones y las energías del hamiltoniano libre de campo son los términos de orden cero:

$$|0\rangle = |0^{(0)}\rangle + |0^{(1)}\rangle + |0^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.19)$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

Substituyendo estos desarrollos en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, se obtienen, como correcciones de primero ( $E^{(1)}$ ) y de segundo ( $E^{(2)}$ ) orden a la energía, las siguientes expresiones:

$$E^{(1)} = \langle 0 | \mathcal{H}^{(0,2,0)} + \mathcal{H}^{(0,0,2)} + \mathcal{H}^{(0,1,1)} | 0 \rangle \quad (2.20)$$

$$E^{(2)} = \langle 0 | \mathcal{H}^{(1,0,0)} + \mathcal{H}^{(0,1,0)} + \mathcal{H}^{(0,0,1)} | 0^{(1)} \rangle \quad (2.21)$$

La corrección de primer orden a la función de onda es todavía desconocida, pero su desarrollo en el conjunto de autoestados del hamiltoniano no perturbado conduce a:

$$E^{(2)} = \quad (2.22)$$

$$\sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}^{(1,0,0)} + \mathcal{H}^{(0,1,0)} + \mathcal{H}^{(0,0,1)} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}^{(1,0,0)} + \mathcal{H}^{(0,1,0)} + \mathcal{H}^{(0,0,1)} | 0 \rangle}{E_0 - E_n}$$

El paso final consiste en insertar en la Ec. (2.20) y en la (2.22) los operadores de interacción. Luego la comparación de las ecuaciones obtenidas con las expresiones de las propiedades, Ecs. (2.2)-(2.10), conduce a las expresiones explícitas de las componentes de la polarizabilidad dipolar  $\alpha$  /10/, la magnetizabilidad  $\xi$  /11/, el tensor de apantallamiento nuclear  $\sigma$  /12/, y la constante de acoplamiento spin-spin nuclear indirecta

/9/. La última, por ser fundamental en esta tesis, se expresa explícitamente:

$$\begin{aligned}
 J_{NM,1J} &= \frac{e \hbar \beta \gamma_N \gamma_H}{c} \\
 &\langle 0 | \left( \frac{(r-R_N)}{|r-R_N|^3} \cdot \frac{(r-R_H)}{|r-R_H|^3} - \frac{(r-R_H)}{|r-R_H|^3} \cdot \frac{(r-R_N)}{|r-R_N|^3} \right) | 0 \rangle \\
 &+ \left[ \frac{\gamma_N \gamma_H}{h} \right] \\
 &\sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \left( \mathcal{H}_{N,PSO} + \mathcal{H}_{N,SD} + \mathcal{H}_{N,FC} \right) | n \rangle \langle n | \left( \mathcal{H}_{H,PSO} + \mathcal{H}_{H,SD} + \mathcal{H}_{H,FC} \right) | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\
 &= J_{NM,1J}^{DSO} + J_{NM,1J}^{PSO} + J_{NM,1J}^{SD} + J_{NM,1J}^{FC} + J_{NM,1J}^{SD/FC} \quad (2.23)
 \end{aligned}$$

En donde la  $J_{NM,1J}^{DSO}$  se obtiene a partir del operador  $\mathcal{H}^{(0,0,2)}$  y la Ec. (2.20); y los términos  $J_{NM,1J}^{PSO}$ ,  $J_{NM,1J}^{SD}$ ,  $J_{NM,1J}^{FC}$  y  $J_{NM,1J}^{SD/FC}$  a partir del  $\mathcal{H}^{(0,0,1)}$  y la Ec. (2.22).

En la siguiente sección, [2.3], se introduce un formalismo que como se verá en la última parte del capítulo ( ver [2.4] ), permite calcular los términos de  $J$  correspondientes a los mecanismos PSO, SD, FC y SD/FC recién mencionados.

### 2.3. METODOS DE CALCULO: DEFINICION DEL PROPAGADOR DE POLARIZACION

La teoría de respuesta lineal de un sistema atómico o molecular

bajo una perturbación dependiente del tiempo está muy relacionada con las funciones de Green de dos tiempos /13-15/. La literatura sobre este tema es extensa ( en /16/ se da una reciente discusión de varios aspectos del mismo); siendo común el uso de varios nombres para referirse esencialmente a la misma entidad: propagador /17/, funciones de Green /18/ o también funciones de respuesta /19/.

En efecto, se puede ver en lo que sigue que la respuesta lineal del sistema está determinada por una integral que contiene a la función de Green retardada de dos tiempos y a la interacción del sistema con la perturbación externa /20/.

Se considera un sistema con un hamiltoniano  $H_0$  independiente del tiempo. Se desea evaluar la respuesta de este sistema con respecto a una perturbación dependiente del tiempo pero espacialmente uniforme,  $W(t)$ , a la que se llama perturbación "mecánica" /13/. La interacción entre el sistema molecular y  $W(t)$ , designada como  $V_t(r)$ , es así función tanto del tiempo como del espacio. Se considera que  $W(t)$  se hace cero en  $t = -\infty$ , por lo que también  $V_{-\infty}(r) = 0$ . Además si se considera que la perturbación  $W(t)$  es periódica, esto implica que  $V_t(r)$  es también periódica y se puede expresar en la forma:

$$V_t(r) = \int_{-\infty}^{\infty} dw V_w(r) e^{-iwt + \epsilon t} \quad (2.24)$$

donde  $\epsilon$  es un infinitésimo positivo que asegura que  $V_{-\infty}(r) = 0$ . Se considera que  $V_t(r)$  es hermítica o sea que:

$$V_w^\dagger = V_{-w} \quad (2.25)$$

y que

$$H |0\rangle = E |0\rangle \quad (2.26)$$

y

$$(H_0 + V_t) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.27)$$

es decir que,  $|0\rangle$  y  $|\Psi\rangle$  son los autoestados exactos del sistema en los casos (dependientes del tiempo) sin perturbar y perturbado respectivamente. La perturbación externa no aparece en la Ec. (2.27) debido a que la perturbación espacialmente uniforme  $W$  no modifica a  $|\Psi\rangle$ .

La teoría de respuesta lineal describe cómo el valor promedio de un operador  $P$  arbitrario evoluciona a partir de que una perturbación externa ha comenzado a actuar. El valor promedio de  $P$  en el estado perturbado se puede expresar como:

$$\langle \Psi | P | \Psi \rangle = \text{Tr}(\rho P) \quad (2.28)$$

Considerando la evolución temporal del operador densidad para el estado  $|\Psi\rangle$  en la representación de interacción /21/:

$$\langle \Psi | P | \Psi \rangle = \langle 0 | P | 0 \rangle \quad (2.29)$$

$$+ i \int_{-\infty}^t \text{Tr} \left[ V_t(t'-t) \rho_0 P - \rho_0 V_t(t'-t) P \right] dt'$$

La invariancia cíclica de la traza,  $\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CAB)$ , se puede usar luego para obtener la expresión final para el desarrollo en el tiempo del valor promedio de  $P$ :

$$\langle \Psi | P | \Psi \rangle = \langle 0 | P | 0 \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle P; V_t(t'-t) \rangle \rangle^r dt' \quad (2.30)$$

Aquí se ha introducido la función de Green de dos tiempos retardada o propagador retardado:

$$\langle\langle P; Q(t) \rangle\rangle^r = -i \Theta(-t) \langle 0 | [ P, Q(t) ] | 0 \rangle \quad (2.31)$$

Cuando se omite el argumento de un operador como P en las Ecs. (2.30) y (2.31) se quiere significar que:

$$P = P(0) \quad (2.32)$$

En la Ec. (2.31)  $\Theta(\tau)$  es la función de Heaviside:

$$\Theta(\tau) = \begin{cases} 1, & \tau > 0 \\ 0, & \tau < 0 \end{cases} \quad (2.33)$$

La Ec. (2.30) muestra cómo el valor promedio de P en el tiempo t es igual al valor promedio en  $t=-\infty$  más una integral que describe la respuesta del sistema a la perturbación "mecánica" externa. El integrando describe cómo la respuesta se propaga a través del sistema desde cualquier tiempo  $t'$  ( $< t$ ) hasta el tiempo t, y explica por qué a la función de Green de dos tiempos frecuentemente se la llama propagador, un nombre introducido originalmente por Feynman.

La interpretación física del propagador depende de los operadores P y Q elegidos. Si ambos son operadores ( que conservan el número de partículas) de un electrón de la forma:

$$P(t) = \sum_{i,j} P_{ij} a_i^\dagger(t) a_j(t) \quad (2.34)$$

entonces  $\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle$  se denomina "propagador de polarización"

## REPRESENTACION ESPECTRAL :

Con el objeto de extraer la información física del propagador de dos tiempos se considera la transformada de Fourier del mismo. Su representación en el espacio E es:

$$\langle\langle P;Q \rangle\rangle_E^r = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle P;Q(t) \rangle\rangle^r e^{-iEt + \epsilon t} dt \quad (2.35)$$

donde  $\epsilon \rightarrow 0^+$  indica que  $\epsilon$  tiende a cero pasando por valores positivos. Se desea ahora expresar  $\langle\langle P;Q \rangle\rangle_E^r$  en una forma que posibilite la interpretación física de este propagador. Insertando la resolución de la identidad,  $1 = \sum_n |n\rangle\langle n|$ , en la Ec. (2.35) y tomando a los operadores P y Q en la representación de Heisenberg se obtiene:

$$\langle\langle P;Q(t) \rangle\rangle^r = -i \Theta(-t) \left\{ \sum_n \langle 0 | P | n \rangle \langle n | e^{iH_0 t} Q e^{-iH_0 t} | 0 \rangle - \sum_n \langle 0 | e^{iH_0 t} Q e^{-iH_0 t} | n \rangle \langle n | P | 0 \rangle \right\} \quad (2.36)$$

Teniendo en cuenta que  $\{ |n\rangle \}$  es un conjunto completo de autoestados de  $H_0$ , e introduciendo luego esta expresión en la Ec. (2.36) se llega a la representación espectral o de Lehman /22/

para el propagador retardado:

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_{E+i\epsilon}^r = \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0 | P | n \rangle \langle n | Q | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\epsilon} - \frac{\langle 0 | Q | n \rangle \langle n | P | 0 \rangle}{E + E_n - E_0 + i\epsilon} \right\} \quad (2.37)$$

donde se excluye el término  $|n\rangle = |0\rangle$  debido a que no contribuye a la suma /20/.

PROPAGADORES DE DOS TIEMPOS Y SU INTERPRETACION FISICA :

El propagador retardado se ha utilizado como introducción al tema. Pero se pueden definir otros dos tipos de propagadores que están muy relacionados con aquél. Estos son el propagador "avanzado":

$$\langle\langle P; Q(t) \rangle\rangle^a = i \theta(t) \langle 0 | [ P, Q(t) ] | 0 \rangle \quad (2.38)$$

y el propagador "causal":

$$\langle\langle P; Q(t) \rangle\rangle^c = -i \theta(-t) \langle 0 | [ P, Q(t) ] | 0 \rangle + i \theta(t) \langle 0 | [ P, Q(t) ] | 0 \rangle \quad (2.39)$$

El signo negativo del segundo término de la última ecuación se

aplica cuando tanto P como Q son operadores bosónicos, mientras que el signo positivo se elige cuando ambos son operadores fermiónicos . Solamente el operador causal es distinto de cero tanto para intervalos de tiempo positivos como negativos.

Se puede demostrar que la representación espectral del propagador avanzado tiene la misma expresión dada en la Ec. (2.37) excepto que el valor  $+i\epsilon$  se debe reemplazar por  $-i\epsilon$  en el denominador de ambos términos /13/. Para el operador causal la representación espectral se obtiene reemplazando  $+i\epsilon$  por  $-i\epsilon$  solamente en el último término de la Ec. (2.37). O sea:

$$\begin{aligned} \langle\langle P;Q \rangle\rangle_{E+i\epsilon}^c = & \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0 | P | n \rangle \langle n | Q | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\epsilon} \right. \\ & \left. - \frac{\langle 0 | Q | n \rangle \langle n | P | 0 \rangle}{E + E_n - E_0 - i\epsilon} \right\} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Es así como los tres tipos de propagadores tienen la misma parte real.

Los polos del propagador retardado se ubican debajo del eje real. El propagador avanzado tiene todos sus polos arriba del eje real. En el caso del causal se encuentran arriba del eje real en un semiplano de energía y abajo del mismo eje en el otro semiplano. Los valores reales de los polos son en los tres casos:

$$E = \pm ( E_n - E_0 ) \quad (2.41)$$

esto es, son iguales a las energías de excitación del sistema. Los residuos correspondientes son:

$$P_{0n} = \langle 0 | P | n \rangle \quad (2.42)$$

que representan a los momentos de transición.

Entonces la interpretación física del propagador de polarización dependiente de la energía es la siguiente: los polos corresponden a las energías de excitación, los residuos a los correspondientes momentos de transición, y el propagador en sí mismo determina las magnitudes de respuesta lineal.

#### ECUACION DE MOVIMIENTO :

Ya que la forma del propagador dependiente de la energía es de mayor interés que la dependiente del tiempo, se derivará la ecuación de movimiento del primero. Se parte de que el operador  $P(t)$ , en la representación de Heisenberg, verifica la siguiente ecuación:

$$i \frac{dP(t)}{dt} = [ P(t), H_0 ] \quad (2.43)$$

en donde se considera  $\hbar = 1$ .

La derivada temporal del propagador es entonces:

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle P; Q(t) \rangle\rangle = -\delta(t) \langle 0 | [ P, Q ] | 0 \rangle + \langle\langle P; [ Q(t), H_0 ] \rangle\rangle \quad (2.44)$$

Esta relación vale para los tres tipos de propagadores razón por la cual se omiten los supraíndices en los doble-brackets. La transformación inversa del propagador retardado ( Ec. (2.35) ) y la correspondiente transformación para el propagador causal y para el avanzado se pueden escribir también en la misma forma:

$$\langle\langle P; Q(t) \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle P; Q \rangle\rangle_E e^{iEt} dE \quad (2.45)$$

E es ahora una variable compleja de la forma  $E + ic$  ó  $E - ic$  de acuerdo al propagador que se elija. Insertando esta ecuación en la anterior y usando el hecho de que:

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} dE \quad (2.46)$$

se obtiene:

$$-E \langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = -\langle 0 | [P, Q] | 0 \rangle + \langle\langle P; [Q, H_0] \rangle\rangle_E \quad (2.47)$$

iterando sobre la misma ecuación se llega a:

$$\begin{aligned} \langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = & E^{-1} \langle 0 | [P, Q] | 0 \rangle + E^{-2} \langle 0 | \left[ P; [Q, H_0] \right] | 0 \rangle \\ & + E^{-3} \langle 0 | \left[ P, [H_0, [H_0, Q]] \right] | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

Esta ecuación constituye el desarrollo en momentos del propagador /17/.

Con el objeto de expresar este desarrollo en una forma más compacta es usual introducir el formalismo de superoperadores /23/. Los operadores  $P, Q$ , etc. se construyen como elementos de un espacio de superoperadores con un producto binario que por

definición es:

$$(P|Q) = \langle 0 | [ P^\dagger , Q ] | 0 \rangle \quad (2.49)$$

Los efectos del superoperador hamiltoniano,  $\hat{H}_0$ , y del superoperador identidad,  $\hat{I}$ , sobre un elemento P en el espacio de superoperadores se define como:

$$\hat{H} P = [ H , P ] \quad (2.50)$$

y

$$\hat{I} P = P \quad (2.51)$$

Usando la notación de las Ecs. (2.50), (2.51) y (2.49), la Ec. (2.49) resulta :

$$\langle\langle P;Q \rangle\rangle_E = \frac{1}{E} E^{-1} ( P^\dagger | Q ) + E^{-2} ( P^\dagger | \hat{H}_0 Q ) + E^{-3} ( P^\dagger | \hat{H}_0^2 Q ) \dots \quad (2.52)$$

Si se define la resolvente del superoperador por medio del siguiente desarrollo:

$$\left( E \hat{I} - \hat{H}_0 \right)^{-1} = \frac{1}{E} \left[ \hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\hat{H}_0}{E} \right)^n \right] \quad (2.53)$$

luego, la Eq. (2.52) se puede escribir en forma compacta como:

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = \left( P^\dagger \mid (E \hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} \mid Q \right) \quad (2.54)$$

A efectos de facilitar el cálculo se hace conveniente tomar la proyección interna /24/ de la resolvente del superoperador:

$$\left( E \hat{I} - \hat{H}_0 \right)^{-1} = \mid \tilde{h} \rangle \langle h \mid (E \hat{I} - \hat{H}_0 \mid \tilde{h} \rangle)^{-1} \langle h \mid \quad (2.55)$$

donde  $h$  es un ordenamiento completo de operadores dado como un vector columna y  $\tilde{h}$  a uno traspuesto dado como un vector fila. Insertando la Ec. (2.55) en la Ec. (2.54) se tiene (cambiando  $P$  por  $P^\dagger$ ):

$$\langle\langle P^\dagger; Q \rangle\rangle_E = (P^\dagger \mid \tilde{h} \rangle \langle h \mid (E \hat{I} - \hat{H}_0 \mid \tilde{h} \rangle)^{-1} \langle h \mid Q \rangle) \quad (2.56)$$

que es la expresión final de la ecuación de movimiento exacta. Lo que sigue se refiere a la obtención de una solución aproximada para esta ecuación.

Cabe puntualizar que la Ec. (2.56) vale para los tres tipos de propagador.

En la Ec. (2.55)  $h$  representa un ordenamiento completo de operadores. Esto significa que cuando  $h$  opera sobre  $\mid 0 \rangle$ , por ejemplo  $h \mid 0 \rangle = \mid n \rangle$ , debe generar todos los estados excitados posibles  $\left\{ \mid n \rangle \right\}$  del sistema.

Con respecto al estado de HF /25/ los operadores  $h$  forman un

luego, la Eq. (2.52) se puede escribir en forma compacta como:

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = \left( P^\dagger \mid (E \hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} \mid Q \right) \quad (2.54)$$

A efectos de facilitar el cálculo se hace conveniente tomar la proyección interna /24/ de la resolvente del superoperador:

$$\left( E \hat{I} - \hat{H}_0 \right)^{-1} = \mid \tilde{h} \rangle \langle h \mid (E \hat{I} - \hat{H}_0 \mid \tilde{h} \rangle)^{-1} \langle h \mid \quad (2.55)$$

donde  $h$  es un ordenamiento completo de operadores dado como un vector columna y  $\tilde{h}$  a uno traspuesto dado como un vector fila. Insertando la Ec. (2.55) en la Ec. (2.54) se tiene (cambiando  $P$  por  $P^\dagger$ ):

$$\langle\langle P^\dagger; Q \rangle\rangle_E = (P^\dagger \mid \tilde{h} \rangle \langle h \mid (E \hat{I} - \hat{H}_0 \mid \tilde{h} \rangle)^{-1} \langle h \mid Q \rangle) \quad (2.56)$$

que es la expresión final de la ecuación de movimiento exacta. Lo que sigue se refiere a la obtención de una solución aproximada para esta ecuación.

Cabe puntualizar que la Ec. (2.56) vale para los tres tipos de propagador.

En la Ec. (2.55)  $h$  representa un ordenamiento completo de operadores. Esto significa que cuando  $h$  opera sobre  $\mid 0 \rangle$ , por ejemplo  $h \mid 0 \rangle = \mid n \rangle$ , debe generar todos los estados excitados posibles  $\left\{ \mid n \rangle \right\}$  del sistema.

Con respecto al estado de HF /25/ los operadores  $h$  forman un

conjunto completo de operadores de excitación partícula-agujero ( $q^\dagger$ ), agujero-partícula ( $q$ ), dos-partícula-dos-agujero ( $q^\dagger q^\dagger$ ), dos-agujero-dos-partícula ( $qq$ ), etc.

$$h = \{ h_2, h_4, h_6, \dots \}$$

$$h_2 = \{ q^\dagger, q \} = \{ a^\dagger i, i^\dagger a \} \quad (2.57)$$

$$h_4 = \{ q^\dagger q^\dagger, qq \} = \{ a^\dagger i b^\dagger j, j^\dagger b i^\dagger a \}$$

⋮

donde  $a^\dagger$  y  $a$  son operadores segundo-cuantizados de creación y aniquilación respectivamente. Las letras  $(i, j, \dots)$  denotan orbitales de HF ocupados (agujeros) y las letras  $(a, b, \dots)$  orbitales de HF vacantes (partículas). En la aproximación de la Ec. (2.56) (y desde luego del propagador de polarización) se deben dar dos pasos, éstos son: primeramente, elegir un ansatz aproximado para el estado de referencia, en principio exacto, en la definición del producto binario (2.49); luego, truncar el conjunto completo de operadores  $h$ .

En general los métodos perturbativos del propagador de polarización se basan en el desarrollo perturbativo de Moller-Plesset /26/ del estado de referencia:

$$|0\rangle = N (|HF\rangle + |0^{(1)}\rangle + |0^{(2)}\rangle + \dots) \quad (2.58)$$

y en la partición del hamiltoniano no perturbado en el operador de Fock  $\mathcal{H}_F$  y el potencial de fluctuación  $V_{FI}$ .

La aproximación de orden  $n$  del propagador de polarización se obtiene luego a partir de la elección de los términos apropiados en los tres productos binarios de la Ec. (2.56) e incluyendo el potencial de fluctuación al orden  $n$ .

En el primer orden de aproximación, conocido como RPA (Random Phase Aproximation) /17/, el ordenamiento de operadores se construye solamente con los operadores de excitación y de desexcitación  $\{q^\dagger, q\}$  y el estado de referencia es el de Hartree-Fock. Esta aproximación también se puede derivar a partir de un principio variacional dependiente del tiempo /27/.

Para la aproximación de segundo orden del propagador de polarización (SOPPA) /20/ se deben incluir también los operadores dos partícula-dos agujero y dos agujero-dos partícula  $\{q^\dagger q^\dagger, q q\}$  en el ordenamiento  $h$ .

La forma natural de extender el propagador a órdenes superiores consiste entonces en ir incluyendo una mayor cantidad de operadores en el ordenamiento truncado e ir tomando más términos en el desarrollo perturbativo del estado de referencia.

#### 2.4. LA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO DE SPIN-SPIN Y EL METODO DEL PROPAGADOR DE POLARIZACION

La interacción indirecta spin-spin se describe por medio de un hamiltoniano fenomenológico bilineal en los espines nucleares, ( Ec. (1.13) ). La constante de acoplamiento  $J$  se obtiene entonces, tal como se expresa en la sección [2.2], de aquellas interacciones núcleo-electrón que originan correcciones a la energía del sistema que sean bilineales en los espines nucleares. Las interacciones relevantes se dieron en las Ecs. (2.15) a (2.18). La correspondiente a la Ec. (2.18) es en sí misma bilineal en los

espines nucleares por lo que contribuye a correcciones de primer orden a la energía electrónica. Sin embargo a los restantes términos, como se ha demostrado en la sección [2.2], se les debe aplicar la teoría de perturbaciones de segundo orden con el fin de obtener términos bilineales en dichos espines.

Las correcciones de segundo orden de Rayleigh-Schrödinger pueden derivarse a partir de propagadores de la forma  $\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle$ , expresión en la cual P y Q representan a operadores de un cuerpo, que se define mediante la Ec. (2.39). Ya se ha visto en la sección [2.3] que la transformada de Fourier de la Ec. (2.39) conduce al propagador en el espacio de las energías, Ec. (2.40):

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_{E+i\epsilon}^C = \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0 | P | n \rangle \langle n | Q | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\epsilon} - \frac{\langle 0 | Q | n \rangle \langle n | P | 0 \rangle}{E + E_n - E_0 - i\epsilon} \right\} \quad (2.59)$$

Tomando la parte real de la Ec. (2.59) y fijando  $P=Q=V$ , siendo V un hamiltoniano perturbativo, y evaluándola en  $E=0$ , se encuentra que:

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | V | n \rangle \langle n | V | 0 \rangle}{E_0 - E_n} = (1/2) \text{Re} \langle\langle V; V \rangle\rangle_{E=0} \quad (2.60)$$

con lo que a partir del formalismo del propagador de polarización se ha encontrado la corrección de segundo orden a la energía correspondiente a la teoría de Rayleigh-Schrödinger (ver Ec. (2.22)).

Para las constantes de acoplamiento de spin-spin indirecto, la

$$V = \sum_{r,s} v_{rs} r^\dagger s \quad (2.67)$$

donde  $r^\dagger$  ( $s$ ) son operadores de creación (aniquilación). El propagador  $\langle\langle V; V \rangle\rangle$  se puede evaluar una vez que se conocen los llamados propagadores de polarización  $\langle\langle r^\dagger s ; t^\dagger u \rangle\rangle$ . La evaluación de estas cantidades depende solamente del hamiltoniano no perturbado del sistema. Existen diferentes aproximaciones para calcularlos. Si se toma la solución de Hartree-Fock  $|HF\rangle$  como el estado fundamental, los propagadores fundamentales se reúnen en la siguiente matriz:

$$P(E) = \begin{bmatrix} \langle\langle i^\dagger a ; b^\dagger j \rangle\rangle & \langle\langle i^\dagger a ; j^\dagger b \rangle\rangle \\ \langle\langle a^\dagger i ; b^\dagger j \rangle\rangle & \langle\langle a^\dagger i ; j^\dagger b \rangle\rangle \end{bmatrix} \quad (2.68)$$

donde, como antes,  $a, b, \dots$  ( $i, j, \dots$ ) designan spin-orbitales vacantes (ocupados) de la solución de HF. En la aproximación RPA, el  $P(E)$  viene dado por:

$$P(E) = \begin{bmatrix} EI - A & -B \\ -B^* & EI - A^* \end{bmatrix}^{-1} \quad (2.69)$$

donde:

$$A_{ia,jb} = \langle \left[ \left[ i^\dagger a, H \right], b^\dagger j \right] \rangle$$

$$B_{ia,jb} = \langle \left[ \left[ i^\dagger a, H \right], j^\dagger b \right] \rangle \quad (2.70)$$

el valor medio de las Ecs. (2.70) se toma con respecto al estado de Hartree-Fock,  $|\text{HF}\rangle$ .

La utilización del propagador de polarización en este nivel de aproximación aplicado al cálculo de constantes de acoplamiento indirecto, conduce a resultados equivalentes a aquéllos obtenidos con métodos más ampliamente usados en la literatura: el FPT (Finite Perturbation Theory) /29/ y el SCPT (Self Consistent Perturbation Theory) /30/. Ambos corresponden a implementaciones del método de CHF (Coupled Hartree-Fock) /31/.

A partir de su definición, el propagador de polarización se puede usar para reobtener la matriz densidad de dos cuerpos. Sin embargo, si se usa la aproximación RPA, la matriz densidad de dos cuerpos que se obtiene no es la que corresponde al estado fundamental de HF. Esta inconsistencia de la aproximación RPA se origina en la matriz  $B$ , que agrega correcciones debidas a la correlación electrónica al propagador.

La aproximación más cruda para la corrección de segundo orden a la energía consiste en escribir los estados excitados del sistema como combinaciones de excitaciones simples  $a_i^\dagger$  del estado  $|\text{HF}\rangle$ . Esta se denomina aproximación MECI (Mono-Excited CI); es equivalente a la TDA (Tamm Damcoff Approximation) y se obtiene haciendo  $B=0$  en la Ec. (2.69). Esta aproximación resulta consistente, para la matriz densidad de dos cuerpos en el sentido mencionado más arriba, con respecto al estado fundamental de HF /32/.

De acuerdo a la simetría de spin y al carácter real ó imaginario del hamiltoniano perturbativo, el propagador toma expresiones diferentes. Estas se escriben en términos de matrices  $A$  y  $B$  singlete y triplete:

$${}^1A_{1a, jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} + 2 \langle aj|ib\rangle - \langle aj|bi\rangle$$

$${}^3A_{1a, jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} - \langle aj|bi\rangle$$

(2.71)

$${}^1B_{1a, jb} = \langle ab|ji\rangle - 2 \langle ab|ij\rangle$$

$${}^3B_{1a, jb} = \langle ab|ji\rangle$$

donde a, b, i, j designan orbitales espaciales y

$$\begin{aligned} \langle ab|ji\rangle &= \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) (r_{12})^{-1} \varphi_j(1) \varphi_i(2) dv(1) dv(2) \\ &= \langle aj|bi\rangle \end{aligned}$$

Las expresiones explícitas de las diferentes contribuciones al tensor de acoplamiento spin-spin dentro de la aproximación RPA son:

$$J^{FC}(N, M) = -(4\beta/3)^2 \hbar \gamma_N \gamma_M \sum_{1a, jb} U_{1a, N}^{FC} ({}^3A - {}^3B)_{1a, jb}^{-1} U^{FC} \quad (2.72)$$

$$J^{PSO, \alpha\beta}(N, M) = -(4\beta)^2 \hbar \gamma_N \gamma_M \sum_{1a, jb} U_{1a, N}^{PSO, \alpha} ({}^1A + {}^1B)_{1a, jb}^{-1} U^{PSO, \beta} \quad (2.73)$$

$$J^{SD, \alpha\beta}(N, M) = -(2\beta)^2 \hbar \gamma_N \gamma_M \sum_{1a, jb} \left[ \sum_{\nu} U_{1a, N}^{SD, \alpha\nu} U_{jb, M}^{SD, \beta\nu} \right] ({}^3A - {}^3B)_{1a, jb}^{-1} \quad (2.74)$$

$$J^{FC/SD, \alpha\beta}(N, M) = -(8\beta^2 \hbar / 3) \gamma_N \gamma_M \sum_{|a, |b} \left[ \begin{array}{cc} U_{|a, N}^{FC} & U_{|b, M}^{SD, \alpha\beta} \\ + U_{|b, M}^{FC} & U_{|a, N}^{SD, \alpha\beta} \end{array} \right] \left( \begin{array}{c} 3A & -3B \\ |a, |b \end{array} \right)^{-1} \quad (2.75)$$

expresión en la cual los elementos matriciales de los hamiltonianos perturbativos (2.15) a (2.17) son:

$$U_{|a, N}^{FC} = \langle i | \delta(r - R_N) | a \rangle \quad (2.75)$$

$$U_{|a, N}^{PSO, \alpha} = \langle i | L^\alpha / i\hbar r_N^3 | a \rangle \quad (2.76)$$

$$U_{|a, N}^{SD, \alpha\beta} = \langle i | (3 r_{N\alpha} r_{N\beta} r_N^{-5} - \delta_{\alpha\beta} r_N^{-3}) | a \rangle \quad (2.77)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son componentes cartesianas. La contribución FC Ec. (2.72) es isotrópica. En cambio, tanto la  $J_{N, M}^{PSO, \sigma\beta}$ , Ec. (2.73), como la  $J_{N, M}^{SD, \sigma\beta}$ , Ec. (2.74), son tensores no simétricos. Los símbolos restantes tienen el significado habitual.

## 2.5. INESTABILIDADES DE HARTREE-FOCK

El desarrollo de esta sección se basa en algunos trabajos anteriores /33, 60, 61/.

El modelo RHF en moléculas involucra tres tipos de restricciones de simetría sobre el determinante de Slater: que sea real, que esté adaptado a la simetría espacial y que sea una

autofunción de  $S^2$  y de  $S_z$  (simetría de spin).

En cuanto a la simetría de spin se pueden distinguir varios casos: a) Si la molécula posee un número par de electrones se puede elegir un determinante singlete que posea pares de electrones con idéntica parte espacial y espines antiparalelos. Este determinante se denomina de capa cerrada ó "closed-shell" (CS-RHF). b) Para una molécula con un número impar de electrones se puede construir un determinante que corresponda a un doblete. Si hay dos electrones no apareados se puede construir un singlete y un triplete /34/. Estas configuraciones se conocen como de capa abierta ó "open-shell" (OS-RHF). Métodos tales como el operador de acoplamiento de Roothaan /35/ son adecuados para tratar estas configuraciones de capa abierta. Los cálculos se realizan manteniendo las restricciones de SO reales y adaptados al spin; esto ocurre tanto en CS-RHF como en OS-RHF. En /33/ se dan ejemplos de estos esquemas.

Se puede demostrar /33/ que la aproximación de HF, si se emplea el formalismo de las funciones de Green, consiste en suponer que la forma iterativa de la ecuación de movimiento del propagador electrónico,  $\langle\langle r^\dagger; s \rangle\rangle$ , es sumable mediante una serie geométrica /36/. Este esquema permite efectuar un cálculo autoconsistente de dicho propagador. El estado asociado con esta aproximación posee cualidades estacionarias similares a las requeridas en el esquema de HF en el formalismo de la primera cuantización. Para demostrar esto se debe analizar la primera y segunda variación de la energía correspondiente al estado obtenido mediante esta aproximación. Se encuentra que la primera variación es igual a cero /33/ lo que permite concluir que la aproximación geométrica de la ecuación de movimiento consistente con Hartree-Fock, posee cualidades de extremo similares a la aproximación "clásica", en donde se usa un principio variacional. El carácter del extremo hallado se puede

evaluar mediante el resultado de la segunda variación de la energía. Para asegurar que la energía esté en un mínimo se debe exigir que aquélla sea mayor que cero. Se demuestra /33/ que esto ocurre solamente si:

$$\Delta = \begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} > 0 \quad (2.78)$$

es definida positiva. Donde  $A$  y  $B$  tienen las siguientes expresiones:

$$A = \langle [ [q^\dagger, H], q ] \rangle \quad (2.79)$$

$$B = \langle [ [q, H], q ] \rangle$$

donde como ya se ha visto  $q^\dagger$  es la fila de operadores bosónicos que producen una excitación de una partícula-un agujero al estado  $|HF\rangle$ ; los elementos de estas matrices se han dado en la Ec. (2.70).

El extremo tiene carácter de punto de ensilladura en el caso de que existan autovalores positivos y negativos, y es un máximo sólomente si todos los autovalores son negativos.

En lo que sigue se trata la clasificación de las inestabilidades de HF. Se analiza solamente el caso en el que los SO son reales. De esta manera la condición de estabilidad de Ec. (2.78) se escribe:

$$\Delta = \begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} > 0 \quad (2.80)$$

A partir de  $\dim U = \dim \Delta$  se genera la siguiente transformación unitaria:

$$U = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} > 0 \quad (2.81)$$

mediante la cual la condición de estabilidad se puede expresar como:

$$U \Delta U^\dagger = \begin{bmatrix} A + B & 0 \\ 0 & A - B \end{bmatrix} > 0 \quad (2.82)$$

lo que significa que todos los autovalores de  $(A \pm B)$  deben ser mayores que cero. Si se pretende estudiar la estabilidad de un estado  $|HF\rangle$  del tipo CS-RHF, lo que quiere decir que está formado por orbitales espaciales doblemente ocupados con spin  $\alpha$  y con spin  $\beta$ , se pueden introducir operadores de partícula agujero tensoriales singlete y triplete /13/ para generar transformaciones a una nueva base, de donde el problema resulta separado en ocho bloques. Es decir que la consideración explícita de las variables de spin genera la siguiente partición del propagador:

$$A - B = \frac{1}{2} W \begin{bmatrix} {}^3A & -{}^3B & 0 & 0 \\ 0 & {}^3A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & {}^3A & -{}^3B \\ 0 & 0 & 0 & {}^3A & +{}^3B \end{bmatrix} W \quad (2.83)$$

$$A + B = \frac{1}{2} W \begin{bmatrix} {}^1A & +{}^1B & 0 & 0 \\ 0 & {}^1A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & {}^1A & +{}^1B \\ 0 & 0 & 0 & {}^1A & -{}^1B \end{bmatrix} W \quad (2.84)$$

donde  $W$  es:

$$W = \begin{bmatrix} 1 & 1 & & & \\ 1 & -1 & & & \\ & & 0 & & \\ & & & 1 & 1 \\ & & & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.85)$$

Un elemento de las matrices (2.83) y (2.84),  $(A \pm B)_{ia,jb}$ , donde  $i, a, j, b$  indican sólo la parte espacial, se construye en base a las expresiones dadas en la Ec. (2.70).

Se han generado entonces ocho subproblemas:

- a)  ${}^1A - {}^1B$
- b)  ${}^3A - {}^3B$ , tres veces degenerado.
- c)  ${}^1A + {}^1B = {}^3A + {}^3B$ , cuatro veces degenerado.

Ahora se está en condiciones de realizar la clasificación de las inestabilidades de HF. Si alguna de estas matrices tiene autovalores negativos, entonces las inestabilidades se denominan: de tipo singlete, de tipo no-singlete ó de tipo no-real, de acuerdo a si la matriz es del tipo (a), (b) ó (c) respectivamente. La primera está asociada a la restricción espacial del estado CS-RHF, la segunda a la restricción de spin y la tercera a la restricción de SO reales.

La presencia de una inestabilidad en la función CS-RHF indica la existencia de otro determinante de Slater con energía menor que el considerado. El carácter del extremo depende de los autovalores de las matrices  $({}^1, {}^3A \pm {}^1, {}^3B)$ . El punto de ensilladura corresponde a la situación en que alguna de ellas (aunque no todas) poseen autovalores negativos.

El hecho de que todas las matrices mencionadas antes sean

definidas positivas es condición necesaria pero no suficiente para que el extremo sea un mínimo absoluto. Esto se debe a que el análisis aquí efectuado corresponde solamente al carácter local del extremo.

En el esquema de HF, si se busca el mínimo absoluto de la energía, se pierden generalmente las propiedades de simetría de la función de onda aproximada del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger; y si se mantienen las propiedades de simetría, la energía aumenta considerablemente debido a esta restricción. A esta situación se la refiere como el "dilema de simetría" /37,38,39/, problema que el análisis de inestabilidades llevado a cabo aquí deja pendiente.

Si la inestabilidad es de tipo singlete, el o los autovectores asociados a los autovalores negativos se pueden utilizar para generar un nuevo conjunto de SO (que generalmente resultan no adaptados a la simetría espacial), con los cuales hallar a través de un proceso autoconsistente el determinante con menor energía.

En el caso de inestabilidades no reales, problema que es raramente encontrado en aplicaciones prácticas, se extiende la base de SO con el objeto de utilizar funciones complejas.

Para la situación de inestabilidades no-singlete, se puede levantar la restricción de spin efectuando, por ejemplo, un cálculo DODS ("Different Orbitals for Different Spins") /33/. Dicho tipo de inestabilidad tiene particular influencia en los tipos de cálculos realizados en este trabajo de tesis. Por ello en lo que sigue se verá por qué razón aparecen, qué consecuencias traen aparejadas y de qué forma se las puede soslayar en el caso particular del cálculo de Js.

Tanto el hamiltoniano de interacción FC ( ver Ec. (2.17) ) como el SD ( ver Ec. (2.16) ), que se utilizan en el cálculo de la constante de acoplamiento de spin-spin indirecto, dependen del spin electrónico S. Por lo tanto si un cálculo de un sólo determinante para el estado fundamental corresponde a una configuración de capa cerrada con energía superior al de capa abierta, la teoría de perturbaciones debe aplicarse con gran precaución pues estos términos podrían originar resultados carentes de significado físico. Una situación de ese tipo, de acuerdo a lo desarrollado antes, se describe diciendo que la función de onda presenta una inestabilidad de Hartree-Fock del tipo no-singlete. Por otro lado, si la energía de la configuración de capa cerrada presenta un mínimo poco marcado se habla de una cuasi-inestabilidad no-singlete. La relación entre las inestabilidades y cuasi-inestabilidades de H-F y un cálculo de J al nivel RPA es directa, ver Ecs. (2.72) y (2.74). Si la inestabilidad es de tipo no-singlete, caso en el cual la matriz  $({}^3A - {}^3B)$  no es definida positiva, es imposible llevar a cabo el cálculo de las contribuciones FC y SD a la J. Si la matriz  $({}^3A - {}^3B)$  es definida positiva pero posee autovalores próximos a cero se encuentra una cuasi-inestabilidad de HF de tipo no-singlete. En este caso la aplicación de la teoría de perturbaciones al cálculo de las contribuciones FC y SD genera resultados no confiables y en general sobrevaluados. La aparición de alguna de estas situaciones es uno de los mayores problemas con que puede tropezar el cálculo de la constante de acoplamiento de spin-spin indirecto. En particular la última de ellas afecta en forma importante a las aplicaciones presentadas en el Capítulo 4.

Los problemas de inestabilidades de HF de tipo no-singlete en

compuestos no saturados han aparecido en cálculos de tipo HF tanto ab-initio como en los efectuados mediante los métodos semiempíricos INDO/S y MNDO /40/. Estas situaciones se originan frecuentemente en el sistema electrónico  $\pi$ . Si bien los electrones que ocupan orbitales de simetría  $\pi$  no pueden interactuar por contacto de Fermi con los núcleos magnéticos debido a los nodos que presentan esos orbitales en la zona de aquéllos, pueden adquirir una polarización de spin a través de interacciones de intercambio  $\sigma$ - $\pi$ . Es por ello que esta inestabilidad se puede soslayar recurriendo a una aproximación mas pobre que no tenga en cuenta las interacciones de intercambio  $\sigma$ - $\pi$ . Esto se puede lograr en forma equivalente trabajando tanto sobre la función de onda del estado fundamental como sobre la etapa perturbativa.

La primer alternativa consiste, por ejemplo, en recurrir al método CNDO/2 en vez del INDO, ó a otros como él que desprecien las interacciones de intercambio mencionadas.

La segunda opción es el caso, por ejemplo, de la aproximación MECI ó TDA, que ya se ha definido en la sección [2.4]. Fukui y otros /41/ han demostrado que efectivamente en este tipo de aproximación los orbitales  $\pi$  no pueden spin polarizarse, lo mismo ocurre mediante la aproximación SOS de Towl y Schaumburg /42/. Sin embargo se debe tener en cuenta que los resultados obtenidos mediante estas aproximaciones difieren de los valores CHF (ó RPA) no sólomente en la componente transmitida mediante electrones  $\pi$ , sino también en la componente  $\sigma$ .

Otra forma de encarar la solución del problema es pasar a una mejor aproximación en donde se incluya un mayor grado de correlación electrónica. Se han informado muchos estudios con

cálculos ab-initio en los cuales se aplican aproximaciones que superan a la RPA, con el objeto de soslayar los problemas de inestabilidades en compuestos no saturados. Tales estudios se condensan anualmente en las series sobre RMN de la "Royal Society of Chemistry" /43/. En un nivel semiempírico, la aproximación del propagador autoconsistente (SPPA) /44/, ha demostrado ser útil en el tratamiento de este problema /45,46/. De aquí no se debe inferir que necesariamente sea el hecho físico de la correlación electrónica el que está afectando dichos acoplamientos. Esta afirmación se corrobora, por ejemplo, en estudios realizados en compuestos no saturados en los cuales se ve cómo algunos problemas de inestabilidad se reducen notablemente al incluir funciones de polarización en la base de orbitales gaussianos /47/. Es así como estas inestabilidades y cuasi-inestabilidades han dificultado el estudio concreto de cuáles son los efectos de la correlación electrónica sobre dichas constantes.

El uso de la técnica IPPP /48, 49, 50/, descrita en la sección [2.7], que para estos casos consiste en proyectar internamente el propagador de polarización sobre el sistema molecular  $\sigma$  y desprestigiar la componente transmitida a través del sistema electrónico  $\pi$ , proporciona una aproximación diferente en la superación de los problemas de inestabilidades de HF. Sin embargo, procediendo de esa forma se pierde la posibilidad de estudiar muchos problemas de la espectroscopía de RMN orgánica. Para tales problemas se hace indispensable o bien recurrir a aproximaciones superiores a la RPA, o bien emplear funciones de onda multideterminantales. Para cualquiera de estas dos alternativas aún queda una cuestión fundamental no resuelta: cómo hacer para que los cálculos, correspondientes a problemas de interés químico, mantengan sus requerimientos computacionales dentro de límites

razonables.

## 2.6. EL PROCEDIMIENTO DE LOCALIZACION

En esta sección se describe el método de localización de OM de Engelmann, que es una generalización del método de Verwoerd /51/ usado en forma repetitiva. Este procedimiento se aplica luego en la sección [2.7].

El método consiste en obtener los OM localizados (OML) mediante una combinación lineal de OMs canónicos, de tal forma que se tenga una máxima proyección sobre un conjunto de OAs pertenecientes al fragmento molecular sobre el cual se pretende que estén localizados los OMLs. Se espera que esos OMLs representen a la densidad electrónica del fragmento de interés. En efecto, los OMLs deben maximizar un operador densidad local el cual, en términos de la base local de OAs y considerando que estos son ortonormales se puede escribir como:

$$\rho_{\text{local}} = \sum_{\mu, \nu}^{\text{local}} \langle \mu | \rho | \nu \rangle | \mu \rangle \langle \nu | \quad (2.86)$$

donde  $\rho$  es el operador densidad electrónico y  $| \mu \rangle$ ,  $| \nu \rangle$  son OAs locales, es decir pertenecientes al fragmento.

La determinación de los OMLs correspondientes a orbitales ocupados y virtuales se lleva a cabo mediante dos procesos independientes, aplicándose una transformación unitaria que no los mezcla; por lo cual no se altera el estado fundamental molecular.

El procedimiento de localización se realiza siguiendo las siguientes etapas:

- Se considera a  $| \phi \rangle$  una matriz fila de OMs canónicos ocupados o

vacantes, a  $|\phi_L\rangle$  una de OMLs ocupados o vacantes, y a

$$\mathbb{T} = \begin{bmatrix} \mathbb{I}_s & 0 \\ 0 & 0_{n-s} \end{bmatrix} \quad (2.87)$$

como un proyector que selecciona  $s$  OMLs de  $|\phi_L\rangle$ . Los OMs canónicos y localizados se relacionan por medio de una transformación unitaria  $\mathbb{U}$ :

$$|\phi_L\rangle = |\phi\rangle \mathbb{U} \quad (2.88)$$

- La base local de OAs  $|\varphi\rangle$  se elige de manera que represente al fragmento de interés. Asumiendo la ortogonalidad de  $|\varphi\rangle$ , se puede construir el proyector asociado con el subespacio expandido por la base local, en la siguiente forma:

$$\mathbb{P}_L = |\varphi\rangle\langle\varphi| \quad (2.89)$$

- Los OMLs seleccionados maximizan la proyección sobre el subespacio local al imponer la restricción de ortonormalidad. La condición de máxima proyección es equivalente a maximizar la siguiente suma:

$$\text{Tr} \langle\phi_L| \mathbb{W} |\phi_L\rangle \quad (2.90)$$

con  $\mathbb{W} = \mathbb{T} \mathbb{P}_L \mathbb{T}$ .

- Considerando la restricción de ortonormalidad y la Ec. (2.90) se tiene:

$$\langle\phi_L|\phi_L\rangle = \mathbb{1} \quad (2.91)$$

y se debe maximizar la siguiente función:

$$G = \text{Tr} \left[ \langle \phi_L | W | \phi_L \rangle - \langle \phi_L | \phi_L \rangle N \right] \quad (2.92)$$

donde  $N$  es una matriz de multiplicadores de Lagrange.

- La solución del problema variacional asociado surge de la condición:

$$\delta G = 0 \quad (2.93)$$

que conduce al siguiente problema de autovalores:

$$W | \phi_L \rangle = | \phi_L \rangle N \quad (2.94)$$

La matriz  $N$  se elige diagonal, así que los autovectores del proyector  $P_L$  constituyen los  $|\phi_L\rangle$  buscados. El subconjunto local se forma entonces con aquellos OMLs que tengan autovalores asociados cercanos a 1.0.

Este método se ha extendido /52/ para posibilitar una relocalización del conjunto de OMLs en un fragmento local, mediante la elección de un subconjunto de OAs más pequeño como base local y la repetición de este procedimiento orientado a lograr que los OML obtenidos de esta forma representen convenientemente a conceptos químicos tales como enlaces, pares libres y orbitales antienlazantes. Esta extensión del procedimiento de localización de OM caracteriza al método CLOPPA, que se describe en las secciones siguientes, [2.7] y [2.8]..

## 2.7. METODOS IPPP Y CLOPPA

El método IPPP /48/ (Inner Projections of the Polarization Propagator), orientado al análisis de constantes de acoplamiento

indirecto de spin-spin, se aplicó primeramente a la descomposición del término de FC en contribuciones originadas por algunos fragmentos moleculares del compuesto en estudio. En él los fragmentos moleculares se definen a través de un proceso de localización basado en la técnica de Verwoerd-Engelmann descrita en la sección anterior, [2.6]. Las contribuciones locales a una constante de acoplamiento se obtienen por medio de la técnica de proyecciones internas de Löwdin /24/. Si el fragmento molecular considerado es la molécula completa, entonces el cálculo conduce al valor RPA del término FC.

El método IPPP se extendió más tarde con el fin de incluir a los términos PSO y SD /53/. En la Ref./54/ se encuentra una breve descripción del programa que implementa el cálculo IPPP en el nivel RPA usando una función INDO; en esa referencia se incluyen algunos ejemplos que muestran su versatilidad.

Los siguientes problemas fueron analizados con esta aproximación:

a) La descomposición de los acoplamientos transmitidos a través de sistemas electrónicos  $\sigma$  y  $\Pi$ . Una aplicación de esta descomposición se mencionó en [2.5].

b) La transmisión Through-Space (TS) del acoplamiento entre núcleos espacialmente próximos entre sí.

c) La contribución de cada camino de transmisión del acoplamiento en compuestos multicíclicos; compuestos en los cuales los núcleos acoplados están conectados por más de un camino (transmisión por caminos múltiples).

d) El efecto de proximidad de un grupo cercano espacialmente a los núcleos acoplados.

El método IPPP se empleó también usando funciones de onda del estado fundamental de tipo ab-initio, en el estudio de la transmisión TS del acoplamiento  $J(FH)$  entre átomos de H y F próximos espacialmente /55/.

Cuando el método del propagador de polarización [2.4] se emplea juntamente con orbitales moleculares localizados [2.6], las expresiones resultantes permiten identificar cómo afectan distintos factores electrónicos a una constante  $J$  determinada. En estos conceptos se basa el método CLOPPA /56/ (Contributions from Localized Orbitals within the Polarization Propagator Approach) que es muy similar al IPPP, aunque, por lo recién enunciado posibilita otro rango de aplicaciones.

La idea central del método CLOPPA es entonces representar la estructura electrónica de un fragmento molecular en términos de OMLs que representen aceptablemente los conceptos químicos de orbitales enlazantes, antienlazantes y pares libres. De esta forma origina una estructura intuitiva a partir de la cual representar convenientemente las excitaciones electrónicas en el mencionado fragmento. Los acoplamientos se pueden analizar como una suma de términos, "camino de acoplamiento", cada uno de los cuales incluyen a lo sumo dos excitaciones virtuales partícula-agujero desde OMLs ocupados a OMLs vacantes. La magnitud relativa y el análisis de cada camino de acoplamiento muestra cuáles son los mecanismos electrónicos más importantes en la transmisión del acoplamiento. Por ejemplo, la importancia de los pares libres /57/ y los orbitales antienlazantes /58/, antes prácticamente ignorados en la literatura, se hizo evidente a partir de este procedimiento

aplicado al estudio de diferentes clases de acoplamiento.

El método se ejecuta según la siguiente secuencia: primeramente, se calcula la función de onda del estado fundamental de la molécula bajo estudio en el nivel de aproximación de HF. Luego, se localizan en forma separada los OMs canónicos ocupados y vacantes, sobre un cierto fragmento de interés (puede ser la molécula completa) aplicando una transformación unitaria para obtener un conjunto de OMLs los cuales representen los orbitales enlazantes, antienlazantes y pares libres del fragmento molecular elegido. Finalmente, las contribuciones de dicho fragmento a la constante de acoplamiento de spin-spin se calculan dentro de la aproximación del propagador de polarización, en términos del conjunto de orbitales localizados definidos en el segundo paso.

#### CONTRIBUCIONES LOCALES EN EL PROCEDIMIENTO IPPP-CLOPPA :

La contribución local a un acoplamiento indirecto entre dos núcleos N y M  $J^L(N,M)$ , es decir la componente del acoplamiento transmitida a través de un fragmento molecular, se calcula usando la base de OMLs. El propagador de polarización proyectado sobre el subconjunto de OMLs nuevamente se calcula mediante la técnica de proyecciones internas. Mediante el proceso de localización se obtiene el subsistema electrónico que define el fragmento de interés en términos de orbitales enlazantes, antienlazantes y pares libres. A partir de aquí el proyector sobre las excitaciones propias del fragmento se define como:

$$R = S \circ T \quad (2.95)$$

donde S es el operador que transforma los OMs canónicos en OMLs y

luego selecciona aquéllos que pertenecen al fragmento.  $\mathbb{T}$  es el operador análogo al anterior pero para los OMs vacantes. Cada elemento de  $\mathbb{R}$ , en términos de un conjunto de OMLs ocupados (i,j) y vacantes (a,b), se escribe de la siguiente forma:

$$\mathbb{R}_{ia,jb} = S_{ij} \mathbb{T}_{ab} \quad (2.96)$$

Luego, el propagador de polarización proyectado sobre el fragmento dado se obtiene como:

$${}^n W_{ia,jb} = -(\mathbb{R}^+ ({}^n A \pm {}^n B) \mathbb{R})_{ia,jb}^{-1} \quad (2.97)$$

donde n indica el carácter singlete (n=1) o triplete (n=3) del propagador. Los elementos matriciales de los operadores de perturbación se calculan en términos de la base de OMLs. Por lo tanto, cada componente matricial cartesiana  $\alpha\beta$  de la contribución local del tensor es:

$$J_L^{x,\alpha\beta}(N,M) = \Omega_x \sum_{ia \leq jb}^{l o c} V_{ia,jb}^{x,\alpha\beta}(N,M) {}^n W_{ia,jb} \quad (2.98)$$

donde la suma corre sobre todas las excitaciones propias del subespacio de interés, x indica el tipo de perturbación (FC, SO, SD ó FC/SD);  $\Omega_x$  es una constante diferente para cada tipo de perturbación, y  $V_{ia,jb}^{x,\alpha\beta}(N,M)$  incluye los elementos de matriz de los operadores de perturbación, según el caso, toman la siguiente forma:

$$V_{ia,jb}^{FC,\alpha\beta}(N,M) = \nu \left[ U_{ia,N}^{FC} U_{jb,H}^{FC} + U_{ia,H}^{FC} U_{jb,N}^{FC} \right] \delta_{\alpha\beta} \quad (2.99)$$

$$V_{1a, jb}^{PSO, \alpha\beta}(N, M) = \nu \left[ U_{1a, N}^{PSO, \alpha} U_{jb, M}^{PSO, \beta} + U_{1a, M}^{PSO, \alpha} U_{jb, N}^{PSO, \beta} \right] \quad (2.100)$$

$$V_{1a, jb}^{SD, \alpha\beta}(N, M) = \nu \sum_{\gamma} \left[ U_{1a, N}^{SD, \alpha\gamma} U_{jb, M}^{SD, \beta\gamma} + U_{jb, N}^{SD, \alpha\gamma} U_{1a, M}^{SD, \beta\gamma} \right] \quad (2.101)$$

$$V_{1a, jb}^{FC/SD, \alpha\beta}(N, M) = \nu \left[ U_{1a, N}^{FC} U_{jb, M}^{SD, \alpha\beta} + U_{1a, M}^{FC} U_{jb, N}^{SD, \alpha\beta} + \right. \\ \left. U_{jb, N}^{FC} U_{1a, M}^{SD, \alpha\beta} + U_{jb, M}^{FC} U_{1a, N}^{SD, \alpha\beta} \right] \quad (2.102)$$

$$\text{donde } \nu = \begin{cases} 1 & \text{si } ia \neq jb \\ 1/2 & \text{si } ia = jb \end{cases}$$

y donde los  $U_{nm, \Lambda}^{x, \alpha\beta}$  tienen exactamente las mismas expresiones dadas en las Ecs. (2.75), (2.76) y (2.77), pero ahora se calculan en la base de los OMLs. Cuando se emplea la aproximación monocéntrica de McConnell /59/, y se supone que la densidad de los orbitales  $s$  de cada átomo no se ve afectada por estar integrando una molécula, los perturbadores de la Ec. (2.75) toman la siguiente forma:

$$U_{1a, N}^{FC} = C_S^a C_S^i S_N^2(0) \quad (2.103)$$

donde los  $C_S^{a(i)}$  son los coeficientes LCAO (ver Ec. (1.21)) correspondientes al orbital atómico  $s$ , centrado en  $N$ , para el OML ocupado  $i$  (o el vacante  $a$ );  $S_N^2(0)$  es la densidad electrónica

luego selecciona aquéllos que pertenecen al fragmento.  $\mathbb{T}$  es el operador análogo al anterior pero para los OMs vacantes. Cada elemento de  $\mathbb{R}$ , en términos de un conjunto de OMLs ocupados  $(i,j)$  y vacantes  $(a,b)$ , se escribe de la siguiente forma:

$$\mathbb{R}_{1a,jb} = \mathbb{S}_{ij} \mathbb{T}_{ab} \quad (2.96)$$

Luego, el propagador de polarización proyectado sobre el fragmento dado se obtiene como:

$${}^n W_{1a,jb} = -(\mathbb{R}^+ ({}^n A \pm {}^n B) \mathbb{R})_{1a,jb}^{-1} \quad (2.97)$$

donde  $n$  indica el carácter singlete ( $n=1$ ) o triplete ( $n=3$ ) del propagador. Los elementos matriciales de los operadores de perturbación se calculan en términos de la base de OMLs. Por lo tanto, cada componente matricial cartesiana  $\alpha\beta$  de la contribución local del tensor es:

$$J_L^{x,\alpha\beta}(N,M) = \Omega_x \sum_{1a \leq jb}^{loc} V_{1a,jb}^{x,\alpha\beta}(N,M) {}^n W_{1a,jb} \quad (2.98)$$

donde la suma corre sobre todas las excitaciones propias del subespacio de interés,  $x$  indica el tipo de perturbación (FC, SO, SD ó FC/SD);  $\Omega_x$  es una constante diferente para cada tipo de perturbación, y  $V_{1a,jb}^{x,\alpha\beta}(N,M)$  incluye los elementos de matriz de los operadores de perturbación, según el caso, toman la siguiente forma:

$$V_{1a,jb}^{FC,\alpha\beta}(N,M) = \nu \left[ U_{1a,N}^{FC} U_{jb,H}^{FC} + U_{1a,M}^{FC} U_{jb,N}^{FC} \right] \delta_{\alpha\beta} \quad (2.99)$$

$$V_{ia, jb}^{PSO, \alpha\beta}(N, M) = \nu \left[ U_{ia, N}^{PSO, \alpha} U_{jb, M}^{PSO, \beta} + U_{ia, M}^{PSO, \alpha} U_{jb, N}^{PSO, \beta} \right] \quad (2.100)$$

$$V_{ia, jb}^{SD, \alpha\beta}(N, M) = \nu \sum_{\gamma} \left[ U_{ia, N}^{SD, \alpha\gamma} U_{jb, M}^{SD, \beta\gamma} + U_{jb, N}^{SD, \alpha\gamma} U_{ia, M}^{SD, \beta\gamma} \right] \quad (2.101)$$

$$V_{ia, jb}^{FC/SD, \alpha\beta}(N, M) = \nu \left[ U_{ia, N}^{FC} U_{jb, M}^{SD, \alpha\beta} + U_{ia, M}^{FC} U_{jb, N}^{SD, \alpha\beta} + \right. \\ \left. U_{jb, N}^{FC} U_{ia, M}^{SD, \alpha\beta} + U_{jb, M}^{FC} U_{ia, N}^{SD, \alpha\beta} \right] \quad (2.102)$$

donde  $\nu = \begin{cases} 1 & \text{si } ia \neq jb \\ 1/2 & \text{si } ia = jb \end{cases}$

y donde los  $U_{nm, A}^{x, \alpha\beta}$  tienen exactamente las mismas expresiones dadas en las Ecs. (2.75), (2.76) y (2.77), pero ahora se calculan en la base de los OMLs. Cuando se emplea la aproximación monocéntrica de McConnell /59/, y se supone que la densidad de los orbitales  $s$  de cada átomo no se ve afectada por estar integrando una molécula, los perturbadores de la Ec. (2.75) toman la siguiente forma:

$$U_{ia, N}^{FC} = C_s^a C_s^i S_N^2(0) \quad (2.103)$$

donde los  $C_s^{a(i)}$  son los coeficientes LCAO (ver Ec. (1.21)) correspondientes al orbital atómico  $s$ , centrado en  $N$ , para el OML ocupado  $i$  (o el vacante  $a$ );  $S_N^2(0)$  es la densidad electrónica

correspondiente al orbital  $s$  en el átomo cuyo núcleo es  $N$ . En el método CLOPPA-INDO este parámetro se determina en forma semiempírica buscando que un conjunto de constantes de acoplamiento calculadas se aparten lo menos posible, siguiendo el criterio de cuadrados mínimos, de los respectivos valores experimentales. El Cap.4 se refiere a métodos , CLOPPA-S ( $S=MNDO, AM1$  y  $PM3$ ), que utilizan un criterio diferente: toman los valores de  $S_N^2(0)$  en base a cálculos ab-initio.

Cuando se considera una fase isotrópica, la contribución local a la constante de acoplamiento  $J_L(N,M)$  es, despreciando el término DSO, de acuerdo con la Ec. (2.66):

$$J_L(N,M) = J_L^{FC}(N,M) + J_L^{PSO}(N,M) + J_L^{SD}(N,M) \quad (2.104)$$

Cada componente de la Ec. (2.104) se puede expresar como:

$$J_L^x(N,M) = (\Omega_x/3) \sum_{1a \leq 1b}^{loc} \sum_{\alpha} v_{1a, 1b}^{x, \alpha\alpha}(N,M) n_{1a, 1b} \quad (2.104)$$

La Ec. (2.104) se puede escribir de la siguiente manera:

$$J_L^x(N,M) = \sum_{1a \leq 1b} J_{1a, 1b}^x(N,M) \quad (2.105)$$

Cada término de la suma en la Ec. (2.105),  $J_{1a, 1b}^x(N,M)$ , que se

denomina "camino de acoplamiento", contiene como máximo dos OMLs ocupados y dos vacantes y se lo puede interpretar como la contribución al acoplamiento transmitida mediante las excitaciones virtuales  $i \rightarrow a$  y  $j \rightarrow b$ . La magnitud relativa de cada camino de acoplamiento muestra la importancia del papel desempeñado por los OMLs involucrados en la transmisión del acoplamiento. Por lo tanto, esta descomposición conduce a una interpretación intuitiva de los mecanismos electrónicos dentro del fragmento que origina los acoplamientos. Cada camino de acoplamiento se puede analizar teniendo en cuenta la siguiente interpretación de los elementos matriciales contenidos en su expresión:

1) Los elementos matriciales del operador de perturbación,  $U_{nm, A}^{x, \alpha\beta}$ , que se denominan a partir de aquí "perturbadores", dan una medida de la intensidad de la excitación virtual  $i \rightarrow a$ , debida a la perturbación X.

2) El elemento  ${}^n W_{ia, jb}$  del propagador de polarización proyectado, da la respuesta del fragmento molecular a la presencia de la perturbación, conectando dos excitaciones virtuales:  $i \rightarrow a$  y  $j \rightarrow b$ . Es independiente de la perturbación misma (sólo depende de la simetría de spin y del carácter real ó imaginario de ella). Esta relación se debe interpretar en la siguiente forma: el elemento  ${}^n W_{ia, jb}$  representa la amplitud de probabilidad correspondiente a la ocurrencia de la excitación  $i \rightarrow a$  una vez que ha tenido lugar la  $j \rightarrow b$ , debida esta última a la presencia de la perturbación. Esto significa que la distribución electrónica se representa por medio de un nuevo estado el cual incluye términos de la forma  $a^\dagger i |HF\rangle$ , siendo el elemento del propagador una medida de la importancia de estas contribuciones. Por lo tanto, en el nuevo estado, los orbitales vacantes a y b se encuentran parcialmente ocupados

debido al cambio introducido por la perturbación; y se hacen aptos para spin-acoplarse con el resto del sistema electrónico.

Se debe remarcar que, aunque el elemento  ${}^nW_{i_a, j_b}$  tome en cuenta explícitamente a los OMLs  $i, a, j, b$ , su valor depende de todos los OMLs considerados, es decir que la influencia del resto del fragmento molecular también está presente en cada camino de acoplamiento  $J_{i_a, j_b}(N, M)$ . Esta influencia se puede asociar con la transmisión indirecta a través del resto del fragmento.

## 2.8. REFERENCIAS:

- /1/ M. Born, W. Heisenberg, y P. Jordan, Z. Physik 35, 565 (1926); E. Schrödinger, Ann. Physik 80, 437 (1926).
- /2/ A.D.Buckingham, Adv. Chem. Phys. 12, 107 (1967).
- /3/ M.Born, y J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927); M. Born y K. Huang en "Dinamical Theory of Crystal Lattices", Claredon Press, Oxford, 1954.
- /4/ P. Jorgensen, J. Simons, en "Second Quantization Based Methods in Quantum Chemistry", Academic Press, New York, 1981.
- /5/ R. McWeeny, en "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, London, 1989.
- /6/ Tesis Doctoral de Stephan P. A. Sauer, "Kemisk Institut", Odense, Dinamarca, 1993.
- /7/ I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, en "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry", IUPAC, Blackwell Scientific, Oxford, 1988.
- /8/ P. Pyykkö, Chem. Phys. 22, 289 (1977).
- /9/ N. F. Ramsey, Phys. Rev. 91, 303 (1953).
- /10/ E. Schrödinger, Ann. Phys. 81, 109 (1926); H. A. Kramers, y W. Heisenberg, Z. Physik 31, 681 (1925); M. Born, W. Heisenberg, y P.Jordan Z. Physik 35, 572 (1926).
- /11/ J. H. van Vleck, en "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford University Press, London, 1932.
- /12/ N. F. Ramsey, Phys Rev. 77, 567 (1970); N. F. Ramsey, Phys. Rev. 78, 699 (1550).
- /13/ D. N. Zubarev, en "Nonequilibrium statistical Thermodynamics", Consultants Bureau, New York, 1979.
- /14/ E. Dalgaard, Phys. Rev. A, 26, 42, (1982).
- /15/ J. Oddershede y E. N. Svendsen, Chem. Phys., 64, 339 (1982).
- /16/ J. Vistisen, "Speciale Rapport", Universidad de Odense,

- Dinamarca, 1993.
- /17/ J. Linderberg, y Öhrn, en "Propagators in Quantum Chemistry", Academic Press, Londres, 1973.
  - /18/ J. Schirmer, Phys. Rev. A 26, 2395 (1982); J. Schirmer, L. S. Cederbaum, and O. Walter, Phys. Rev. A, 28, 1237 (1983).
  - /19/ J. Olsen y P. Jorgensen, J. Chem. Phys., 82, 3235 (1985).
  - /20/ Jens Oddershede, Poul Jorgensen y Danny L. Yeager, Comput. Phys. Rep., 2, 33-92, North-Holland, Amsterdam (1984).
  - /21/ A. L. Fetter y J. D. Walecka, "Quantum Theory of Many-Particle Systems", McGraw-Hill, N. York, (1971).
  - /22/ H. Lehman, Nuovo Cim., 11, 342, (1954).
  - /23/ O. Goscinski y B. Lukman, Chem Phys. Lett., 7, 573, (1970).
  - /24/ P. O. Löwdin, J. Math. Phys., 3, 969, (1962); Phys. Rev. A 139, 357, (1965).
  - /25/ E. Dalgaard, Int. J. Quantum Chem., 15, 169, (1979).
  - /26/ C. Moller y M. S. Plesset, Phys. Rev., 46, 618, (1934).
  - /27/ P. W. Langhoff, S. T. Epstein, y M. Karplus, Rev. Mod. Phys., 44, 602, (1972).
  - /28/ G. E. Scuseria, Chem. Phys., 107, 417, (1986).
  - /29/ J. A. Pople, J. W. McIver y N. S. Ostlund, Chem. Phys. Lett., 1, 465, (1967).
  - /30/ A. C. Blizzard y D. P. Santry, J. Chem. Phys., 55, 950, (1971); J. Chem Phys., 58, 4714, (1973).
  - /31/ H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 61, 3728, (1974).
  - /32/ J. Geertsen y J. Oddershede, Chem. Phys., 90, 301, (1984).
  - /33/ Tesis Doctoral de Gustavo E. Scuseria, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1983.
  - /34/ J. A. Pople y D. L. Beveridge, en "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970.
  - /35/ C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 32, 179, (1960).

- /36/ J. Oddershede, en "Propagators Methods". "Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II", K. P. Lawley Ed., New York, 1987.
- /37/ P. O. Löwdin, Adv. Chem. Phys., 14, 283 (1969).
- /38/ P. O. Löwdin, Rev. Mod. Phys., 35, 496, (1963).
- /39/ J. M. McKelvey y G. Berthier, Chem. Phys. Lett., 41, 476, (1976).
- /40/ G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Theor. Chim. Acta, 59, 437, (1981).
- /41/ H. Fukui, T. Tsuji y K. Miura, J. Am. Chem. Soc., 103, 3652, (1981).
- /42/ A. D. C. Towl y K. Schaumburg, Mol. Phys., 22, 49, (1971).
- /43/ "Specialist Periodical Reports on Nuclear Magnetic Resonance", 21, Cap. "Theoretical Aspects of Spin-Spin Coupling", The Royal Society of Chemistry, G. A. Webb (Ed.), Londres, 1992.
- /44/ J. Linderberg, P. Jorgensen y J. Oddershede, J. Chem. Phys., 56, 6213, (1972).  
P. Jorgensen y J. Oddershede, J. Chem. Phys., 57, 277, (1972).  
P. Jorgensen y J. Oddershede y M. Ratner, J. Chem. Phys., 61, 710, (1974).
- /45/ R. Righini, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, J. Mol. Struct. (Theochem), 210, 199, (1990).
- /46/ G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Chem. Phys. Lett., 93, 425, (1982).
- /47/ M. C. Ruiz de Azúa, resultados inéditos.
- /48/ A. R. Engelmann y R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem., 23, 1033, (1983).
- /49/ M. A. Natiello, G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Chem. Phys. Lett., 108, 589, (1984).

- /50/ A. R. Engelman, M. A. Natiello, G. E. Scuseria y R. H. Contreras, *Comput. Phys. Comun.*, **39**, 409, (1986).
- /51/ W. S. Verwoerd, *Chem. Phys.*, **44**, 151, (1979).
- /52/ M. C. Ruiz de Azúa, A. C. Diz, C. G. Giribet, R. H. Contreras e I.D. Rae, *Int. J. Quantum Chem., Symp.*, **20**, 585, (1986).
- /53/ M. A. Natiello y R. H. Contreras, *Chem. Phys. Lett.*, **104**, 768, (1984).
- /54/ R. H. Contreras, C. G. Giribet, M.C. Ruiz de Azúa y A. C. Diz, en "Recent Advances in Organic NMR Spectroscopy", (J. Lambert y R. Rittner, eds.), *Norrel*, **3**, 43, (1987).
- /55/ G. E. Scuseria y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, **20**, 603, (1986).
- /56/ A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, **37**, 663, (1990).
- /57/ R. H. Contreras, G. A. Aucar, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa, C. N. Cavasotto y L. B. Krivdin, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **210**, 175, (1990).
- /58/ R. R. Biekofsky, A. B. Pomilio y R. H. Contreras, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **210**, 211, (1990).
- /59/ H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **24**, 460, (1956).
- /60/ R. H. Contreras, G. A. Aucar, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet, *Folia Chimica Theoretica Latina*, **21**, 83, (1993).
- /61/ R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar, R. Lobayan de Bonczok, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **284**, 249, (1993).



*SEGUNDA PARTE: Nuevos desarrollos y sus aplicaciones.*

## CAPITULO 3 : APLICACIONES DEL METODO CLOPPA

*Interpretación del modelo CLOPPA y algunas de sus aplicaciones en moléculas que contienen sólo átomos livianos.*

### 3.1. EL METODO CLOPPA COMO MEDIO PARA LA INTERPRETACION DEL SIGNO DE LOS ACOPLAMIENTOS DE NMR ENTRE ESPINES NUCLEARES.

El signo de las constantes de acoplamiento de spin nuclear de RMN ( $J$ ) es un elemento importante en el estudio de estructuras moleculares.

Sólo en muy pocos casos un espectro depende de los signos de las constantes de acoplamiento. No obstante, recurriendo a técnicas especiales se pueden determinar los signos relativos entre dos acoplamientos pertenecientes a una misma molécula, y en algunos casos, se pueden determinar los signos absolutos de ciertos acoplamientos. Teóricamente se han dado algunas interpretaciones sobre su origen mediante distintos modelos que no reproducen satisfactoriamente los signos de  $J$  en todos los casos.

Dentro del modelo CLOPPA (ver sección [2.7]) es posible dar una interpretación particular sobre el origen electrónico de estos signos que supera restricciones de los modelos anteriores y permite obtener una comprensión más profunda de la interacción electrónica-nuclear que da origen al acoplamiento indirecto de RMN.

En la primera sección se delinea el modelo anterior más

relevante: el modelo de Dirac. En la siguiente, se presenta la descripción del modelo CLOPPA que permite reinterpretar los signos de  $J$  en términos de excitaciones virtuales entre orbitales moleculares localizados (OML) que representan funciones químicas bien definidas como son los enlaces, antienlaces y los pares libres. Se presentan ejemplos para acoplamiento a uno y a varios enlaces, discutiéndose la ventaja de la interpretación CLOPPA con respecto a la derivada del modelo de Dirac.

El contenido de esta sección corresponde a un artículo aceptado para su publicación en la revista con referato, de la Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura, Facena.

### 3.1.1. MODELO DE DIRAC

El modelo vectorial de Dirac /1/ se ha utilizado con éxito en aplicaciones sencillas. La ecuación (3.1) muestra que si la relación giromagnética del núcleo  $N$  ( $\gamma_N$ ) es positiva la contribución del mecanismo de Contacto de Fermi a la constante de acoplamiento  $J$  estabiliza el sistema molecular cuando la orientación del spin electrónico ( $S$ ) es antiparalela respecto del spin nuclear ( $I_N$ ).

$$J_{FC}^N = (16\pi\beta\hbar/3) \cdot \gamma_N \sum_k \delta(r_{kN}) S_k \cdot I_N \quad (3.1)$$

donde:  $\beta$  es el magnetón nuclear,  $r_{kN}$  es la distancia entre el electrón  $k$  y el núcleo  $N$ ,  $I$  es el operador de spin nuclear,  $S$  es el operador de spin electrónico y  $\hbar$  la constante de Planck

reducida.

En presencia de un campo magnético exterior B la expresión apropiada para la energía de interacción magnética del acoplamiento entre los distintos espines nucleares I es:

$$h^{-1} U = - \sum_N \nu_N m_N + \sum_{N < M} J_{NM} m_N m_M \quad (3.2)$$

donde  $\nu_N = |\gamma_N/2\pi| B_0(1-\sigma_N)$  es la frecuencia de Larmor del núcleo N y  $m_N$  es proporcional a la proyección del momento magnético nuclear ( $\mu$ ) sobre la dirección del campo magnético aplicado ( $m_N = \mu/(\gamma_N \hbar)$ ). El primer término corresponde al apantallamiento magnético. El segundo a la contribución debida al acoplamiento y proviene de la interacción de los momentos magnéticos nucleares vía los electrones. En base a esta expresión de la energía se define a la constante J como positiva si el acoplamiento estabiliza el sistema con los espines nucleares en una configuración antiparalela, y como negativa si su configuración es paralela. Considerando que los pares de electrones en el mismo orbital tienen espines opuestos de acuerdo al principio de Pauli, este modelo vectorial del acoplamiento indica que la constante J debería ser positiva para el acoplamiento entre los núcleos de la molécula de HD ( ver figura (3.1.a)).

De la misma forma debería suceder para cualquier par de núcleos con razones giromagnéticas positivas unidos por un solo enlace. En la práctica no todos los acoplamientos de este tipo tienen ese signo /1/. Si interviene otro átomo entre los acoplados, y los enlaces son todos localizados, se debe considerar la interacción entre los electrones que ocupan los diferentes orbitales en la región del espacio que rodea a dicho átomo. La regla de Hund /2/

establece que tales electrones se encuentran, con mayor probabilidad, con sus espines paralelos. La figura (3.1.b) muestra que esto implica una constante de acoplamiento negativa entre los núcleos separados por dos enlaces.

Una extensión lógica de esta regla indica que el signo de la constante de acoplamiento debería alternarse al ir aumentando el número de enlaces que separa a los núcleos acoplados, siendo siempre positiva cuando el número de enlaces que intervienen en la transmisión es impar. Esta regla se observa generalmente para acoplamientos (H,H) aunque hay algunas excepciones, por ejemplo, en el formaldehído /1/. Se debe advertir también que este modelo solamente considera acoplamientos que se transmiten a través de los enlaces localizados de tipo  $\sigma$ . Además, como debe haber una interacción tipo Hund sobre cada átomo que se encuentre en el camino de transmisión del acoplamiento, el modelo vectorial de Dirac sugiere una atenuación del valor de  $J$  más rápida de lo que se ve experimentalmente. Por otra parte, este modelo sólo tiene en cuenta el acoplamiento originado en la interacción por Contacto de Fermi.

### 3.1.2. MODELO CLOPPA

La evaluación de las constantes de acoplamiento de RMN mediante el método CLOPPA se realiza teniendo en cuenta las aproximaciones que se puntualizaron en la sección [2.7].

La contribución de un fragmento molecular dado a la constante de acoplamiento  $J$  se puede expresar, ver sección [2.7], en términos del propagador de polarización (PP) y los perturbadores correspondientes, en la siguiente forma:

$$J^{FC}(N,M) = (\Omega_{FC}/3) \sum_{1a \leq j_b} U_{1a,N}^{FC} {}^3W_{1a,j_b} U_{j_b,M}^{FC} = \sum_{1a \leq j_b} J_{1a,j_b}^{FC} \quad (3.3)$$

donde  $\Omega_{FC}$  es una constante que contiene entre otras a las razones giromagnéticas de los núcleos N y M, i y j designan orbitales moleculares localizados ocupados (OMLO), a y b corresponden a orbitales moleculares localizados vacantes (OMLV);  $U_{1a,N}^{FC}$  es el perturbador de la interacción FC correspondiente a la excitación virtual  $i \rightarrow a$  sobre el núcleo N,  ${}^3W_{1a,j_b}$  es el elemento  $1a, j_b$  de la matriz triplete del PP y  $J_{1a,j_b}$  define el camino de acoplamiento  $1a, j_b$ . La  $J_L^{FC}(N,M)$  viene dada por una suma algebraica de caminos de acoplamiento que pueden ser positivos ó negativos.

Un término de acoplamiento cualquiera  $J_{1a,j_b}$  de la  $J(N,M)$ , correspondiente al mecanismo FC, tiene la siguiente expresión:

$$J_{1a,j_b}^{FC} = (\Omega_{FC}/3) {}^3W_{1a,j_b} (U_{1a,N}^{FC} U_{j_b,M}^{FC} + U_{1a,M}^{FC} U_{j_b,N}^{FC}) \quad (3.4)$$

En adelante se analiza sólo el término de FC y, con el objeto de alivianar la notación, no se hace mención explícita del tipo de interacción en expresiones similares a la Ec.(3.4), y se toma  $(\Omega_{FC}/3) \equiv k$ .

En las aplicaciones prácticas, con mucha frecuencia, uno de los dos términos de la Ec.(3.4) domina sobre el otro, haciendo que se lo pueda considerar como representativo de la  $J_{1a,j_b}$  incluyendo su signo.

Los perturbadores  $U_{1a,N}^{FC}$  tienen la siguiente expresión

$$U_{1a,N}^{FC} = \langle i | \delta(r_{k,N}) | a \rangle \quad (3.5)$$

Dentro del modelo CLOPPA se interpreta que la perturbación FC induce una excitación virtual de un electrón desde un orbital molecular ocupado a un vacante cuando éstos se solapan sobre un núcleo determinado (ver Ec. (3.5)). A partir de la Ec. (3.3) se puede ver que para cada término  $J_{i_a, j_b}$  se tienen en cuenta dos excitaciones que ocurren una sobre el núcleo N y otra sobre el núcleo M. Además, la información de la transmisión del acoplamiento resultante de esas dos interacciones se refleja en el elemento del propagador de polarización que les corresponde.

Antes de proseguir con la interpretación de este modelo es conveniente tener en cuenta la siguiente característica del método de cálculo empleado. Mientras que los signos de los elementos diagonales del propagador de polarización, es decir,  $W_{i_a, i_a}$ , están unívocamente determinados como negativos, aquellos de los términos extradiagonales dependen de la transformación unitaria usada en el proceso de localización. Esto quiere decir que las características del cálculo de la J hacen a que el signo de un  $W_{i_a, j_b}$  particular no sea independiente del signo de los perturbadores que le corresponden. Debido a esta indeterminación se puede invertir el signo de un par cualquiera ( $W_{i_a, j_b}$ ,  $U_{i_a, N}$ ) sin que se altere el valor  $J_{i_a, j_b}$  correspondiente.

El signo de un perturbador cualquiera  $U_{i_a, j_b}$  lleva implícita la relación entre las fases de los OML involucrados en la excitación virtual  $i \rightarrow a$  en la zona del núcleo N. Si dicho signo es (+) ambos OML tienen la misma fase; en caso contrario tienen fases opuestas. Resulta clarificador analizar este hecho mediante los gráficos presentados en la figura (3.3). Según la convención de signos adoptada para la consideración tanto de la magnitud como de la fase de las amplitudes de los OML, se observa que, sobre el núcleo H1, los orbitales ligantes C-H1 y C-H2 tienen la misma fase que

sus respectivos OML antiligantes, es decir (C-H1)\* y (C-H2)\*. Esto hace que los perturbadores correspondientes sean positivos sobre el núcleo H1. Se observa que los OML antiligantes (C-H1)\* y (C-H2)\* tienen fases opuestas. Esto se debe a lo antes mencionado, la fase de un OML 'i' o 'a' se puede elegir en relación al  $W_{1a,jb}$  y al perturbador  $U_{1a,N}$  de tal modo que el signo de la Ec. (4) permanezca inalterado.

En la tabla (3.1) se observa que los perturbadores sobre el núcleo H1, correspondientes a las excitaciones virtuales 3→3 y 4→4 son positivos. Sin embargo, el perturbador correspondiente a la excitación 4→3 sobre el núcleo H1 tiene signo negativo, es decir, la amplitud del OMLV 4 tiene una fase contraria a la amplitud del OMLV 3.

Tabla 3.1: Algunos caminos de transmisión, para el acoplamiento  $J(H1,H2)$  en el formaldehído, que contienen a los OML de la Fig.3.2

i	a	j	b	$^2J_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	$U_{1a,H1}$	$U_{jb,H2}$	$U_{1a,H2}$	$U_{jb,H1}$
4	3	4	3	4.47	-1.85	-0.028	0.028	0.028	-0.028
3	4	3	4	4.42	-1.85	-0.028	0.028	0.028	-0.028
4	4	4	4	7.18	-2.97	0.003	-0.266	-0.266	0.003
3	3	3	3	7.13	-2.97	0.266	-0.003	-0.003	0.266

b) El OML ocupado 3 (4) corresponde al enlace C-H1 (C-H2) y el OML vacante 3 (4) designa al antienlace C-H1 (C-H2).

En principio, a partir de la Ec.(4), la información que aportan los perturbadores no es suficiente para explicar el signo de una  $J_{1a,jb}$ . En muchos casos se hace necesaria la información dada por el signo del propagador de polarización  $W_{1a,jb}$ , que, de resultar negativo, introduce un cambio de signo adicional. Esto tiene en cuenta dos excitaciones simultáneas y actúa como "corrección" sobre la información que dan los perturbadores.

Figura 3.1: Representación gráfica del modelo vectorial de Dirac para el acoplamiento (H,D) en: a) HD y b) HDO.<sup>(1)</sup>



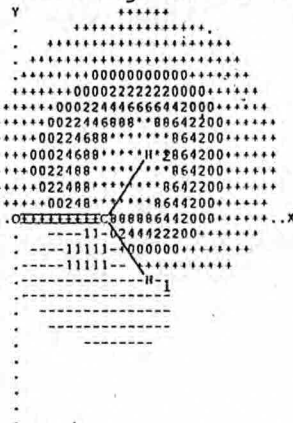
(1) Con  $\uparrow$  se designa al spin nuclear y  $\downarrow$  representa al spin electrónico

Figura 3.2: Amplitudes sobre el plano molecular de los OML que intervienen en los caminos de transmisión del acoplamiento  $J(H1,H2)$  en el formaldehído.

a) OML ligante C-H1:



b) OML ligante C-H2:



c) OML antiligante (C-H1)\*:



d) OML antiligante (C-H2)\*:



a) Las amplitudes negativas se representan por medio de dígitos impares y los símbolos -, =. En orden de magnitud creciente, en valores absolutos, ellos son: -, 1, 3, 5, 7, 9, =. Las amplitudes positivas se designan con dígitos pares y los símbolos + y \*. Ellos son, en orden de magnitud creciente: +, 0, 2, 4, 6, 8, \*.

En la Tabla (3.2) se muestran todas las combinaciones posibles de los signos de los perturbadores y propagadores de polarización que dan origen a caminos de acoplamiento positivos y negativos.

Tabla 3.2: Combinaciones posibles de los signos de los perturbadores y propagadores de polarización que dan origen a Js positivas y negativas. Entre paréntesis se muestra un ejemplo del uso de la indeterminación del signo de las componentes de un par ( $W_{1a, jb}, U_{1a, N}$ ).

$J_{1a, jb}$ positivo			$J_{1a, jb}$ negativo		
$W_{1a, jb}$	$U_{1a, N}$	$U_{jb, N'}$	$W_{1a, jb}$	$U_{1a, N}$	$U_{jb, N'}$
-	+	-	+ (-)	+	- (+)
+ (-)	- (+)	-	-	+	+
+ (-)	+	+ (-)	-	-	-

Se propone aquí que siempre que  $W_{1a, jb}$  sea positivo ( ver Ec. (4)) se hace uso de la libertad de realizar el cambio de signo mencionado ( los signos entre paréntesis de la tabla (3.2) son ejemplo de tal cambio de signos ). De esta manera el propagador W tiene el mismo signo tanto para una  $J_{1a, jb}$  positiva como para una negativa por lo que, considerando que las razones giromagnéticas de los dos núcleos acoplados son positivas, si los signos de los perturbadores  $U_{1a, N}$  y  $U_{jb, N}$  son similares ( opuestos ) entre sí, la  $J_{1a, jb}$  resulta negativa ( positiva ).

Resulta luego que los efectos de las fases relativas sobre el signo de J quedan unificados en los signos de cada par de perturbadores. Cabe aquí puntualizar la primera de las similitudes del modelo CLOPPA con el modelo vectorial de Dirac en cuanto a la explicación del signo de J: ambas interpretaciones se basan en las interacciones que se dan sobre cada uno de los núcleos acoplados; interacciones que luego se transmiten a través de los electrones. Teniendo en cuenta el

origen del signo de los perturbadores se puede afirmar que, si las fases de los OML ocupados y vacantes son las mismas o son ambas opuestas sobre cada uno de los dos núcleos acoplados, el término de acoplamiento es negativo; en caso contrario el término resulta positivo. De aquí que una  $J_{I_a, J_b}$  negativa (positiva) indica que las diferencias de fase entre los OML ligante y antiligante en ambos núcleos son las mismas (distintas), considerando los  $W_{I_a, J_b}$  como negativos.

Lo anterior genera otra interesante analogía con respecto al modelo vectorial de Dirac. Si la constante de acoplamiento de RMN es positiva significa, según el modelo de Dirac, que el acoplamiento estabiliza el sistema con espines nucleares antiparalelos (antisimetría en la proyección con respecto a un eje). Dentro del modelo CLOPPA esto indica que la contribución de los términos de acoplamiento  $J_{I_a, J_b}$  positivos es mayor que la de los negativos. En otras palabras, en valor absoluto son más importantes los caminos de acoplamiento que contienen diferencias de fase opuestas en las excitaciones virtuales en la zona de los núcleos N y M respecto de los que contienen las mismas diferencias de fase en las excitaciones virtuales en ambos núcleos.

En los ejemplos que se dan en la sección siguiente se demuestra que los términos diagonales, transmitidos mediante enlaces de tipo  $\sigma$  y que tiene en cuenta el esquema CLOPPA, corresponden al modelo de Dirac. En muchos casos, estos términos no son suficientes para describir la magnitud y el signo de un acoplamiento particular. Ejemplo de esto lo constituyen en general, los acoplamientos entre núcleos donde uno ( o ambos ) de ellos contiene(n) pares libres.

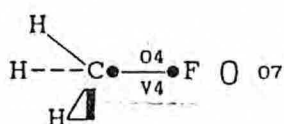
#### EJEMPLOS:

En los casos que se presentan a continuación, el valor de las constantes calculadas se obtuvo con el método CLOPPA-MNDO, con

excepción de los presentados en las tablas (3.6), (3.7) y (3.8) en las que los cálculos se llevaron a cabo con el método CLOPPA-INDO; el mecanismo estudiado es en todos los casos el de Contacto de Fermi y la unidad de los  $J_{1a,jb}$  es el Hz. Los símbolos usados en los gráficos de los compuestos modelo representan:

- OML correspondiente a un PL.
- o OML ocupado.
- v OML vacante.
- núcleos acoplados.

TABLA 3.3  
ACOPLAMIENTO A UN ENLACE EN LA MOLECULA  $CH_3F$  <sup>a)</sup>



$${}^1J(C,F) = -164 \text{ Hz}$$

$$\text{Val. Exp.} = -157.5 \text{ Hz} \text{ } ^b)$$

l	a	j	b	$J_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	$U_{1a,F}$	$U_{jb,c}$	$U_{1a,c}$	$U_{jb,F}$	(*)
4	4	4	4 <sup>c)</sup>	452.72	-2.40	-1.036	0.254	0.254	-1.036	N
7	4	4	4	-538.84	-0.75	4.008	0.254	0.014	-1.036	S

(\*) Diferencia de fase semejante en los perturbadores mayores:  
(S) Sí, (N) No.

a) Valores obtenidos empleando una función de onda MNDO /41/ para describir el estado fundamental.

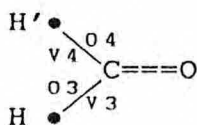
b) Tomado de Ref. /4/.

c) Término que corresponde al modelo vectorial de Dirac.

En la tabla (3.3) se presenta el análisis CLOPPA del acoplamiento  ${}^1J(C,F)$  para el compuesto  $CH_3F$ . En este caso son dos los caminos principales y ambos tienen el signo contrario. El término diagonal (4, 4, 4, 4) es el que corresponde al modelo de Dirac; tiene entonces signo positivo. Sin embargo, el otro término que contiene a un par libre del átomo de flúor tiene signo

negativo como lo es su valor experimental /4/.

TABLA 3.4  
 ACOPLAMIENTO  ${}^2J(H,H)$  CUYO SIGNO NO SE EXPLICA CON EL  
 MODELO VECTORIAL DE DIRAC.



${}^2J(H,H) = 67.79 \text{ Hz}$   
 Valor Exp. =  $40.2 - 42.4 \text{ Hz}^b)$

i	a	j	b	$J_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	$U_{1a,H}$	$U_{jb,H'}$	$U_{1a,H'}$	$U_{jb,H}$	(*)
4	3	3	3	18.43	-0.81	-0.028	-0.003	-0.028	0.266	N
4	4	3	4	18.38	-0.81	-0.003	0.028	0.266	-0.028	N
4	4	3	3 <sup>c)</sup>	-7.04	-0.03	-0.003	-0.003	0.266	0.266	S
4	3	4	3	4.47	-1.85	-0.028	0.028	0.028	-0.028	N
3	4	3	4	4.42	-1.85	-0.028	0.028	0.028	-0.028	N
4	4	4	4	7.18	-2.97	0.003	-0.266	-0.266	0.003	N
3	3	3	3	7.13	-2.97	0.266	-0.003	-0.003	0.266	N

(\*) Diferencia de fase semejante en los perturbadores mayores:  
 (S) Sí, (N) No.

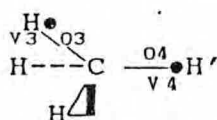
- a) Valores obtenidos empleando una función de onda MNDO /41/ para describir el estado fundamental.
- b) Tomado de Ref. /3/.
- c) Término que corresponde al modelo vectorial de Dirac.

El único par libre designado con  $i=7$  que contribuye en forma apreciable es el que tiene un alto porcentaje de carácter s. Los otros dos pares libres del flúor con esencialmente tipo p y por lo tanto su contribución es despreciable para el mecanismo FC.

Es bien sabido que el modelo de Dirac no reproduce el signo del

acoplamiento  ${}^2J(H,H)$  en el formaldehído el cual es positivo. Su origen se puede determinar dentro del modelo CLOPPA en una forma muy directa y clara si se observa la tabla (3.4). El camino de acoplamiento (4, 4, 3, 3), correspondiente al modelo de Dirac, tiene un valor absoluto pequeño respecto de la suma de los otros caminos de acoplamiento que figuran en dicha tabla y que tienen signo positivo. En los tres primeros caminos de acoplamiento que figuran en esta tabla se hizo uso de la arbitrariedad para modificar el signo de  $W_{1a,jb}$  junto con el signo del perturbador  $U_{1a}$  en ambos núcleos acoplados.

TABLA 3.5  
ACOPLAMIENTO A DOS ENLACES PARA EL COMPUESTO  $CH_4$ <sup>a)</sup>



$${}^2J(H,H') = -54.57 \text{ Hz}^{\text{a)}} \\ \text{Val. Exp.} = -12.4 \text{ Hz}^{\text{b)}}$$

i	a	j	b	$J_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	$U_{1a,H}$	$U_{jb,H'}$	$U_{1a,H'}$	$U_{jb,H}$	(*)
4	4	3	3 <sup>c)</sup>	-58.15	-0.26	0.000	0.001	-0.273	-0.273	S
4	3	3	3	4.88	-0.47	-0.000	0.001	0.013	-0.273	N

(\*) Diferencia de fase semejante en los perturbadores mayores:  
(S) Sí, (N) No.

a) Valores obtenidos empleando una función de onda MNDO /41/ para describir el estado fundamental.

b) Tomado de Ref. /3/.

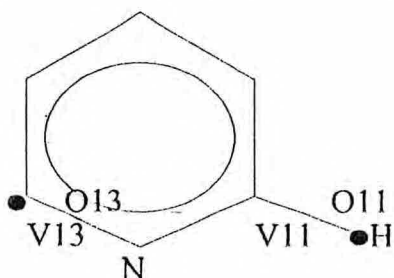
c) Término que corresponde al modelo vectorial de Dirac.

En la tabla (3.5) se presenta un ejemplo donde  ${}^2J(H,H)$  es negativo. En este caso el camino de acoplamiento relacionado con el modelo de Dirac es un orden de magnitud mayor que los otros relevantes y su signo es (-).

En la tabla (3.6) se presenta un análisis CLOPPA del acoplamiento  ${}^3J(C,H)$  para la piridina. Sólo se incluyen los caminos principales. En este caso el camino de acoplamiento

equivalente al de Dirac, el (13, 13, 11, 11), es el de mayor valor absoluto.

TABLA 3.6  
ACOPLAMIENTO A TRES ENLACES PARA LA MOLECULA DE PIRIDINA.<sup>a)</sup>



$${}^3J(H,C)=13.60 \text{ Hz}^{\text{b)}}$$

$$\text{Val. Exp.}=+11.16 \text{ Hz}^{\text{c)}}$$

<u>i</u>	<u>a</u>	<u>J</u>	<u>b</u>	<u>J</u>	<u>W</u>	<u>U</u>	<u>U</u>	<u>U</u>	<u>U</u>	<u>(*)</u>
				<u><math>J_{ia,jb}</math></u>	<u><math>W_{ia,jb}</math></u>	<u><math>U_{ia,H}</math></u>	<u><math>U_{jb,c}</math></u>	<u><math>U_{ia,c}</math></u>	<u><math>U_{jb,H}</math></u>	
13	13	11	11 <sup>d)</sup>	6.48	-0.07	0.001	-0.003	-0.654	0.183	N
11	13	11	11	2.46	-0.38	0.014	-0.003	-0.046	0.183	N

(\*) Diferencia de fase semejante en los perturbadores mayores:  
(S) Sí, (N) No.

a) Valores obtenidos empleando una función de onda INDO /42/ para describir el estado fundamental.

b) Tomado de Ref. /5(a)/.

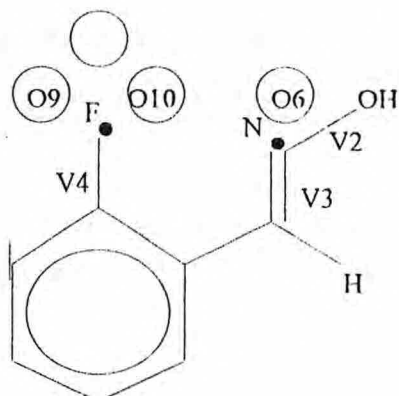
c) Tomado de Ref. /5(b)/.

d) Término que corresponde al modelo vectorial de Dirac.

Sin embargo aparece otro término, también positivo, que refuerza la magnitud del anterior lo que hace a que el acoplamiento a tres enlaces no sea tan pequeño como lo sugeriría el modelo de Dirac.

En las tablas (3.7) y (3.8) se presenta el análisis de acoplamientos a 4 y 5 enlaces respectivamente en los que los átomos acoplados poseen pares libres.

TABLA 3.7  
 ACOPLAMIENTO A CUATRO ENLACES DONDE LOS DOS NÚCLEOS ACOPLADOS  
 POSEEN PARES LIBRES. <sup>a) #</sup>



$${}^4J({}^{15}\text{N}, {}^{19}\text{F}) = -22.74 \text{ Hz}$$

Val. Exp. =  $\pm 22.4 \text{ Hz}$  <sup>d)</sup>

<u>i</u>	<u>a</u>	<u>J</u>	<u>b</u>	<u>J</u> <sub>1a, Jb</sub>	<u>W</u> <sub>1a, Jb</sub>	<u>U</u> <sub>1a, N</sub>	<u>U</u> <sub>Jb, F</sub>	<u>U</u> <sub>1a, F</sub>	<u>U</u> <sub>Jb, N</sub>	<u>(*)</u>
9	2	6	2	-3.21	-0.18	-0.021	0.001	0.042	-1.519	N
10	2	6	2	-7.67	-0.08	-0.011	0.001	0.228	-1.519	N
10	3	6	3	-3.02	-0.06	-0.014	0.001	0.101	-1.854	N
10	4	6	4	-3.77	-0.05	-0.001	0.032	5.035	-0.049	N

(\*) Diferencia de fase semejante en los perturbadores mayores:  
 (S) Sí, (N) No.

a) Valores obtenidos empleando una función de onda INDO /42/ para describir el estado fundamental.

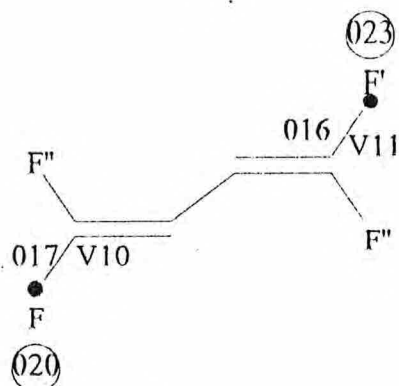
b) Tomado de Ref. /6/.

(#) La relación giromagnética  $\gamma_{15\text{N}}$  es negativa.

En el caso del acoplamiento  ${}^4J(\text{N}, \text{F})$  de la tabla (3.7) el mecanismo de transmisión del mismo es fundamentalmente "through-space". El modelo de Dirac no contempla la explicación del signo de  $J$  en estos casos. El esquema CLOPPA muestra la relevancia de los pares libres de ambos núcleos y del OML vacante (N-O). En todos los caminos de acoplamiento la diferencia de fases de las excitaciones virtuales en ambos núcleos es opuesta. En los términos más importantes las excitaciones virtuales se originan en

un par libre.

TABLA 3.8  
ACOPLAMIENTO A CINCO ENLACES ENTRE ÁTOMOS QUE CONTIENEN  
PARES LIBRES.<sup>a)</sup>



$${}^5J^{CF}(F, F') = 10.84 \text{ Hz}^{b)}$$

$${}^5J^{CF} + {}^5J^{PSO} + {}^5J^{SD} = 34.09 \text{ Hz}^{b)}$$

$$\text{Val. Exp.} = 37 \text{ Hz}^{c)}$$

i	a	J	b	$J_{1a, Jb}$	$W_{1a, Jb}$	$U_{1a, F}$	$U_{Jb, F'}$	$U_{1a, F'}$	$U_{Jb, F}$	(*)
23	11	20	10	136.36	-0.002	-0.000	0.000	-5.151	5.151	N
23	11	17	10	-124.23	-0.004	0.000	-0.000	5.151	2.202	S
16	11	17	10	114.14	-0.009	-0.000	-0.000	-2.202	2.202	N
16	11	20	10	-123.99	-0.004	0.000	0.000	2.202	5.151	S

(\*) Diferencia de fase semejante en los perturbadores mayores:  
(S) Sí, (N) No.

a) Valores obtenidos empleando una función de onda INDO /42/ para describir el estado fundamental.

b) Tomado de Ref. /7a/.

c) Tomado de Ref. /7b/.

En el caso del acoplamiento  ${}^5J(F, F')$  presentado en la tabla (3.8) se observan cuatro caminos de acoplamiento principales que contienen a los pares libres de los átomos de F en distinta forma. Esto se traduce en los cambios de fase entre OML de los perturbadores, los que son semejantes ( opuestos ) cuando las excitaciones virtuales contienen a un (dos) par(es) libre(s). Cabe mencionar que la magnitud de este acoplamiento es muy grande a pesar de que se transmite a cinco enlaces. En este caso el

mecanismo SD es el más importante aunque el FC contribuye en forma relevante.

### 3.2. ANALISIS CLOPPA DE CONSTANTES DE ACOPLAMIENTOS A UN ENLACE

La presente sección se refiere a resultados publicados en la Ref./8/.

El método CLOPPA es muy útil particularmente cuando la suma de la Ec.(3.3) está dominada por unos pocos términos. En tales casos, se pueden obtener datos interesantes sobre los factores que definen los signos de la J en una familia de compuestos o en un tipo de acoplamientos. Este es, por ejemplo, el caso de los acoplamientos  $^1J(X,H)$  en compuestos  $XH_4$  ( X= átomo del grupo IV). Este tipo de acoplamientos está determinado principalmente por la interacción FC y además la suma de la Ec.(3.3) está dominada por dos tipos diferentes de términos  $^1J_{i_a, j_b}$ . Estos se pueden identificar como la "contribución del enlace",  $^1J^b$ , y como la "contribución de otro enlace",  $^1J^{ob}$ . La primera es un término "diagonal", es decir corresponde a  $i = j$  y  $a = b$ , donde el OML ocupado 'i' es el que corresponde al enlace X-H', y el OML vacante 'a' corresponde a su antienlace. H' es el protón acoplado en  $^1J(X,H)$ . La segunda contribución,  $^1J^{ob}$ , es aquella en la cual todavía se tiene  $a = b$  para el OML vacante, el cual es nuevamente el orbital antienlazante X-H'. Uno de los OMLs ocupados es de nuevo el enlace X-H' y el otro es un OML distinto pero unido al mismo átomo X.

Si se analizan, por ejemplo, compuestos del tipo  $XH_3Y$ , se pueden dar dos casos: el "otro enlace" puede ser un enlace X-Y, donde Y es un átomo diferente de H', ó puede ser un par libre perteneciente al átomo X. En el último caso se llama  $^1J^{LP}$  al

término correspondiente, en lugar de  ${}^1J^{ob}$ . Puede haber varios tipos de  ${}^1J^{ob}$  dependiendo de las características de los átomos Y unidos al átomo X.

Como ejemplo se muestra el análisis de  ${}^1J(C,H)$  en  $CH_3F$ , con el objeto de analizar el comportamiento de las principales contribuciones a dicho acoplamiento. Se deben considerar entonces, dos tipos de términos:  ${}^1J^b$  y  ${}^1J^{ob}$ . En realidad, en este caso pueden aparecer dos clases diferentes de  ${}^1J^{ob}$ ; estos son: aquéllos que corresponden a un enlace C-H diferente del C-H', y aquél que corresponde al enlace C-F. De acuerdo con la Ec.(4.4) cada término  $J_{1a,jb}$  se puede escribir como :

$$J_{1a,jb}(C,H) = k W_{1a,jb} (U_{1a,C} U_{jb,H} + U_{1a,H} U_{jb,C}) \quad (3.6)$$

El término diagonal toma la siguiente forma:

$$J_{1a,1a}(C,H) = k W_{1a,1a} (U_{1a,C} U_{1a,H}) \quad (3.7)$$

En la tabla (3.9) se muestran diferentes términos que aparecen en las ec. (6) y (7) para  ${}^1J^b$  y para  ${}^1J^{ob}$ . El valor absoluto de  ${}^1J^{ob}$  correspondiente al enlace C-F es mucho más pequeño que aquellos términos que incluyen al enlace C-H; ésta es la razón por la cual no se lo toma en cuenta en la tabla (3.9). Se usa la siguiente notación: con  $b$  se representa al OML que describe al enlace C-H',  $b^*$  identifica a su orbital antienlazante, y  $\underline{b}$  representa a un enlace C-H que no contiene al protón acoplado.

Tabla 3.9: Diferentes términos de la Ec.(3.3) a los dos principales tipos de contribuciones  $J_{I_a, J_b}$  a la  ${}^1J(C,H)$  en fluorometano.<sup>a)</sup>

${}^1J^b = J_{bb^*, bb^*} = 266.74 \text{ Hz}$	${}^1J^{ob} = J_{bb^*, \underline{b}b^*} = -44.55 \text{ Hz}$
$W_{bb^*, bb^*} = -3.54$	$W_{bb^*, \underline{b}b^*} = -0.72$
$U_{bb^*, C} = -0.366$	$U_{bb^*, C} = -0.366$
$U_{bb^*, H} = 0.270$	$U_{bb^*, H} = 0.021$
	$U_{\underline{b}b^*, H} = 0.270$
	$U_{\underline{b}b^*, C} = 0.329$

a) Se usa la siguiente notación: con  $b$  se representa al OML que describe al enlace C-H',  $b^*$  identifica a su orbital antienlazante, y  $\underline{b}$  representa a un enlace C-H que no contiene al protón acoplado.

Mientras que los signos de los elementos diagonales del propagador de polarización, tal como ya se ha explicado antes, están unívocamente determinados como negativos, los signos de los términos extradiagonales dependen de la transformación unitaria usada en el proceso de localización. En el caso presente éste se elige de tal modo que el  $W_{\underline{b}b^*, bb^*}$  sea del mismo signo que el diagonal  $W_{bb^*, bb^*}$ . Este es el criterio empleado en la sección [3.1.2].

Recordando el significado físico de cada perturbador de tipo FC, Ec.(3.5), un valor positivo corresponde a un solapamiento de orbitales que tienen la misma fase en el sitio del núcleo que le corresponde a ese perturbador.

Se observa en la tabla (3.9) cómo el valor absoluto del perturbador  $|U_{\underline{b}b^*, H}|$  es mucho más pequeño que los otros términos dados. Esto se debe a que representa el solapamiento de  $\underline{b}$  y  $b^*$  en el sitio del protón acoplado. Dentro del modelo CLOPPA entonces, el signo de  ${}^1J^{ob}$  viene determinado por el siguiente producto:

$$W_{bb^*bb^*} \cdot U_{bb^*,H} \cdot U_{bb^*,C} \quad (3.8)$$

Como ambos perturbadores tienen el mismo signo (ver tabla 3.9), o sea que sobre ambos núcleos se dan diferencias de fase semejantes,  $^1J^{ob}$  es negativa ya que  $W_{bb^*bb^*}$  lo es.

Por otro lado el signo de  $^1J^b$  es determinado por el producto:

$$W_{bb^*bb^*} \cdot U_{bb^*,C} \cdot U_{bb^*,H} \quad (3.9)$$

En este caso, debido a que los perturbadores son de diferente signo, lo que quiere decir que se tienen diferencias de fase no semejantes sobre ambos núcleos,  $^1J^b$  es positiva ya que  $W_{bb^*bb^*}$  es negativo. El signo de los perturbadores indica entonces que el enlace C-H y su orbital antienlazante no pueden tener la misma fase en los sitios de los dos núcleos acoplados.

$^1J^b$  es proporcional al producto de la Ec.(3.9), y a su vez,  $U_{bb^*,C}$  es proporcional al coeficiente del orbital s del carbono en b. Es decir que  $^1J^b$  es proporcional al carácter s del enlace C-H. No obstante, este es también proporcional al coeficiente s del  $b^*$ . A a este efecto frecuentemente no se lo tiene muy en cuenta; a menudo no se le da importancia al papel desempeñado por los OML vacantes en una propiedad de segundo orden tal como la interacción FC. Por otro lado, en  $^1J^{ob}$  aparece el producto de Ec.(3.8), el cual depende del carácter s del carbono del enlace b.

Las tendencias que se discuten arriba muestran que mientras que  $^1J^b$  es positiva,  $^1J^{ob}$  es negativa. La relación entre sus módulos define el valor de cada  $^1J(C,H)$  en particular.

Desde estos resultados también se hace posible comprender cómo un sustituyente electronegativo afecta a la contribución principal de un acoplamiento. Dichos resultados se comparan en la tabla (3.10) para el metano y el fluorometano.

Tabla 3.10: Comparación de las contribuciones  $^1J^b$  y  $^1J^{ob}$  a la  $^1J(C,H)$  en metano y fluorometano. <sup>a) d)</sup>

	$^1J^b$	$^1J^{ob}$	$^1J(C,H)$ (café)	$^1J(C,H)$ (x b)
Metano	246.40	-35.70	162.12	125.3 <sup>b)</sup>
Fluorometano	266.74	-44.55	176.86	149.1 <sup>c)</sup>

a) Todos los valores están en Hz.

b) Tomado de Ref. /9/.

c) Tomado de Ref. /10/.

d) Valores calculados con el CLOPPA-MNDO-RPA /43/.

Se observa que un átomo de F, que es electronegativo, hace que la contribución  $^1J^b$  aumente, de acuerdo con la regla de Bent /11/, es decir el carácter s del enlace C-H' se ve aumentado. Por otro lado la contribución  $|^1J^{ob}|$  también aumenta debido al aumento del carácter s de los enlace b y  $\underline{b}$ , lo que otra vez está de acuerdo con la regla de Bent. No obstante, la contribución  $^1J^{ob}$  asociada con el enlace C-F en el fluorometano es mucho menor y en la tabla (3.10) no se la tuvo en cuenta.

Por lo tanto, el aumento en  $^1J(C,H)$  pasando del metano al fluorometano, se explica con el hecho de que la contribución  $^1J^{ob}$  correspondiente al enlace C-H aparece tres veces en el metano, mientras que en el fluorometano lo hace sólo en dos ocasiones. Si  $\underline{b}$  en vez de ser un enlace X-H diferente de X-H' es un par libre perteneciente al átomo X, entonces valen las mismas Ecs.(3.8) y (3.9). En este caso, el carácter s de este OML puede ser notablemente más grande que el de un enlace X-H; entonces la contribución correspondiente

$$^1J^{LP} = ^1J_{bb^*, (LP)b^*} \quad (3.10)$$

se puede hacer muy importante.

Para un Grupo dado de la Tabla Periódica, el carácter s de un par libre crece a lo largo de tal grupo. Por lo tanto se espera que  $^1J^{LP}$  crezca a medida que el átomo X se haga más pesado. Esta perspectiva fue discutida por Jameson /18/ desde un punto de vista cualitativo. En lo que sigue se presenta un análisis CLOPPA-MNDO /43/ de esta tendencia.

Entonces, con el fin de estudiar el comportamiento de  $^1J^b$  y  $^1J^{ob}$  a lo largo de la Tabla Periódica, se toman como compuestos modelo a los hidruros del Grupo IV:  $XH_4$  (X = C, Si, Ge, Sn, Pb). En la tabla (3.11) se comparan los valores calculados MNDO-RPA /43/ totales de la constante de acoplamiento reducida  $^1K(X,H)$  ( ver Ec.(1.14) ) con respecto a los experimentales. Se toman los acoplamientos  $^1K(X,H)$  en vez de  $^1J(X,H)$  ya que la razones giromagnéticas del Si, Ge y Sn son negativas, mientras que las del C y Pb son positivas.

Tabla 3.11: Comparación entre el acoplamiento total MNDO-RPA reducido  $^1K(X,H)$  en los hidruros del Grupo IV:  $XH_4$  (X= C, Si, Ge, Sn, Pb) y los valores experimentales (en unidades de  $10^{19} T^2 J^{-1}$ )

Compuesto	MNDO-RPA	Exp.
$CH_4$	47.3	41.3 <sup>a)</sup>
$SiH_4$	86.7	80.8 <sup>b)</sup>
$GeH_4$	452.5	232 <sup>c)</sup>
$SnH_4$	545.2	430 <sup>d)</sup>
$PbH_4$	929.8	938 <sup>e)</sup>

a) Tomado de Ref. /9/.

b) Tomado de Ref. /12/.

c) Tomado de Ref. /13/.

d) Tomado de Ref. /14/.

e) Corresponde a  $^1K(Pb,H)$  en  $PbH(CH_3)_3$ ; tomado de Ref. /14/.

Al descender en la Tabla Periódica se reproduce razonablemente bien la tendencia, aunque se ve algo sobrevaluada la  ${}^1K(\text{Ge},\text{H})$ .

Luego, con el objeto de analizar la contribución del par libre,  ${}^1J^{\text{LP}}$ , se toman los aniones correspondientes:  $\text{SiH}_3^-$ ,  $\text{SnH}_3^-$  y  $\text{PbH}_3^-$ . En la tabla (3.12) se muestran las principales contribuciones  ${}^1K_{1a,1b}$  a sus valores MNDO-RPA /43/ totales.

Se observa que el método MNDO-RPA /43/ predice una inversión en el signo de  ${}^1K(\text{X},\text{N})$  al pasar de  $\text{SiH}_3^-$  a  $\text{SnH}_3^-$ . No se considera el anion  $\text{GeH}_3^-$  debido a la mala reproducción, por parte del método MNDO-RPA, de la  ${}^1J(\text{Ge},\text{H})$  en  $\text{GeH}_4$ . Se puede profundizar en el estudio de esta tendencia teniendo en cuenta el análisis CLOPPA para los acoplamientos  ${}^1J(\text{C},\text{H})$  dados más arriba. En efecto, los resultados mostrados en la tabla (3.12) indican que los valores absolutos de las contribuciones  ${}^1K^b(\text{X},\text{H})$  y  ${}^1K^{\text{LP}}(\text{X},\text{H})$ , en la serie  $\text{XH}_3^-$ , disminuyen y aumentan respectivamente, a medida que se desciende en el grupo IV.

Tabla 3.12: Las dos principales contribuciones CLOPPA a los acoplamientos  ${}^1K(\text{X},\text{H})$  en  $\text{XH}_4$  ( ${}^1K^b$  y  ${}^1K^{ob}$ ) y en  $\text{XH}_3^-$  ( ${}^1K^b$  y  ${}^1K^{\text{LP}}$ ) ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ). También se muestran los coeficientes  $s$ ,  $X_s$ , de los OMLs que representan a los pares libres en cada una de las especies cargadas.

	<u><math>\text{SiH}_4</math></u>	<u><math>\text{SnH}_4</math></u>	<u><math>\text{PbH}_4</math></u>
${}^1K^b$	79.5	574.2	882.1
${}^1K^{ob}$	-9.5	-52.7	-208.4
	<u><math>\text{SiH}_3^-</math></u>	<u><math>\text{SnH}_3^-</math></u>	<u><math>\text{PbH}_3^-</math></u>
${}^1K^b$	89.8	123.9	410.1
${}^1K^{\text{LP}}$	-81.2	-167.5	-718.2

a) Todos los valores de K se dan en  $10^{19} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$ .

En la tabla (3.13) se muestra el carácter s del enlace X-H' y del orbital antienlazante correspondiente, en  $XH_4$  y en  $XH_3^-$  (X = Si, Sn, Pb) y el carácter s del par libre de los últimos compuestos.

Tabla 3.13: Comparación de los coeficientes de los OAs del átomo X en el enlace X-H' (H' es el protón acoplado) y en el orbital antienlazante correspondiente a aquél (X-H')\*. Se muestran también los coeficientes del OA del átomo X en los pares libres de los aniones.<sup>a)</sup>

Compuesto	X-H'	(X-H')*	LP
$SiH_4$	0.3606	0.2751	...
$SiH_3^-$	0.2990	0.2773	0.6649
$SnH_4$	0.4068	0.2269	...
$SnH_3^-$	0.1240	0.1656	0.9321
$PbH_4$	0.3746	0.1704	...
$PbH_3^-$	0.1091	0.1305	0.9538

a) En todos los casos se muestran sólo valores absolutos.

Se observa que el carácter s del par libre aumenta a medida que se desciende a lo largo del Grupo IV. Cuando el carácter s del par libre aumenta, se ve notablemente reducido el carácter s del enlace X-H, de acuerdo a lo que predice la regla de Bent /11/. Se observa que el carácter s del orbital antienlazante se ve afectado en mucho menor escala por la presencia del par libre. La principal diferencia entre  ${}^1K^{ob}(X,H)$  y  ${}^1K^b(X,H)$  en  $XH_4$ , y entre  ${}^1K^b$  y  ${}^1K^{LP}$  en  $XH_3^-$  viene dada por sus magnitudes relativas. Estos dos tipos de términos son, en todos los casos, de signos opuestos. El mayor carácter s de un par libre con respecto a un enlace X-H origina la mayor magnitud de  ${}^1K^{LP}$ , en  $XH_3^-$ , con respecto a la de  ${}^1K^{ob}(X,H)$ . Además, el carácter s más pequeño del enlace X-H' en los aniones

con respecto al de los hidruros origina una contribución  ${}^1K^{ob}$  menor, a la  ${}^1K(X,H)$ , en los primeros. En este sentido, por ejemplo Gil y Philipsborn, han notado que los pares libres se comportan como un sustituyente electropositivo /15/.

Una excelente evidencia experimental de que la magnitud del término  ${}^1K^{LP}$  depende del carácter s del par libre se encuentra en los acoplamientos del tipo  ${}^1K(N,H)$ ; ya que este acoplamiento aumenta al disminuir la piramidalidad en el átomo de nitrógeno. Es así como los mayores acoplamientos  ${}^1K(N,H)$  conocidos son los de átomos de nitrógeno pirrólicos /16/.

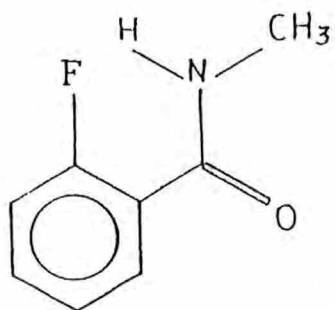
La inversión de signo en los acoplamientos calculados totales  ${}^1K(Sn,H)$  y  ${}^1K(Pb,H)$  en  $SnH_3^-$  y  $PbH_3^-$  respectivamente, observada en la tabla (3.12), se origina entonces en el aumento del carácter s del par libre a medida que se desciende en la Tabla Periódica. Esto se da a partir de dos factores: un aumento en el valor absoluto de  ${}^1K^{LP}$ , la cual es siempre negativa, y una disminución en el valor absoluto de  ${}^1K^b$ , la cual es siempre positiva.

Hasta el presente esta inversión de signo aún no se ha confirmado experimentalmente ya que se ha determinado /17/ sólo el valor absoluto de la  ${}^1J(Sn,H)$  en  $SnH_3^-$ ,  $\pm 109.4Hz.$ , y todavía se desconoce el valor experimental correspondiente a  $PbH_3^-$ . No obstante, existen evidencias indirectas con respecto a una inversión de signo para átomos pesados ya que tal efecto aparece en acoplamientos  ${}^1K(Z,H)$ , donde Z es un átomo que posee mas de un par libre. Por ejemplo, mientras que  ${}^1K(F,H) = +46.9 \times 10^{19} T^2 J^{-1}$ , en el compuesto FH,  ${}^1K(I,H) = -33 \times 10^{19} T^2 J^{-1}$ , en el compuesto IH /18/.

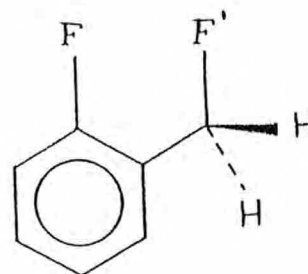
Se debe tener precaución para extrapolar el análisis del tipo aplicado antes en  ${}^1K(X,H)$ , a acoplamientos  ${}^1K(X,Y)$  donde Y sea un núcleo distinto del protón. Si Y posee uno o más pares libres la competencia de varios factores complica tal análisis y es indispensable considerar casos particulares. Existe una situación simple en el cual se puede aplicar el análisis realizado antes, esta es el estudio de la  ${}^1K(X,H)$  en hidruros en los cuales se sustituye un átomo de H por un grupo metilo. Se cuenta con evidencia experimental con respecto a que en este caso la importancia relativa de  ${}^1K^{LP}$  con respecto a  ${}^1K^b$  aumenta notablemente en comparación con la  ${}^1K(X,H)$  en el hidruro asociado. Por ejemplo, se conoce /18/ que, mientras en el compuesto  $PH_3$  se tiene  ${}^1K(P,H) = +37.8 \times 10^{19} T^2 J^{-1}$ , en  $P(CH_3)_3$  se midió  ${}^1K(P,C) = -11 \times 10^{19} T^2 J^{-1}$ . De acuerdo con el análisis CLOPPA mostrado antes, la inversión de signo se puede relacionar con el aumento de la importancia relativa de  ${}^1K^{LP}$  en comparación con  ${}^1K^b$  al pasar de la fosfina a la tri-metil-fosfina. A partir de la regla de Bent /11/ y del análisis efectuado antes, se comprende fácilmente el aumento relativo en la contribución  ${}^1K^{LP}$ . En efecto, debido a que cada grupo metilo es mas electronegativo que un átomo de H, se origina un aumento del carácter s del par libre del P y una disminución del mismo en el enlace P-C, cada vez que se reemplaza un átomo de H por un metilo.

### 3.3. ACOPLAMIENTOS ${}^4J({}^{19}F, {}^{15}N)$

Desde hace muchos años se reconoce la existencia del mecanismo Through-Space /19/, TS, de transmisión del acoplamiento indirecto entre espines nucleares. Este consiste en acoplamientos spin-spin



V

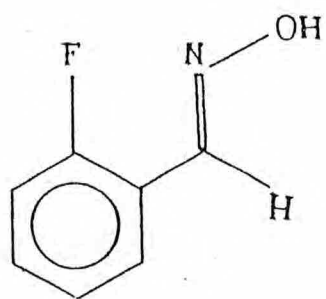


VI

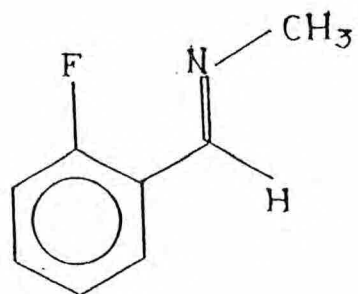
Los compuestos I y II se utilizaron como modelo para analizar el acoplamiento  ${}^4J(F,N)$  que en III (oxima 3,4-dihidro-8-F-5-metil-1(24)-naftalenona) según la evidencia experimental se transmite principalmente a través del espacio. Efectivamente, Mallory y col. /6/ midieron en el compuesto III una  ${}^4J(F,N) = 22.4$  Hz (no determinaron el signo), mientras que en la especie IV ellos encontraron una  ${}^4J(F,N) = 3.2$  Hz. La elección de los compuestos modelo se basa en que la configuración de los pares libres en los compuestos I y II es similar a la del III. El compuesto II se diferencia del I en que se une al átomo de N un sustituyente menos electronegativo.

La geometría molecular se tomó de la siguiente forma:

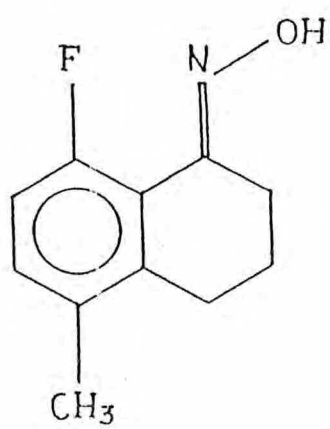
\* En el compuesto I, así como en el II, se usó una geometría optimizada con el método AM1 /30/. Debido a que la cercanía de los



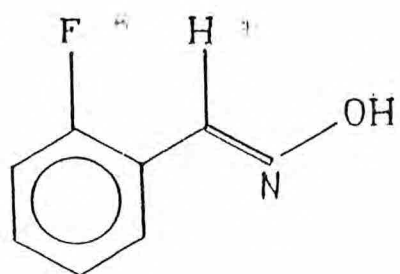
I



II



III



IV

En la tabla (3.14) se exhiben los acoplamientos totales INDO-RPA /23/ para los compuestos I, II, V y VI, y su composición según las contribuciones de tipo FC, PSO y SD.

Es evidente que en todos los casos los acoplamientos están dominados por la interacción FC, por lo que en adelante se analiza solamente dicha contribución.

Mediante el método IPPP-CLOPPA (ver [2.7]) es posible determinar si estos acoplamientos se transmiten vía los enlaces (TB, Through-Bond) o a través del espacio (TS, Through-Space).

La forma de calcular la componente TS de una constante de acoplamiento dada se obtiene por medio de la proyección interna del propagador de polarización /22,23/ sobre el subespacio de OMLs que representan a los fragmentos moleculares que están próximos en el espacio, es decir aquéllos en donde se origina la transmisión TS. Para la componente TS, en este caso la  ${}^4J^{TS}(X,F)$   $X = N, F$ , se tiene una expresión similar a la Ec. (2.105):

$$J^{TS}(N,M) = \sum_{I_a, J_b} J_{I_a, J_b}^{TS}(N.M) \quad (3.11)$$

donde, por ejemplo para FC, cada  $J_{I_a, J_b}^{TS(FC)}$  es distinto de un  $J_{I_a, J_b}^{FC}$  de la Ec. (3.3) debido a que ahora se calcula de la siguiente forma:

$$J_{I_a, J_b}^{TS(FC)}(N,M) = K \quad {}^3W_{I_a, J_b}^{TS} \left( U_{I_a, N}^{FC} \quad U_{J_b, M}^{FC} + U_{I_a, M}^{FC} \quad U_{J_b, N}^{FC} \right) \quad (3.12)$$

donde  ${}^3W_{I_a, J_b}^{TS}$  es un elemento matricial del propagador de polarización proyectado internamente sobre los OMLs que representan a los fragmentos moleculares que están cercanos espacialmente, lugar en donde tiene lugar la transmisión TS. Además la suma de la Ec.(3.11) se trunca de tal forma que incluya

átomos de F y N en la estructura III podría estar provocando tensiones en el anillo, se estudió el valor calculado del acoplamiento en I, para distintos valores del ángulo  $C_1-C_2-C_\alpha$ . Las cifras que se muestran en la tabla (3.14) corresponden a una distancia  $d(F...N) = 2.23 \text{ \AA}$ .

\* Para el compuesto II los cálculos se realizaron con la misma geometría que en I reemplazándose el grupo OH por el grupo  $CH_3$  con una geometría estandar /31/.

\* En el compuesto V se siguió el mismo procedimiento anterior y luego se realizó una nueva optimización con AM1 /30/, trabajando así con una geometría donde  $d(F...N) = 2.74 \text{ \AA}$ .

\* La geometría del compuesto VI (tomado como modelo para el estudio de la  $^4J(F,F')$  en el 1-metil-4,5-difluor-naftaleno /32/ ) se optimizó primeramente con AM1 /30/ y luego se disminuyó el ángulo  $C_1-C_2-C_\alpha$  de tal forma que  $d(F...F') = 2.23 \text{ \AA}$ . De este modo se mejoró la concordancia del acoplamiento calculado con respecto al valor experimental de la  $^4J(F,F')$  en el 1-metil-4,5-difluor-naftaleno /32/.

Tabla 3.14: Acoplamientos totales  $^4J(F,N)$  INDO-RPA en I, II, V y VI. <sup>a)</sup>

	I	II	V	VI
FC	-16.13	-12.32	-6.30	53.81
PSO	-0.03	0.00	-1.36	0.94
SD	0.00	-2.14	0.00	-0.26
Total	-16.16	-14.46	-7.66	54.49
Exp.	22.4 <sup>b)</sup>	---	$\pm 7.0$ <sup>c)</sup>	65.0 <sup>d)</sup>

a) Todos los valores están dados en Hz.

b) Tomado de Ref. /6/ para el compuesto oxima 3,4 dihidro-8-F-5-metil-1(24)-naftalenona.

c) Comunicación privada de I.D.Rae.

d) Tomado de Ref. /32/ para el compuesto 1-metil-4,5-difluor-naftaleno.

3.3.1. COMPUESTOS R-O-F-BENCENO, R= CHNOH, CHNCH<sub>3</sub> Y CH<sub>2</sub>F (I, II Y VI):

A partir del hecho de que el valor del término FC (ver tabla 3.14) en II es más pequeño en valor absoluto que en el compuesto I, la regla de Bent /11/ sugiere que el acoplamiento  ${}^4J^{TS}(F,N)$  se ve reducido debido a la disminución del carácter s del par libre del N; es decir que el carácter s del par libre del N debe ser más grande en I que en II debido a la mayor electronegatividad del grupo OH con respecto al CH<sub>3</sub>. Esto se amplía más adelante.

Tabla 3.16: Principales términos,  $J_{1a, j_b}^{TS}(F,N)$ , del análisis CLOPPA Ec. (3.11), de la contribución FC a la  ${}^4J^S(F,N)$  en I y II. a) b)

i	a	j	b	I	II
PLFs	$\sigma_1^*$	PLN	$\sigma_1^*$	- 4.68	-2.98
PLFs	(C-F)*	PLN	(C-F)*	- 3.41	-2.87
PLFs	$\sigma_1^*$	PLN	$\sigma^*$	- 2.08	-2.02
PLFs	(C-F)*	PLN	$\sigma_1^*$	- 1.64	-1.26
PLFs	(C-F)*	PLN	$\sigma^*$	- 1.49	-1.42
(C-F)	(C-F)*	PLN	(C-F)*	- 1.46	-1.61
(C-F)	$\sigma_1^*$	PLN	$\sigma_1^*$	- 1.27	-0.99
(C-F)	(C-F)*	$\sigma$	(C-F)*	- 1.16	-1.05
PLN	$\sigma_1^*$	PLN	$\sigma_1^*$	- 1.10	-0.69
(C-F)	(C-F)*	PLN	$\sigma^*$	- 0.94	-1.18
PLFs	(C-F)*	$\sigma$	(C-F)*	0.85	0.69
PLFs	$\sigma_1^*$	$\sigma_1$	$\sigma_1^*$	0.83	0.68
			SUMA	=====	=====
				-17.55	-14.70
			Total ${}^4J^{TS}(FN)$	-19.53	-15.96

a) Todos los valores están en Hz.

b) Con  $\sigma$  se designa al enlace C=N de tipo  $\sigma$  y con  $\sigma^*$  al antienlace correspondiente. Con  $\sigma_1$  se identifica al enlace N-X ( X = O en I y X = C en II) y con  $\sigma_1^*$  a su orbital antienlazante. PLN (PLF) identifica al par libre <sup>1</sup>del N (par libre de tipo s del F).

sólamamente a los OMLs que representan a los fragmentos moleculares elegidos.

Con el fin de obtener la componente TS se proyectó internamente el propagador de polarización sobre los siguientes subconjuntos de OMLs: en el compuesto I, los grupos C-F y C=NOH; en el II, los grupos C-F y C=NCH<sub>3</sub>; en el V, los grupos C-F y C=ONHCH<sub>3</sub>; en el VI, los grupos C-F y CH<sub>2</sub>F. En estos casos se incluyeron todos los pares libres del N y del F en el subconjunto de OMLs sobre el cual se trabajó.

Para obtener la componente TB, se tomó la diferencia entre el valor total INDO-RPA /23/ y el valor TS correspondiente a cada compuesto.

En la tabla (3.15) se muestran los valores obtenidos. De ella se hace evidente que en todos los casos la transmisión se dá preferentemente a través del espacio. Debido a esto en adelante se presenta el análisis sólo de la componente TS de los acoplamientos a cuatro enlaces.

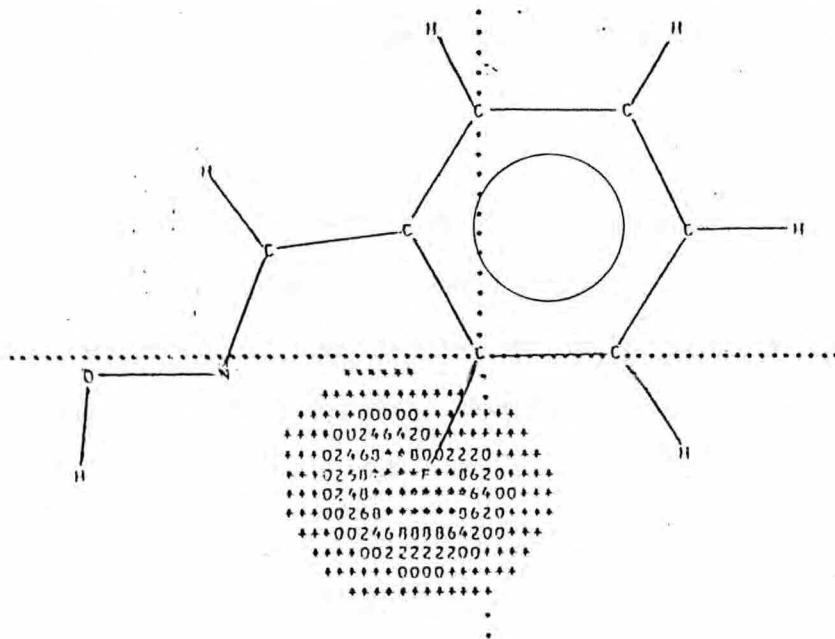
Tabla 3.15: Contribución de los distintos mecanismos de trasmisión al acoplamiento  $J(X,F)$  ( $X=N,F$ ). (\*)

COMPUESTO			TS	TB= T(RPA) - TS
R-o-F-benceno			$J(X,F)$	$J(X,F)$
R	N <sup>0</sup>	X		
CHNOH	I	N	-19.53	3.40
CHNCH <sub>3</sub>	II	N	-15.96	3.64
CONHCH <sub>3</sub>	V	N	-11.83	5.53
CH <sub>2</sub> F	VI	F	80.29	26.48

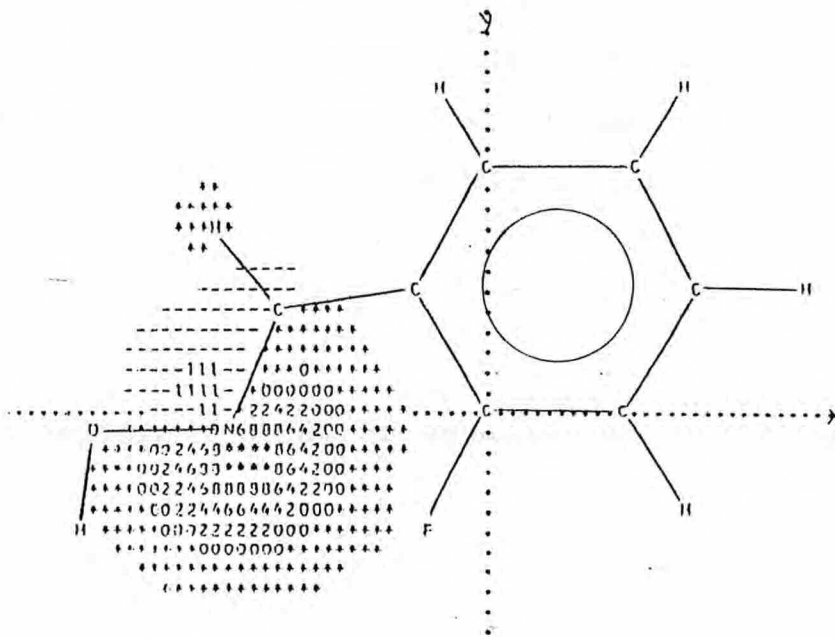
(\*) Todos los valores de J en Hz.

Figura 3.3: Amplitudes, en el plano aromático, de los OMLs que definen el acoplamiento  $^4J^{TS}(F,N)$  en el compuesto I: a) par libre de tipo s del F (PLFs), b) par libre del N (PLN), c) antienlace N-O ( $\sigma_1^*$ ) y d) antienlace C-F ( $(C-F)^*$ ).<sup>e)</sup>

a) PLFs



b) PLN



e) El significado de los símbolos usados es similar al establecido en la Fig.(3.2).

En la tabla (3.16) se realiza la comparación mediante un análisis CLOPPA de la componente Through Space del término FC del acoplamiento  ${}^4J(F,N)$  entre los compuestos I y II. Se incluyen solamente los términos  $J_{I_a, J_b}$  más importantes de la suma de la Ec. (3.11). En ambos casos la suma de los 12 términos más importantes conduce a valores cercanos a la componente TS total,  ${}^{TS}J(F,N)$ .

En el caso del compuesto I se determinó la importancia que tiene el PL del átomo de Nitrógeno de la siguiente forma: Se calculó nuevamente la contribución del mecanismo TS pero extrayendo de la base sobre la cual se proyectó el propagador de polarización el OML que corresponde a dicho PL. El resultado consistió en una importante disminución en el valor de la constante de acoplamiento, la que resultó  ${}^4J^{TS}(F,N) = -1.95$  Hz.

En la figura (3.3) se pueden ver las amplitudes, en el plano aromático, de los OMLs que definen este acoplamiento. La convención que se emplea en la confección de dichos gráficos es similar a la establecida en la tabla (3.2).

En la tabla (3.17) se presenta un estudio similar al anterior para el compuesto VI.

Tabla 3.17: Principales términos,  $J_{1a, j_b}^{TS}(F, N)$ , del análisis CLOPPA, Ec. (3.11), de la contribución FC a la  ${}^4J^S(F, N)$  en VI. a) b)

i	a	j	b	$J_{1a, j_b}^{TS}(F, N)$
PLFs	$\sigma^*$	PLF's	$\sigma^*$	23.04
PLFs	$\sigma_1^*$	PLF's	$\sigma_1^*$	21.06
$\sigma_1$	$\sigma^*$	$\sigma$	$\sigma^*$	16.46
$\sigma_1$	$\sigma_1^*$	$\sigma$	$\sigma_1^*$	14.44
PLFs	$\sigma_1^*$	PLF's	$\sigma^*$	13.64
$\sigma_1$	$\sigma_1^*$	$\sigma$	$\sigma^*$	10.94
PLF's	$\sigma^*$	$\sigma_1$	$\sigma^*$	-9.92
PLFs	$\sigma_1^*$	$\sigma$	$\sigma_1^*$	-8.69
SUMA				80.97
Total ${}^4J^{TS}(F, N)$				80.29

a) Todos los valores están en Hz.

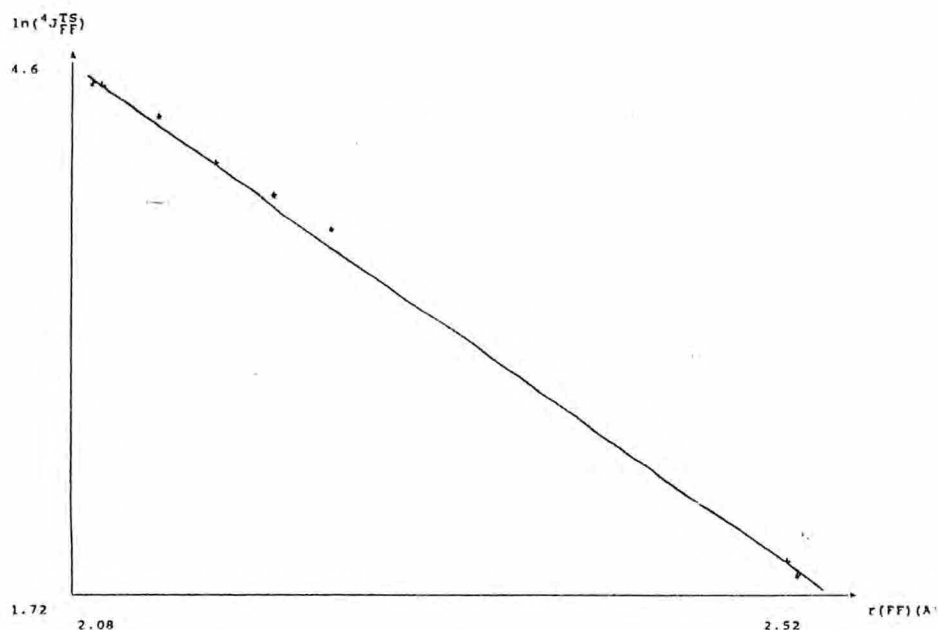
b) Con  $\sigma$  se designa al enlace C-F' de tipo  $\sigma$  y con  $\sigma^*$  al antienlace correspondiente. Con  $\sigma_1$  se identifica al enlace C-F y con  $\sigma_1^*$  a su orbital antienlazante. Con PLFs (PLF's) se indica al PL del F (del F') de mayor carácter s.

Se realizaron luego nuevos cálculos para diferentes valores de las distancias F...N en los compuestos I II y IV, cambiando el ángulo  $C_2-C_\alpha-N$  en incrementos de un grado cada uno.

Como resultado se encontró una muy buena correlación lineal entre el  $\ln[{}^4J^{TS}(F, N)]$  y la distancia F...N,  $d(FN)$ . Los gráficos respectivos se presentan en las figuras(3.4), (3.5), y (3.6).



Figura 3.6: Gráfico del  $\ln[{}^4J_{FF'}^{TS}]$  versus la distancia  $F\dots F'$ ,  $r(FF')$  en Å, en el compuesto VI.



Se encontró una leve diferencia entre los parámetros de la correlación lineal correspondiente a los compuestos I, II y IV. Esto se muestra en la tabla (3.18).

Tabla 3.18 : Parámetros de la correlación lineal entre el  $\ln[({}^4J^{TS}(F,N)]$  y  $d(F\dots N)$  en I, II y IV. Ellos corresponden a  ${}^4J^{TS}(F,N)$  tomada en Hz y  $d(F\dots N)$  en Å.

	I	II	VI
Intersección	14.89	16.55	18.44
Coefficiente de correlación	0.9982	0.9986	0.9990

Por lo anterior, la  ${}^4J^{TS}(F,N)$  decae exponencialmente cuando la

Figura 3.4: Gráfico del  $\ln[{}^4J_{NF}^{TS}(F,N)]$  versus la distancia F...N,  $r(FN)$  en Å, en el compuesto I.

---

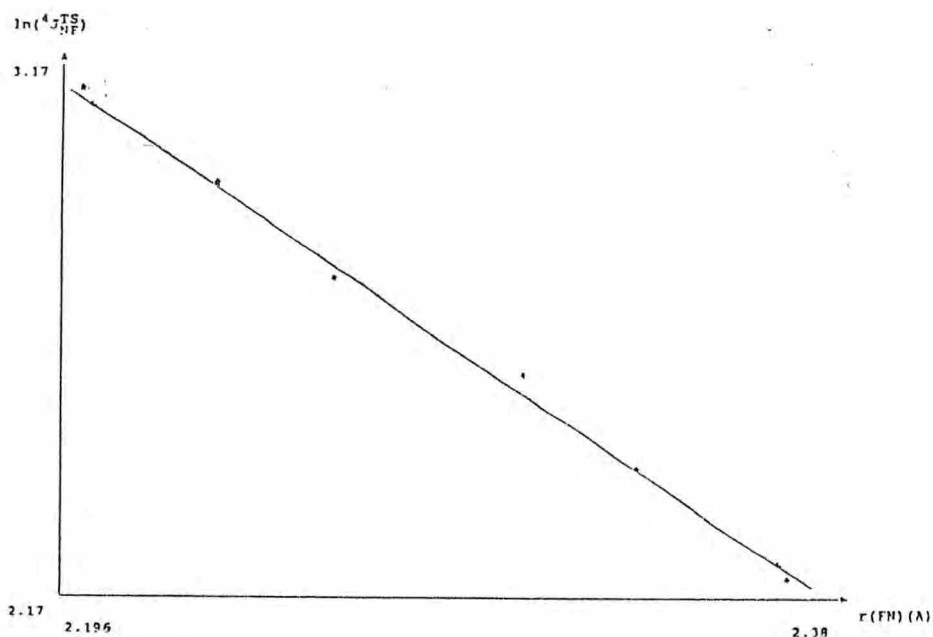
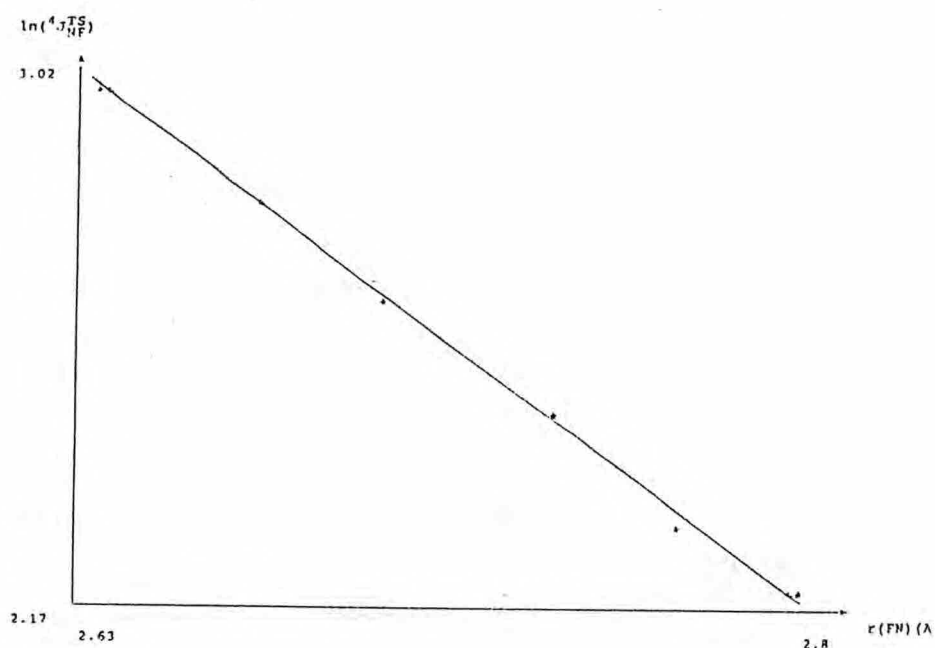


Figura 3.5: Gráfico del  $\ln[{}^4J_{NF}^{TS}(F,N)]$  versus la distancia F...N,  $r(FN)$  en Å, en el compuesto II.

---



H unido al C en las cercanías del F. Un efecto similar se estudió también para los acoplamientos H-H /35/, F-H /36,37/, C-H /38/ y /39/ y Se-C /40/.

Tabla 3.19: Principales términos,  $J_{1a, j_b}^{TS}(F, N)$ , del análisis CLOPPA, Ec. (3.11), de la contribución FC a la  ${}^4J^{TS}(F, N)$  en  $V^{a)b)}$ .

i	a	j	b	$J_{1a, j_b}^{TS}(F, N)$
PLFs	$\sigma^*$	$\sigma$	$\sigma^*$	-5.81
PLFs	$\sigma^*$	PLFs	$\sigma^*$	-1.95
PLFs	$\sigma_1^*$	$\sigma$	$\sigma^*$	-1.49
PLFp <sub>y</sub>	$\sigma^*$	$\sigma$	$\sigma^*$	-1.39
$\sigma_1$	$\sigma^*$	$\sigma$	$\sigma^*$	-1.28
$\sigma_1$	$\sigma^*$	$\sigma_2$	$\sigma^*$	-1.05
PLFs	$\sigma$	$\sigma_2$	$\sigma$	1.31
SUMA				-11.66
Total ${}^4J^{TS}(F, N)$				-11.83

a) Todos los valores estan en Hz.

b) Con  $\sigma$  se designa al enlace N-H y con  $\sigma^*$  al antienlace correspondiente. Con  $\sigma_1$  se identifica al enlace C-F y con  $\sigma_1^*$  a su orbital antienlazante; con  $\sigma_2$  al enlace N-CO.

c) PLFs (PLFp<sub>y</sub>) representa al par libre del flúor de tipo s (p<sub>y</sub>), ver tabla (3.21).

Por otro lado, la mayor parte de los términos mostrados en la tabla (3.16) (compuestos I y II) contienen al menos un par libre ya sea del átomo de N o del de F. La mayoría de ellos contienen ambos.

distancia F...N aumenta. Este resultado está de acuerdo con lo anteriormente comprobado /23/ para el comportamiento del acoplamiento  $J(F,F)$  dominado por un mecanismo de transmisión Through-Space.

Debido a que los acoplamientos mencionados son de tipo FC, esto pone en evidencia la gran sensibilidad de dicho tipo de acoplamiento con respecto a la distancia que separa a los átomos acoplados.

### 3.3.2. COMPUESTOS R-O-F-BENCENO, $R = \text{CONHCH}_3$ (V), Y LA TRANSMISION TS VIA UN ENLACE INTERMEDIO Y POR SUPERPOSICION DE PARES LIBRES:

Para el estudio de la  ${}^4J^{\text{TS,FC}}(F,N)$  en el compuesto V se siguió el mismo esquema anterior. En la tabla (3.19) se muestran las principales contribuciones  $J_{1a,1b}$ . En este caso el PL del N está ubicado perpendicular al plano aromático, por lo que deja de ser apto para transmitir un acoplamiento de tipo FC. Esta es la razón por la cual el PL del N no aparece en la tabla (3.19). En este caso el enlace N-H ha tomado su lugar.

Casi todos los términos mostrados en la tabla (3.19) contienen al enlace N-H. En base a esto se puede expresar que en este caso la transmisión Through-Space se da "mediante un enlace N-H intermedio". En la literatura existen antecedentes de este tipo de fenómeno con la intervención de un enlace C-H, a lo que se denomina "transmisión TS indirecta vía un enlace C-H intermedio". Por ejemplo en las referencias /33/ y /34/ se demuestra que la transmisión de tipo TS de la constante de acoplamiento entre átomos de F y C puede aumentar notablemente si existe un átomo de

Esto permite decir que la transmisión TS del acoplamiento  ${}^4J(F,N)$  en los compuestos I y II se realiza "mediante superposición de pares libres". Expresión que, aunque identifica al acoplamiento, no permite comprender el papel fundamental que tienen los orbitales vacantes (ver tabla (3.16)).

El papel que desempeña el PL del N en I ó en II y el enlace N-H en V para la transmisión de tipo TS de la  ${}^4J(F,N)$  es muy similar.

La Fig. (3.7) ilustra la ubicación espacial y las amplitudes, en el plano aromático, de dichos OML en los compuestos I y V.

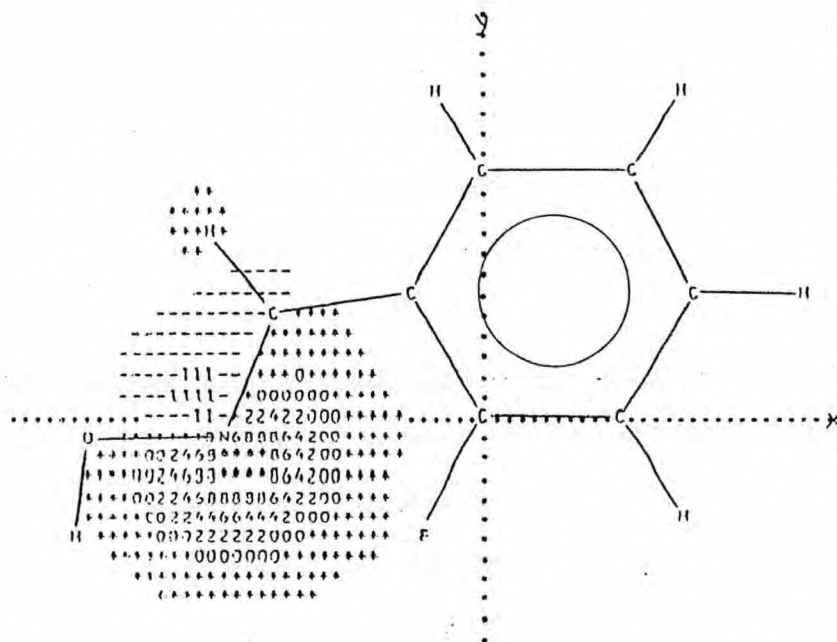
Cabe en este punto realizar una comparación referida a la capacidad de los dos mecanismos citados para transmitir el acoplamiento TS; en otras palabras: comparar la efectividad de cada uno de ellos. Con este objeto se presenta la tabla (3.20). En ella, tomando como base los caminos principales dados en las tablas (3.16) y (3.19), se seleccionan solamente aquéllos que consisten en PLs superpuestos ( en el compuesto II) o en el PL del F superpuesto al enlace N-H (en el compuesto V).

La contribución al TS total demuestra que el mecanismo de transmisión por "superposición de pares libres" es más efectivo que el que se realiza "vía un enlace N-H intermedio".

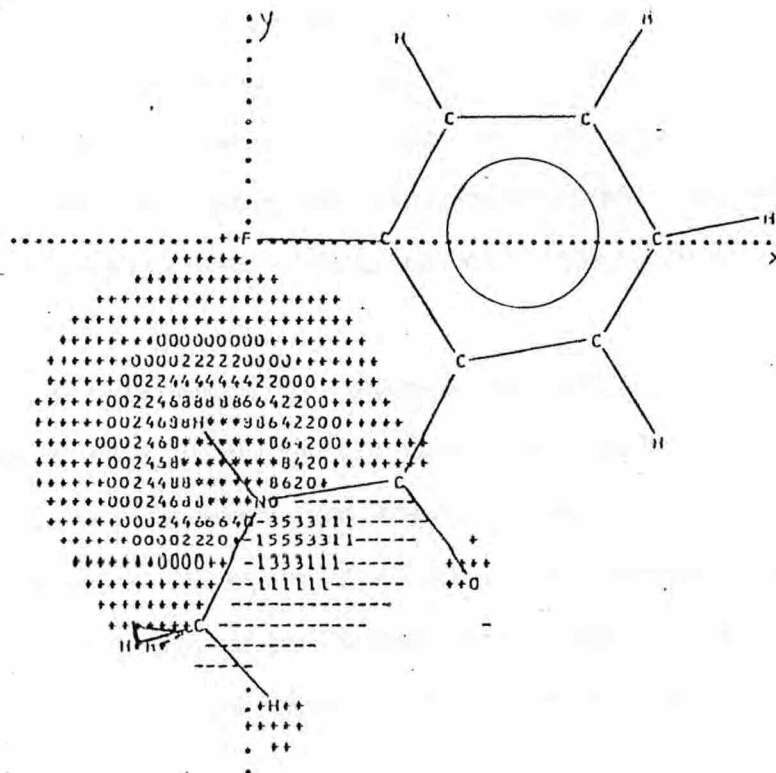
En la tabla (3.21) se exhibe la composición de los OMLs que representan a todos los pares libres de N y de F de los compuestos I, II, V y VI. En ella se puede ver cómo el par libre del N en I y II sigue claramente la regla de Bent /11/. Esto significa que en I el carácter s del par libre del N es mayor que en II; la causa de ello es que el grupo OH es más electronegativo que el  $CH_3$ .

Figura 3.7: Ubicación espacial y amplitudes, en el plano aromático, de los OMLs a) par libre del N (PLN) del compuesto I y b) enlace N-H del compuesto V.<sup>c)</sup>

a) PLN (I).



b) enlace N-H (V).



c) El significado de los símbolos usados es similar al establecido en la Fig.(3.2).

en la transmisión TS de los acoplamientos estudiados son principalmente de tipo 2s. Es más, los pares libres del F indicados en la tabla (3.21) como PLFp<sub>x</sub>, PLFp<sub>y</sub> y PLFp<sub>z</sub> ( es decir, los de tipo 2p ) contribuyen a la  ${}^4J^{TS}(F,N)$  y a la  ${}^4J^{TS}(F,F')$  en forma de términos  $J_{1a, j b}^{TS}$  despreciablemente pequeños.

Tabla 3.21: Coeficientes de los OMLs que representan a los pares libres del nitrógeno y del flúor en I, II, V y VI.<sup>a)</sup>

		2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
Par libre del nitrógeno					
	I	0.751	0.293	-0.548	-0.192
	II	0.682	0.416	-0.492	-0.297
	V	0.023	0.145	-0.063	0.929
Pares libres del flúor					
PLFs	I	0.893	-0.193	-0.406	-0.010
	II	0.894	-0.198	-0.402	-0.016
	V	0.888	-0.448	0.096	-0.006
	VI	0.901	-0.174	-0.396	-0.022
PLFp <sub>x</sub>	I	-0.016	0.883	-0.457	0.057
	II	-0.009	0.883	-0.457	0.061
	V	-----	-----	-----	-----
	VI	0.029	0.934	-0.342	-0.031
PLFp <sub>z</sub>	I	-0.013	0.049	-0.029	-0.986
	II	-0.014	0.057	-0.020	-0.985
	V	0.006	-0.003	-0.008	0.988
	VI	0.004	0.012	-0.059	0.992
PLFp <sub>y</sub>	V	-0.083	0.049	0.991	0.009

a) Con PLFs se designa a un par libre de F de fuerte carácter s, con PLFp<sub>x</sub>(PLFp<sub>y</sub>)<PLFp<sub>z</sub>> se identifica a un PL de F de mayor carácter p<sub>x</sub>(p<sub>y</sub>)<p<sub>z</sub>>.

En base a estos argumentos se plantea el desacuerdo con Mallory.

Tabla 3.20: Comparación de los caminos que definen la superposición de pares libres entre sí (en II), ó la superposición de pares libres con un enlace intermedio N-H (en V).<sup>a)b)c)</sup>

i	a	j	b	${}^4J_{1a,jb}^{TS}$	$\sum {}^4J_{1a,jb}^{TS}$	Contribución al TS total	Compuesto
PLFs	B	PLN	B	-2.98	-10.62	67%	II <sup>(d)</sup>
PLFs	C	PLN	C	-2.87			
PLFs	A	PLN	A	-2.02			
PLFs	C	PLN	B	-1.26			
PLFs	C	PLN	A	-1.49			
PLFs	D	(N-H)	D	-5.81	-6.7	55%	V <sup>(e)</sup>
PLFs	D	PLFs	D	-1.95			
PLFp <sub>x</sub>	D	(N-H)	D	-1.39			
PLFs	D	(N-CO)	D	1.31			
PLFs	D	(N-C)	D	1.16			

(a) Se analiza solo la componente FC.

(b) Todos los valores de J en Hz.

(c) Con PLFs (PLFp<sub>x</sub>) se designa al PL del F de mayor carácter s (p<sub>x</sub>), con PLN se identifica al PL del N. Los OMLs antiligantes correspondientes a los enlaces (X-Y), que se denotan como (X-Y)\*, se designan por medio de la siguiente convención: A≡(N-C)\*, B≡(N-O)\*, C≡(F-C)\* y D≡(N-H)\*.

(d) Contribuciones superiores al 9% del total TS.

(e) Contribuciones superiores al 6% del total TS.

En términos de la formulación de Mallory el mecanismo de transmisión de tipo TS del acoplamiento de RMN entre los átomos de F y N /6/ (y de F y F /32/), se produce debido a que la proximidad espacial de los átomos acoplados hace que sus pares libres interactúen en un solapamiento directo para formar un OM enlazante de dos centros ( 2p F + 2p N ) y un OM antienlazante también de dos centros ( 2p F - 2p N ) entre los átomos acoplados.

A partir de este trabajo se comprueba que los PLs que participan

pasar del compuesto I al VI.

Tabla 3.23: Comparación de propagadores y términos de caminos de acoplamiento similares,  ${}^4K_{1a,jb}^{CF,TS}(F,X)$  ( $X=F,N$ ), entre los compuestos I y VI. <sup>a)</sup>

		$P_{1a,jb}$	Proporción	$K_{1a,jb}$	Proporción
		-0.035		2.97	
		0.011	3.18	1.98	1.50
		0.037		1.28	
		0.004	10.28	0.25	5.13

O PLFs o PLN según corresponda.

⋮ OML antiligante F-C.

█ OML ligante F-C.

(a) Todos los valores de K en  $10^{19}$  unidades del sistema SI.

Siguiendo con un análisis de tipo CLOPPA, se compararon los caminos de transmisión semejantes en los compuestos I y VI. En la tabla (3.23) se muestra el análisis de los principales caminos de acoplamiento. Se tienen en cuenta sus contribuciones y el valor

La dificultad de su modelo se origina en pretender explicar un acoplamiento que es de tipo FC mediante electrones que pertenecen a OAs de tipo p. Los métodos utilizados en este trabajo, en cambio, permiten un enfoque más claro y directo.

El último punto que se analiza para esta serie de compuestos corresponde al hecho de que la  ${}^4K(F,N)$  en I, es casi tres veces mayor que la  ${}^4K(F,F)$  en VI. Esto fue abordado también por Mallory /6/ dando una explicación en base al carácter p de los PLs del F, que según su teoría, definen el acoplamiento. Ya que se ha encontrado desacuerdo con ello, en lo que sigue se utiliza el modelo CLOPPA con el objeto de dilucidar esta cuestión.

En la tabla (3.22) se muestran las contribuciones parciales de los OMLs que más intervienen en los acoplamientos estudiados.

Tabla 3.22: Contribuciones parciales de los principales OMLs a los acoplamientos  ${}^4K(F,X)$  ( $X=F,N$ ). <sup>a)b)c)d)</sup>

COMPUESTO	PLN	PLFs	PLF's	(F-C)*
I	-18.35	9.51		8.45
VI	-	4.21	4.10	4.49

(a) Se analiza solo la componente de FC.

(b) Todos los valores de K se expresan en  $10^{19}$  unidades del sistema SI.

(c) Suma de contribuciones superiores al 1% del total TS.

(d) Los nomenclatura usada en la identificación de los OMLs es similar a la definida en la tabla (3.20).

Se hace evidente que el PL del N (en I) es el que más contribuye (mayor eficiencia), y además las contribuciones tanto de los pares libres como del enlace F-C disminuyen considerablemente al

### 3.4. REFERENCIAS

- /1/ Robin K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pitman Publishing Inc., Gran Bretaña, (1983).
- /2/ F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill Inc., New York, 1968.
- /3/ J. Kowalewski, "Progress in NMR Spectroscopy", Pergamon Press, 11, 36, (1977).
- /4/ J. Kowalewski, "Progress in NMR Spectroscopy", Pergamon Press, 11, 32, (1977).
- /5/ (a). N. M. Peruchena y G. A. Aucar, resultados no publicados.  
(b). R. Wasylshen, T. Schaefer, Can. J. Chem., 50, 2989, (1972).
- /6/ F. B. Mallory y C. W. Mallory, J. Am. Chem. Soc., 107, 4816-4819, (1985).
- /7/ (a). N. M. Peruchena, G. A. Aucar y R. H. Contreras, J. of Molec. Struct. (Theochem), 210, 205-210, (1990).  
(b). K. L. Servis y J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 87, 1339, (1965).
- /8/ R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. Lobayan de Bonczok, J. of Molec. Struct. (Theochem), 284, 249-269, (1993).
- /9/ B. Bennett, W. T. Raynes y C. W. Andersen, Spectrochim. Acta, Parte A, 45, 821, (1982).
- /10/ B. E. Mann, en "NMR and the Periodical Table", Cap. 4, Academic, R. K. Harris y B. E. Mann (Eds.), New York, (1978).
- /11/ H. A. Bent, Chem. Rev., 61, 275, (1961).
- /12/ D. E. S. Arnold, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris y B. J. Kimber, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1349, (1981).
- /13/ K. M. MacKay y A. Thomson, Main Group Met. Chem., 10, 83,

del propagador de polarización correspondiente, juntamente con la proporción que guardan dichos valores al comparar ambos compuestos.

Esta tabla demuestra que los propagadores aumentan en forma proporcional a la efectividad del camino. Ello resulta de mucho intrerés en cuanto al conocimiento y profundización del significado físico del propagador de polarización al nivel RPA.

- /28/ R. H. Contreras, H. O. Gavarini y M. A. Natiello, *J. Comput. Chem.*, **8**, 265, (1987).
- /29/ M. A. Natiello, R. H. Contreras, H. O. Gavarini e I. D. Rae, *Chem. Phys.*, **98**, 279, (1985).
- /30/ J. M. S. Dewar, E. G. Zoebis, E. F. Healy y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902, (1985).
- /31/ J. A. Pople y D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc.Graw-Hill, New York, (1970).
- /32/ F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.*, **14**, 7747-7752, (1973).
- /33/ M. A. Natiello y R. H. Contreras, *Chem. Phys. Lett.*, **104**, 586, (1984).
- /34/ R. H. Contreras, C. G. Giribet, M. A. Natiello, J. Pérez, I. D. Rae y J. A. Weigold, *Aust. J. Chem.*, **38**, 1779, (1985).
- /35/ D. G. Kowalewski, R. H. Contreras, A. R. Engelmann, J. C. Facelli y J. C. Durán, *Org. Magn. Reson.*, **17**, 199, (1981).
- /36/ J. C. Facelli, C. G. Giribet y R. H. Contreras, *Org. Magn. Reson.*, **19**, 138, (1982).
- /37/ A. R. Engelmann y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 1033, (1983).
- /38/ J. L. Marshall, "Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings: Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis", Verlag: Deerefield Beach, Florida, (1983).
- /39/ R. H. Contreras, M. A. Natiello, M. F. Tufro y D. G. de Kowalewski, *Z. Phys. Chem.*, Leipzig, **267** (2), 289 (1986).
- /40/ R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet, *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 675, (1986).
- /41/ M. J. S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899, (1977).
- /42/ J. A. Pople, D. L. Beveridge y P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026, (1967).

(1987).

- /14/ C. Schuman y H. Dreeskamp, *J. Magn. Reson.*, 3, 204, (1970).
- /15/ V. M. S. Gil y W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.*, 27, 409, (1989).
- /16/ M. Witanowski, L. Stefaniak y G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 18, tabla 130, (1986).
- /17/ T. Birchall y A. Pereira, *Chem. Commun.*, 1150, (1970).
- /18/ C. J. Jameson, en "Multinuclear NMR", Cap. 4., Ed. J. Mason, Plenum Press, New York, segunda edición (1989).
- /19/ J. D. Roberts, D. R. Davies y R. P. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 246, (1961).
- /20/ J. Hilton y L. H. Sutcliffe, *Prog. NMR Spectrosc.*, 10, 27, (1975).
- /21/ a) R. H. Contreras, M. A. Natiello y G. E. Scuseria, *Magn. Reson. Rev.*, 9, 239 (1985); b) R. H. Contreras y J. C. Facelli, en "Annual Reports on NMR Spectroscopy", 27, 255, (1993).
- /22/ A. R. Engelmann y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, 23, 1033, (1983).
- /23/ M. C. Ruiz de Azúa, A. C. Diz, C. G. Giribet, R. H. Contreras e I. D. Rae, *Int. J. Quantum Chem.*, S20, 585, (1986).
- /24/ A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, 37, 663, (1990).
- /25/ C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa, R. H. Contreras, R. Lobayan de Bonczok, G. A. Aucar y S. Gómez, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 300, 467-477, (1993).
- /26/ H. O. Gavarini, M. A. Natiello y R. H. Contreras, *Theoret. Chim. Acta*, 68, 171, (1985).
- /27/ A. C. Diz, R. H. Contreras, M. A. Natiello y H. O. Gavarini, *J. Comput. Chem.*, 6, 647, (1985).

#### CAPITULO 4: EL METODO CLOPPA-PM3-RPA Y LA COMPARACION DE SUS RESULTADOS CON AQUELLOS OBTENIDOS MEDIANTE EL CLOPPA-MNDO-RPA Y CLOPPA-AM1-RPA.

*Versatilidad del esquema CLOPPA en la implementación de nuevos procedimientos que permiten el estudio de J en moléculas que contienen átomos pesados.*

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, el estudio de los mecanismos electrónicos que originan el parámetro espectroscópico J de RMN, permite relacionar su signo y magnitud con diferentes factores estructurales y/o electrónicos. El cálculo de J en moléculas que contienen átomos pesados requiere que se tomen en cuenta efectos relativistas.

Una formulación relativista del tensor J fue presentada por primera vez por Pyykkö /1/. Esta fue implementada empleando funciones de onda obtenidas mediante el método de Hückel extendido, parametrizado en forma relativista /2/. Se la aplicó al cálculo de una variedad de acoplamientos a un enlace que involucran átomos pesados. La concordancia con los datos experimentales que se logra con esta aproximación no siempre es satisfactoria, lo cual se debe fundamentalmente a que emplea funciones de onda de muy modesta calidad.

Recientemente /3,4/, se utilizaron los métodos semiempíricos MNDO

/43/ G. A. Aucar y R. H. Contreras, J. Magn. Res., 93, 413-418,  
(1991).

- La transmisión del acoplamiento indirecto entre spines nucleares involucra de forma preferencial a los electrones moleculares de la región de valencia.

- Los efectos relativistas afectan en forma apreciable a las funciones de onda monoeléctricas y por lo tanto, a las densidades electrónicas en las regiones próximas a los núcleos de átomos pesados. En estas regiones ocurren las interacciones núcleo-electrón que dan origen a las principales contribuciones a la  $J$ .

- Tanto la densidad electrónica en la posición de los núcleos,  $S_N^2(0)$ , como el valor medio  $\langle r_N^{-3} \rangle$  correspondiente a los orbitales atómicos tipo  $p$ , se toman como parámetros atómicos. Es decir, se desprecia la influencia del entorno electrónico molecular sobre la densidad electrónica en la zona de los núcleos.

- Se considera que los electrones de la región de valencia se pueden representar mediante funciones de onda que obedecen a los acoplamientos de Russell-Saunders o LS. El efecto del acoplamiento Spin-Orbita, se puede obtener en forma perturbativa.

La versión PM3, así como las MNDO y AM1, del método CLOPPA, permite una descripción de la contribución de un fragmento molecular a una determinada constante de acoplamiento. Las principales características del CLOPPA-PM3-RPA son las siguientes:

(a). La función de onda del estado fundamental se evalúa en el

y AM1 /5,6/ con el fin de emplear la función de onda electrónica molecular que se calcula con ellos en un procedimiento de tipo CLOPPA (ver sección [2.7]) en el nivel de aproximación RPA /7/. En dicha implementación se tomaron en cuenta los efectos relativistas siguiendo las ideas de Pitzer y colaboradores /8,9/ ( ver sección [4.1] ).

Como parte relevante de esta tesis, se presenta la versión PM3 del método CLOPPA en los niveles de aproximación RPA y TDA. Este desarrollo tuvo por objeto llevar a cabo estudios de tipo CLOPPA en moléculas que contienen átomos pesados hasta ahora no cubiertos por las versiones anteriores (CLOPPA-MNDO-RPA y CLOPPA-AM1-RPA).

El método semiempírico PM3 /10/, que pertenece a la familia de los anteriores, contiene aproximaciones básicas similares ( ver sección [1.3.5] ) pero está parametrizado para abarcar una mayor cantidad de átomos. Además, debido principalmente al procedimiento de obtención de parámetros, es considerado actualmente como el más evolucionado de los tres /11/. Estas son las razones por las que se eligió al PM3 para la implementación de una nueva versión del método CLOPPA, la que sigue el esquema básico de los procedimientos CLOPPA-MNDO-RPA/3/ y CLOPPA-AM1-RPA/4/.

#### 4.1. FORMULACION DEL METODO CLOPPA-PM3-RPA

La evaluación de las constantes de acoplamiento de RMN mediante el método CLOPPA-PM3-RPA se realizó teniendo en cuenta las mismas suposiciones usadas en el CLOPPA-MNDO-RPA y en el CLOPPA-AM1-RPA. Estas son:

(e). Los parámetros atómicos  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$ , que en el método CLOPPA-INDO se toman como parámetros semiempíricos ajustados para reproducir un conjunto de valores experimentales /16,17/, en el presente caso provienen de cálculos ab-initio con el método de Dirac Fock con múltiples configuraciones (MCDF) desarrollado por J.P.Desclaux /18/, y calculados por Pyykkö y Wiesenfeld /2.(a)/.

(f). Se toman en cuenta las contribuciones de Contacto de Fermi (FC), Spin Dipolar (SD) y Spin Orbital Paramagnético (PSO). Los "perturbadores" de estas interacciones, es decir los elementos matriciales correspondientes a los Hamiltonianos perturbativos, se calculan mediante la aproximación monocéntrica /19/ de la misma forma que en el método CLOPPA-INDO ( ver sección [2.7] ).

El procedimiento descrito hasta aquí, toma en cuenta los efectos relativistas según las ideas de Pitzer y otros /8 ,9 /. Ellas se pueden resumir en la siguiente forma. Aunque puede haber efectos relativistas sustanciales, tanto directos como indirectos, sobre los electrones de valencia, estos son esencialmente no relativistas /8 /. Por lo tanto la dinámica de estos electrones, que son los que transmiten las perturbaciones, se trata en forma no relativista. En el método CLOPPA esta idea toma cuerpo en el cálculo no relativista del PP.

Por otro lado las perturbaciones, es decir las interacciones entre los electrones y el núcleo, tienen lugar esencialmente en una zona en donde no se pueden despreciar los efectos relativistas para átomos pesados. Por lo que tales efectos, que pueden

nivel PM3 /10/.

(b). Se adopta el procedimiento de localización de Engelmann /13/ que es una versión modificada del método de Verwoerd /14/ (ver sección [2.6] ).

(c). Se implementa el formalismo del propagador de polarización, PP, en el nivel de aproximación RPA (Random Phase Approximation), ver sección [2.4].

(d). El cálculo del PP se lleva a cabo en tal forma que las integrales bielectrónicas bicéntricas y monocéntricas se toman en cuenta en forma consistente con la aproximación PM3. Las monocéntricas son tomadas directamente exceptuando la que se denomina Hpp que se calcula en función de las Gpp y Gp2 en forma similar al esquema INDO. En el caso de las bicéntricas se incluye su efecto en forma promediada de la siguiente forma:

$$\left| \begin{array}{l} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \\ 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{con } \mu, \nu \text{ ( } \lambda, \sigma \text{ ) representando a los OAs de tipo nS} \\ \text{del átomo N (N') .} \\ \text{en cualquier otro caso.} \end{array}$$

Procediendo de esta manera el propagador de polarización se calcula en una forma similar a la del CLOPPA-INDO-RPA /15/.

(e). Los parámetros atómicos  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$ , que en el método CLOPPA-INDO se toman como parámetros semiempíricos ajustados para reproducir un conjunto de valores experimentales /16,17/, en el presente caso provienen de cálculos ab-initio con el método de Dirac Fock con múltiples configuraciones (MCDF) desarrollado por J.P.Desclaux /18/, y calculados por Pyykkö y Wiesenfeld /2.(a)/.

(f). Se toman en cuenta las contribuciones de Contacto de Fermi (FC), Spin Dipolar (SD) y Spin Orbital Paramagnético (PSO). Los "perturbadores" de estas interacciones, es decir los elementos matriciales correspondientes a los Hamiltonianos perturbativos, se calculan mediante la aproximación monocéntrica /19/ de la misma forma que en el método CLOPPA-INDO ( ver sección [2.7] ).

El procedimiento descrito hasta aquí, toma en cuenta los efectos relativistas según las ideas de Pitzer y otros /8 ,9 /. Ellas se pueden resumir en la siguiente forma. Aunque puede haber efectos relativistas sustanciales, tanto directos como indirectos, sobre los electrones de valencia, estos son esencialmente no relativistas /8 /. Por lo tanto la dinámica de estos electrones, que son los que transmiten las perturbaciones, se trata en forma no relativista. En el método CLOPPA esta idea toma cuerpo en el cálculo no relativista del PP.

Por otro lado las perturbaciones, es decir las interacciones entre los electrones y el núcleo, tienen lugar esencialmente en una zona en donde no se pueden desprestigiar los efectos relativistas para átomos pesados. Por lo que tales efectos, que pueden

llamarse efectos relativistas directos /20/, se deben incluir en el cálculo de los perturbadores. En la aproximación presente, así como en las CLOPPA-MNDO-RPA y CLOPPA-AM1-RPA, dichos efectos relativistas se toman en cuenta a través de los parámetros  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$  que, como se indica en el punto e), corresponden a los calculados con el método MCDF.

Los efectos relativistas indirectos originados tanto en las capas internas como en las externas, se toman en cuenta en forma promediada a través de los parámetros empíricos de la aproximación MNDO y AM1. En estos métodos dichos parámetros se deducen de datos experimentales tanto atómicos como moleculares, calculados directamente a partir de los valores experimentales en el primer caso y optimizados en el segundo, y por lo tanto tienen en cuenta en forma implícita los efectos relativistas / Ref.20, pág.570/. En el PM3 los parámetros atómicos fundamentales surgen todos de un procedimiento de optimización teórico, cuyos datos de referencia son exclusivamente valores experimentales de propiedades moleculares. Este es un punto muy importante, para la discusión de los resultados de esta tesis.

(g). La contribución de un fragmento molecular dado a la constante de acoplamiento J, tanto en las versiones MNDO, AM1, PM3 como INDO del método CLOPPA, se puede expresar, tal como se enuncia en el Cap. 2, en la siguiente forma:

$$J^{x, \alpha\beta}(N, M) = k \sum_{ia, jb} U_{ia, N}^{x, \alpha\beta} {}^n W_{ia, jb} U_{jb, M}^{x, \alpha\beta} = \sum_{ia, jb} J_{ia, jb}^{x, \alpha\beta}(N, M) \quad (4.1)$$

donde  $x$  corresponde a FC, PSO o SD, dependiendo de la interacción considerada;  $k$  es una constante que contiene entre otras a las razones giromagnéticas de los núcleos  $N$  y  $M$ ;  $i$  y  $j$  designan orbitales moleculares localizados ocupados (OMLO);  $a$  y  $b$  corresponden a orbitales moleculares localizados vacantes (OMLV);  $U^{x, \alpha\beta}$  es la componente  $\alpha\beta$  del Perturbador correspondiente a la interacción  $x$  y  ${}^nW_{ia,jb}$  es el elemento  $ia,jb$  de la matriz del PP (singlete si  $n=1$  y triplete si  $n=3$ ). Esta matriz se puede expresar como  $({}^nA \pm {}^nB)^{-1}$  donde vale el signo (-) para FC y SD y el (+) para PSO, siendo  ${}^nA$  y  ${}^nB$  de tipo triplete ( $n=3$ ) en los dos primeros casos y de tipo singlete ( $n=1$ ) en el último.

(h). Los elementos de las matrices  ${}^nA$  y  ${}^nB$  se obtienen a partir de la solución de HF y en el nivel RPA tienen la siguiente expresión:

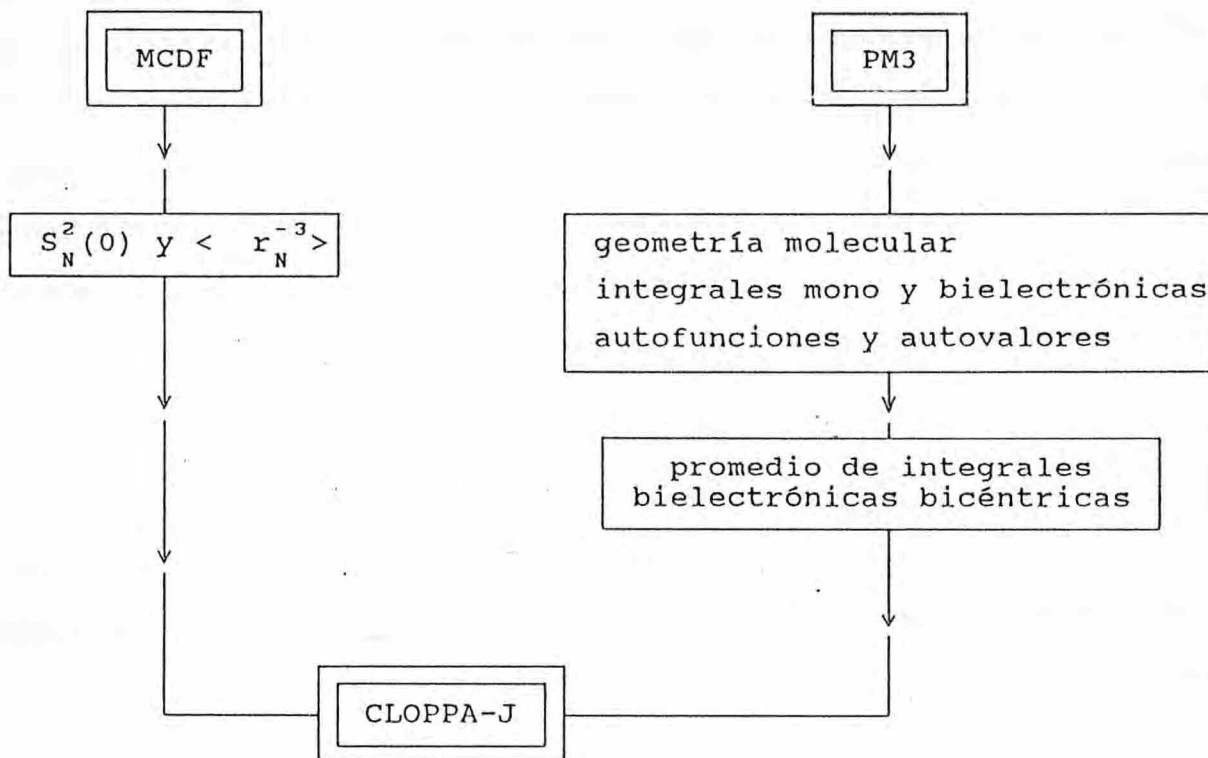
$${}^nA_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} - \langle ab|ji \rangle \quad (4.2)$$

$${}^nB_{ia,jb} = \langle aj|bi \rangle \quad (4.3)$$

donde  $\epsilon_n$  indica la energía orbital HF del  $n$ -ésimo OM y  $\langle ia|jb \rangle$  es la integral molecular bielectrónica correspondiente a esos OMs.

Puede resultar oportuno presentar la formulación del CLOPPA-PM3-RPA en forma diagramática, tal como se hiciera en oportunidad de

presentar la versión MNDO del método CLOPPA al nivel RPA /21/. Esta es:



#### 4.2. CUASI INESTABILIDADES DE HARTREE-FOCK TIPO NO-SINGLETE EN EL CALCULO DEL PROPAGADOR DE POLARIZACION CLOPPA-PM3 EN LOS NIVELES RPA Y TDA.

De lo visto en la sección [2.5] vale aquí recordar que la aproximación RPA del propagador de polarización, está muy relacionada con el problema de la condición de estabilidad del

estado fundamental de Hartree-Fock restringido (RHF) del sistema.

Debido a las restricciones que se le imponen ( ver sección [2.5]), el estado de RHF no es el estado de partícula independiente más general. Para asegurar que la energía permanezca en un mínimo aun cuando se relajen las restricciones de capa cerrada impuestas debe satisfacer la condición de que las matrices ( ${}^nA \pm {}^nB$ ) antes mencionadas sean definidas positivas. Según lo que ya se ha visto, [2.5], en el caso de inestabilidad no-singlete (o triplete) al menos un autovalor de la matriz triplete ( ${}^3A - {}^3B$ ) es negativo.

Ahora bien, aunque dichos autovalores sean positivos alguno o algunos de ellos pueden ser cercanos a cero. En estos casos se habla de una cuasi-inestabilidad de HF del tipo no-singlete /22/. Esta situación, al igual que en los casos de inestabilidad de HF de tipo no-singlete ( Sección [2.5]), se origina frecuentemente en el sistema electrónico  $\Pi$ , en cuyo caso la componente FC transmitida a través de dichos electrones se ve muy exagerada. Debido a que la contribución del mecanismo SD se calcula con la misma matriz triplete ( ${}^3A - {}^3B$ ), en estas situaciones también su componente resulta alterada.

Hasta el presente no existe un estudio cuantitativo que especifique cuán cerca de cero debe estar el autovalor para dar lugar a una situación de cuasi-inestabilidad. Recientemente /23/ en algunos cálculos INDO en compuestos que contienen átomos de Si, se han encontrado cuasi-inestabilidades del tipo no-singlete originadas en OMs de tipo  $\sigma$  de enlaces Si-H.

En los esquemas FPT /24/ y SCPT /25/, que como se ha expresado en

[2.4] conducen a cálculos de constantes de acoplamiento equivalentes a los RPA, una cuasi-inestabilidad de tipo no-singlete se manifiesta en un proceso iterativo de muy baja convergencia. Un ejemplo de esta situación aparece en cálculos FPT-INDO del término FC en el compuesto benzaldehído /26/.

Ya que las aplicaciones del CLOPPA-PM3-RPA presentado como parte original de ésta tesis, parecen afectadas por dichos problemas, en este trabajo se analizó la matriz del PP diagonalizada. Se estudiaron tanto los autovalores como los autovectores que provienen del proceso de diagonalización. Estos últimos informan acerca de la contribución de cada excitación  $i \rightarrow a$  al estado triplete correspondiente a un autovalor dado. El análisis efectuado permitió en algunos casos relacionar la inestabilidad o cuasi inestabilidad con OMLs específicos. Ya que se lleva paralelamente la comparación con las dos versiones anteriores, también se le agregó esta parte del cálculo a los procedimientos CLOPPA-MNDO-RPA y CLOPPA-AM1-RPA.

Una vez que se detectan problemas referidos a la estabilidad de HF de la función de onda del estado fundamental la aproximación RPA deja de ser una aproximación adecuada para el cálculo de  $J_s$ .

Como se ha visto en la sección [2.5], existen en general dos formas de sortear este problema. En este trabajo se optó por la disminución en el nivel de aproximación en el cálculo del PP. Se empleó la aproximación Tamm-Dancoff ó TDA (equivalente a la MECI, interacción de configuraciones monoexcitadas) la cual consiste en

el desprecio de la contribución de la matriz  $B$ , o sea en la anulación de todas las integrales bielectrónicas del tipo  $\langle a_j | | b_i \rangle$  (de intercambio). Esto corresponde a describir los estados excitados del sistema como combinación de excitaciones simples  $a^+i$  de  $|HF\rangle$ .

El procedimiento CLOPPA-PM3-TDA consiste en la implementación del formalismo del propagador de polarización en el nivel TDA y lo expresado en los items a, b, d, e, f, y g de la sección [4.1]. La configuración de este esquema tuvo por objeto contar con una herramienta de cálculo que permita superar los problemas de cuasi inestabilidad de HF de tipo no-singlete que afectan al CLOPPA-PM3-RPA.

Con el fin de obtener el máximo de datos referentes a las dificultades que aparecen en las aplicaciones del PM3 en el cálculo de constantes de acoplamiento indirecto, también se le agregó a este procedimiento la capacidad de diagonalizar la matriz del PP, ahora dada en el nivel TDA, y de identificar la contribución de cada excitación  $i \rightarrow a$  al estado triplete que corresponde a un autovalor en particular.

Siguiendo el mismo esquema, se implementaron también las versiones CLOPPA-MNDO y CLOPPA-AM1 al nivel TDA; con el fin de continuar el estudio comparativo de las aplicaciones de los métodos semiempíricos MNDO, AM1 y PM3 al cálculo de  $\pi$ .

#### 4.3. RESULTADOS GENERALES DEL CLOPPA-PM3-RPA. ANALISIS DE LA ${}^1K(N,M)$ Y SU COMPARACION CON VALORES OBTENIDOS MEDIANTE EL CLOPPA-MNDO-RPA Y EL CLOPPA-AM1-RPA.

Tal como se mencionó en el capítulo 1, cuando se comparan los acoplamientos de RMN entre especies isotópicas diferentes es conveniente trabajar con la constante reducida  $K$ , ver Ec. (1.24). Si la expresión (4.1) se escribe en términos de  $K$ , sólo se debe modificar la constante ' $k$ ', la que será en este caso independiente de las razones giromagnéticas de los núcleos acoplados.

Los cálculos que se presentan en este trabajo se realizaron tomando como base compuestos modelo conteniendo los siguientes isótopos:  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^{29}\text{Si}$ ,  ${}^{119}\text{Sn}$ ,  ${}^{207}\text{Pb}$ ,  ${}^{77}\text{Se}$ ,  ${}^{125}\text{Te}$ ,  ${}^{19}\text{F}$ ,  ${}^{35}\text{Cl}$ ,  ${}^{81}\text{Br}$ ,  ${}^{127}\text{I}$ ,  ${}^{69}\text{Ga}$ ,  ${}^{115}\text{In}$ ,  ${}^{205}\text{Tl}$ ,  ${}^{75}\text{As}$ ,  ${}^{121}\text{Sb}$  y  ${}^{209}\text{Bi}$ . En todos los casos en que figuren valores experimentales, éstos corresponden a los isótopos aquí mencionados.

Después de obtener la estructura optimizada de cada compuesto mediante el método MNDO, se la utilizó como punto de partida para los procedimientos CLOPPA-S-RPA (  $S = \text{MNDO}, \text{AM1}, \text{PM3}$  ). Luego, con las mismas geometrías, se llevaron a cabo los procesos CLOPPA-S-TDA (  $S = \text{MNDO}, \text{AM1}, \text{PM3}$  ). En cada uno de estos cálculos se diagonalizó la matriz triplete del propagador de polarización con el fin de indagar acerca de la existencia de cuasi-inestabilidades

de H-F de tipo no singlete en la función de onda molecular del estado fundamental, y de sus consecuencias en un cálculo con propagadores de polarización.

#### 4.3.1. COMPUESTOS CON ATOMOS DEL GRUPO IV

HIDRUROS,  $XH_4$ , CON  $X = C, Si, Sn$  Y  $Pb$  :

En la serie de compuestos saturados sin pares libres:  $XH_4$ , (con  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$ ), cuyos acoplamientos se presentan en la tabla (4.1), se encuentra que el CLOPPA-MNDO es el que mejor reproduce los valores experimentales, aunque el AM1 también da buenos resultados.

El CLOPPA-PM3, en cambio, conduce en muchos casos a la obtención de  $K_s$  sobredimensionadas. Se observa que los menores autovalores (MA), correspondientes a la función PM3, resultantes del proceso de diagonalización de la matriz triplete del propagador de polarización son más pequeños que los obtenidos a partir de las funciones MNDO o AM1. Este resultado se acentúa a medida que el átomo X se hace más pesado. En el caso  $X=Pb$ , el MA es lo suficientemente pequeño como para considerar que dicha función presenta una cuasi-inestabilidad de H-F de tipo no-singlete. Sólo los cálculos con  $X=C$  dan resultados cercanos a los del MNDO y AM1. En general el CLOPPA-PM3-RPA no difiere mucho del CLOPPA-AM1-RPA para  $X=Si$ , como se ve también en otros compuestos.

Tabla 4.1: Valores calculados de  ${}^1K(X,H)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para el mecanismo FC según las versiones MNDO (AM1) Y <PM3> del método CLOPPA-RPA. Eigenvalores principales,  $K_{1a,jb}$ , y sus 'propagadores'. Corresponden a la serie  ${}^1K(X,H)$  ( $X= C, Si, Sn, Pb$ ).<sup>a)</sup>

${}^1K(X,H)$	$K_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	MA		${}^1K(X,H)$	$K_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	MA
47.33	74.92	3.25	.22		86.85	84.66	3.59	.24
(53.64)	(83.07)	(3.54)	(.21)	Si	(167.28)	(175.92)	(5.54)	(.15)
<65.91>	<97.81>	<4.10>	<.17>		<189.20>	<219.93>	<6.78>	<.11>
exp. $\pm 41.3^b)$					exp. $84.8^b)$			
555.51	625.34	4.79	.15		910.70	1605.83	4.47	.12
(570.67)	(694.33)	(5.11)	(.14)	Pb	(972.33)	(1847.75)	(4.80)	(.13)
<1289.66>	<1230.16>	<7.89>	<.11>		<5449.06>	<5831.55>	<11.15>	<.07>
exp. $430^b)$					exp. $938^c)$			

- ) MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .
- ) Tomado de Ref. /2.(a)/.
- ) Tomado de Ref. /2.(a)/, para  $PbHMe_3$ .

Se debe tener en cuenta que aunque los compuestos analizados en la tabla (4.1) sean los mismos que los que se estudian en la tabla (3.11), corresponden a estructuras optimizadas con diferentes métodos; por ello algunos valores totales difieren levemente.

HIDRURROS SUSTITUIDOS CON HALOGENOS,  $SnY_4$ , CON  $Y = F, Cl, Br, I$  :

Para la serie de compuestos  $SnY_4$  (con  $Y = F, Cl, Br, I$ ) (ver tablas (4.2)) se encuentra que la versión AM1 del método CLOPPA-RPA conduce a resultados que tienen mayor concordancia con los valores experimentales respecto de los del CLOPPA-MNDO-RPA. Aquéllos obtenidos con el CLOPPA-PM3-RPA nuevamente presentan bastantes dificultades: sus valores absolutos están muy alejados de los experimentales y sus signos resultan opuestos a los experimentales; con excepción del caso  $Y=Cl$ . Este comportamiento se origina en la forma en la que se describe la hibridización del par libre que interviene en el camino principal. Cuando  $Y=F, Br, I$  la función PM3 genera un par libre de tipo p mientras que este mismo par libre resulta de tipo s si se estudia al compuesto mediante las versiones MNDO o AM1. Además, cuando  $Y=Cl$ , se encuentra que todas conducen a una hibridización de tipo s para el mencionado par libre. El estudio de las especies cargadas que se realiza mas adelante tiende a confirmar este argumento.

bla 4.2: Valores calculados de  ${}^1K(X,H)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para los canismos FC, PSO y SD según las versiones MNDO (AM1) y <PM3> del método OPPA-RPA. Caminos principales,  $K_{la,jb}^{FC}$  y sus 'propagadores'. Pertenecen a serie  $SnY_4$  ( $Y= F, Cl, Br, I$ ).<sup>a)</sup>

$K^{FC}(Sn, Y)$	$K_{la,jb}^{FC}$	$W_{la,jb}^{FC}$	$K^{PSO}(Sn, Y)$	$K^{SD}(Sn, Y)$	$K_{total}$	MA
-651.21	1161.29 <sup>d</sup>	2.67	-58.72	7.79	-702.14	.18
	-1200.61 <sup>e</sup>	-1.09				
(-538.78)	(955.52) <sup>d</sup>	(3.37)	(-77.82)	(12.22)	(-604.38)	(.14)
	(-1176.84) <sup>e</sup>	(-1.18)				
<3040.91>	<-3648.34> <sup>d</sup>	<2.47>	<-38.77>	<1.67>	<3003.81>	<.28>
	<-567.84> <sup>e</sup>	<-.45>				
					exp. -546 <sup>b)</sup>	
-111.69	193.34 <sup>d</sup>	4.12	-95.59	17.02	-190.26	.13
	-255.60 <sup>e</sup>	-.54				
(-114.36)	(176.55) <sup>d</sup>	(4.32)	(-100.97)	(19.06)	(-196.27)	(.13)
	(-286.54) <sup>e</sup>	(-.62)				
<-252.22>	<370.69> <sup>d</sup>	<4.46>	<-124.50>	<11.35>	<-365.37>	<.15>
	<-593.30> <sup>e</sup>	<-.97>				
					exp. -854 <sup>c)</sup>	

MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .  
Tomado de Ref. /29/ para  $SnFH_3$ .

Tomado de Ref. /29/.

Con 'i' se designa al OML enlazante Sn-X; 'a' corresponde al OML enlazante Sn-X. En este caso  $i=j$ .

Con 'i' se designa al OML enlazante Sn-X; 'a' corresponde al OML enlazante Sn-X y 'j' designa al OML que describe al PL del Sn.

Tabla 4.2: Continuación.

	$K^{FC}(Sn, Y)$	$K_{1a, jb}^{FC}$	$W_{1a, jb}^{FC}$	$K^{PSO}(Sn, Y)$	$K^{SD}(Sn, Y)$	$K_{total}$	MA
Br	-204.15	280.64 <sup>d</sup>	6.76	-215.22	55.75	-363.62	.08
		-433.26 <sup>e</sup>	-.77				
	(-657.61)	(-1027.35) <sup>d</sup>	(6.09)	(-220.22)	(56.41)	(-821.42)	(.08)
		(-1854.25) <sup>e</sup>	(1.33)				
	< 4528.27 >	< 5666.00 > <sup>d</sup>	< 5.21 >	< -170.39 >	< 22.35 >	< 4380.23 >	< .14 >
		< -1466.39 > <sup>e</sup>	< .56 >				
						exp. -759 <sup>c)</sup>	
I	-1259.55	1659.42 <sup>d</sup>	10.37	-307.52	179.56	-1387.51	.0
		3965.42 <sup>e</sup>	-2.27				
	(-1126.83)	(1408.54) <sup>d</sup>	(10.13)	(-293.76)	(17.26)	(-1493.33)	(.0
		(-3428.95) <sup>e</sup>	(-2.08)				
	< 18205.90 >	< 6091.63 > <sup>d</sup>	< 10.83 >	< -458.45 >	< 43.82 >	< -17791.27 >	< .0 >
		< 11122.93 > <sup>e</sup>	< -3.74 >				
						exp. -1044 <sup>c)</sup>	

(a) MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .

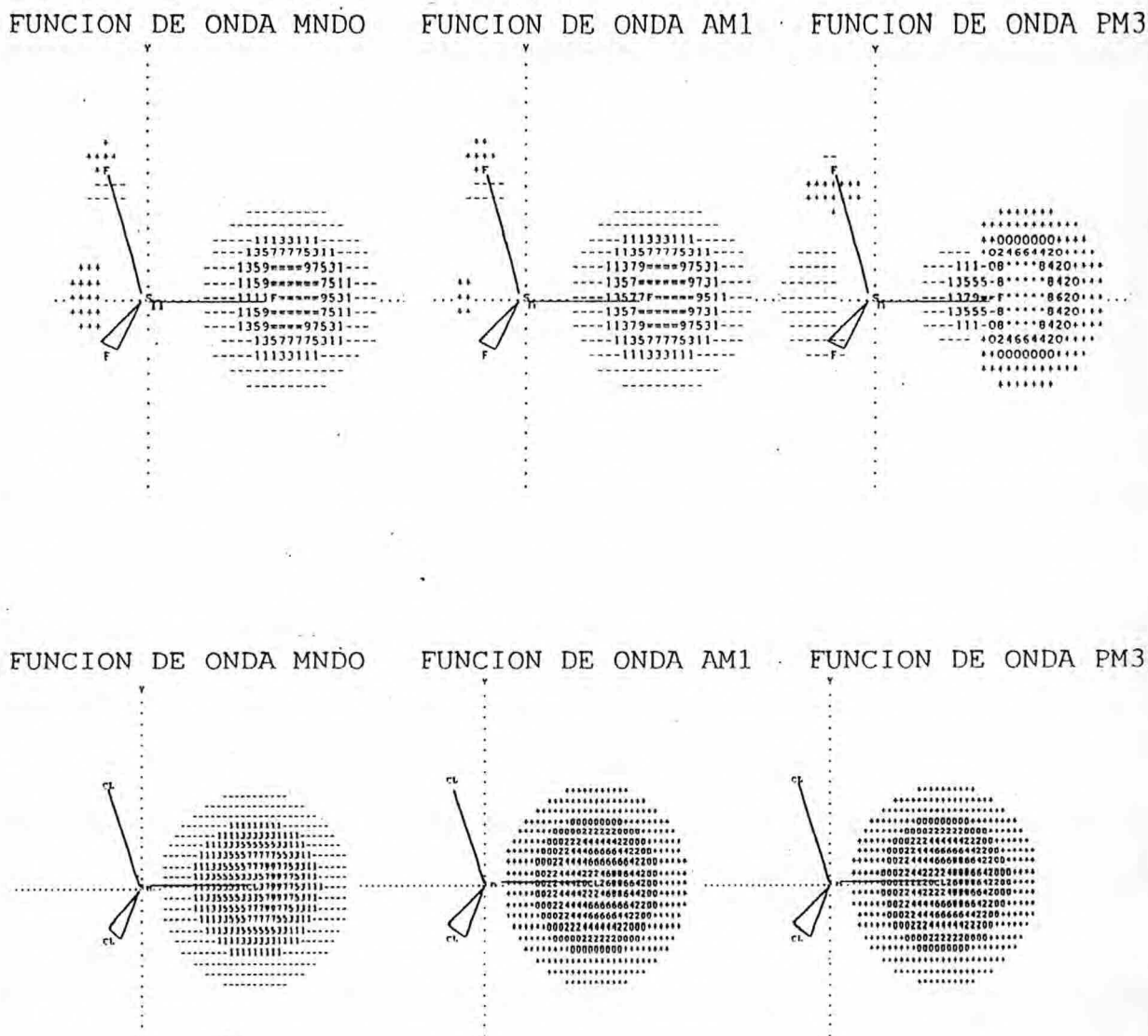
(b) Tomado de Ref. /29/ para  $SnFH_3$ .

(c) Tomado de Ref. /29/.

(d) Con 'i' se designa al OML enlazante Sn-X; 'a' corresponde al antienlazante Sn-X. En este caso  $i=j$ .

(e) Con 'i' se designa al OML enlazante Sn-X; 'a' corresponde al antienlazante Sn-X y 'j' designa al OML que describe al PL del Sn.

Figura 4.1: Amplitudes de los OMLs correspondientes a los pares libres que intervienen en el camino principal del acoplamiento  ${}^1K(Sn, X)$  en los compuestos  $SnX_4$  ( $X = F$  y  $Cl$ ) según las funciones de onda del estado fundamental de tipo MNDO, AM1 y PM3.<sup>a)</sup>



a) Los dígitos impares y los símbolos - y =, representan amplitudes negativas. En orden de magnitud creciente y en valor absoluto ellos son: -, 1, 3, 5, 7, 9, =. Las amplitudes positivas se representan por medio de los dígitos pares y los símbolos + y \*; los que en orden de magnitud creciente son: +, 0, 2, 4, 6, 8, \*.

En la figura (4.1) es posible apreciar las amplitudes de los OMLs que corresponden a los pares libres que intervienen en el camino principal,  $K_{1a,1b}(Sn,Y)$ , para el compuesto  $SnY_4$  ( $Y=F,Cl$ ) según las tres últimas versiones del método CLOPPA.

En todos estos ejemplos la contribución de Contacto de Fermi es la dominante. En el caso  $Y=I$  el MA resultante de la versión PM3 es un número cercano a cero. Esto puede significar que en este caso la función de onda molecular del estado fundamental presenta una cuasi-inestabilidad de H-F. Lo mismo ocurre para las otras dos versiones aunque los valores calculados de  $K$  no aparecen sobredimensionados debido a la existencia de perturbadores muy pequeños que contrarrestan el efecto de la cuasi-inestabilidad.

COMPUESTOS DEL TIPO  $R_3XXR'_3$ , CON  $X = C, Si, Sn$  Y  $Pb$  :

El análisis de  $J$  para las series de compuestos saturados  $R_3XXR'_3$  ( con  $R = H, R' = H, Me$  y  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$ ) se muestra en las tablas (4.3) y (4.4). Se encuentra que, al igual que en los hidruros, el CLOPPA-MNDO y el CLOPPA-AM1 dan mejores resultados que el CLOPPA-PM3. Este último en muchos casos presenta funciones de onda cuasi-inestables. En casi todos ellos se encuentra correlación entre valores de  $K$  sobredimensionados y autovalores de la matriz triplete del PP próximos a cero.

De nuevo la incapacidad del CLOPPA-PM3 para reproducir valores experimentales se ve aumentada a medida que el átomo  $X$  se hace más pesado. Los cálculos con CLOPPA-PM3 para  $X = C$  son los únicos

semejantes a los valores CLOPPA-MNDO y AM1, salvo el caso X = Si en donde los resultados del CLOPPA-PM3 no difieren mucho de los del CLOPPA-AM1. Esto último se debe a que el cálculo CLOPPA-AM1 también se ve afectado, aunque en forma leve, por cuasi-inestabilidades de la función de onda en los casos con X = Si. Un caso particular lo constituye el X=Sn. Si R=R'=H se detecta una cuasi-inestabilidad, y el MA guarda correlación con respecto al valor del propagador del camino principal; por lo cual la K(Sn,Sn) resulta sobrevaluada. En cambio si R=Me y R'=H la cuasi-inestabilidad de la función de onda desaparece y el valor calculado se aproxima tanto al experimental como a los calculados según las otras dos versiones del método CLOPPA. Se encuentra también que, en estos casos, el enlace X-X es el que produce la cuasi-inestabilidad. Es decir que, en los cálculos cuasi-inestables (por ejemplo con X=Pb, con función PM3), el estado triplete que corresponde al menor autovalor está formado mayoritariamente (en un 90% para Pb; en general, en más del 70%) por la excitación  $i \rightarrow a$  donde 'i' y 'a' corresponden al orbital molecular X-X enlazante y antienlazante respectivamente.

En el caso X = Pb los resultados obtenidos mediante las versiones CLOPPA-MNDO y CLOPPA-AM1 no aparecen sobrevaluados a pesar de que se los autovalores de la matriz triplete del PP son pequeños. Esto se debe a que la excitación virtual que interviene en el camino principal del acoplamiento  ${}^1K(\text{Pb},\text{Pb})$  contribuye al estado triplete de correspondiente al MA con un peso bajo ( menor al 5% en los casos R' = Me ).

Tabla 4.3: Valores calculados de  ${}^1K(X,X)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para mecanismo FC según las versiones MNDO (AM1) Y <PM3> del método CLOPPA-RI Caminos principales,  $K_{1a,jb}$ , y sus 'propagadores'. Pertenecen a la serie  $Me_3XXH_3$  (X= C, Si, Sn, Pb).<sup>a)</sup>

	${}^1K(X,X)$	$K_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	MA		${}^1K(X,X)$	$K_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	MA
C	32.25	83.08	3.02	.19	Si	310.35	382.42	6.27	.12
	(37.33)	(88.10)	(3.22)	(.19)		(593.93)	(622.85)	(10.82)	(.08)
	<45.94>	<83.84>	<3.22>	<.16>		<508.00>	<608.70>	<10.46>	<.08>
Sn	2152.25	3417.33	4.91	.11	Pb	162.97	18650.81	3.35	.09
	(2251.48)	(3545.46)	(4.97)	(.11)		(565.84)	(19592.24)	(3.47)	(.08)
	<2021.21>	<1530.70>	<3.92>	<.13>		<186870.30>	<171846.56>	<14.40>	<.06>
	exp.2645 <sup>b) c)</sup>				exp. 553 <sup>b) d)</sup>				

(a) MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .

(b) Medidos en  $Me_3XXMe_3$

(c) Tomado de Ref. /30/.

(d) Tomado de Ref. /31/.

Tabla 4.4: Valores calculados de  ${}^1K(X,X)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para el mecanismo FC según las versiones MNDO, (AM1) Y <PM3> del método CLOPPA-RPA. Eigenvalores principales,  ${}^1K_{1a,jb}$  y sus 'propagadores'  $W_{1a,jb}$ . Corresponden a la serie  $XXH_3$  (X= C, Si, Sn, Pb).<sup>a)</sup>

${}^1K(X,X)$	${}^1K_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	MA		${}^1K(X,X)$	${}^1K_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	MA
27.82	81.90	2.81	.21		298.66	372.76	6.46	.11
(30.78)	(87.01)	(3.06)	(.20)	Si	(663.85)	(743.43)	(11.08)	(.08)
<35.41>	<79.37>	<3.14>	<.17>		<563.89>	<729.49>	<10.22>	<.08>
2559.90	4098.18	5.00	.11		5533.66	22030.21	4.15	.07
(2568.71)	(4477.85)	(5.34)	(.11)	Pb	(6307.38)	(26322.58)	(4.72)	(.08)
<13883.93>	<11096.10>	<10.22>	<.09>		<259744.81>	<198397.01>	<21.48>	<.04>
(p.2645 <sup>b) c)</sup>					exp. 553 <sup>b) d)</sup>			

MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .  
 Medidos en  $Me_3XXMe_3$ .  
 Tomado de Ref. /30/.  
 Tomado de Ref. /31/.

ANIONES,  $XH_3^-$ , CON  $X = C, Si, Sn$  Y  $Pb$  :

En esta sección se analizan los cálculos realizados en compuestos iónicos con pares libres. En particular la serie  $XH_3^-$ , con  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$  (ver tabla (4.5)). La concordancia entre los tres métodos otra vez se mantiene sólo para  $X=C$ . Para  $X = Si, Sn, Pb$ , se hace evidente otro defecto del CLOPPA-PM3 : la mala reproducción del signo de la constante de acoplamiento.

Como ya se expresó analizar los hidruros sustituidos con halógenos, la aparente mala descripción de la hibridación de los PLs produce una evaluación incorrecta del signo de la  $K$ . En la serie estudiada en este punto se encontraron características muy similares.

Las figuras (4.2) y (4.3) muestran las amplitudes de los OMLs correspondientes a los PLs que intervienen en el camino principal del acoplamiento  $^1K(X,H)$  en los compuestos  $XH_3^-$  ( $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$ ) según las versiones MNDO, AM1 y PM3 del método CLOPPA-RPA. Se observa que el mencionado PL tiene una forma similar en los tres métodos solamente para  $X=C$ , caso en el cual el S=PM3 asigna un correcto carácter s. A partir de  $X=Si$  ya se comienzan a ver las diferencias en la reproducción del PL, las que se hacen muy notables para  $X=Sn$  y  $Pb$ . A medida que el átomo  $X$  se hace más pesado el esquema S=PM3 le va dando un mayor carácter p a la hibridación de su par libre. Estas características tienen estrecha relación con la  $K^{FC}$  obtenida en cada caso.

Tabla 4.5: Valores calculados de  ${}^1K(X,H)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para el elemento FC según las versiones MNDO (AM1) y <PM3> del método CLOPPA-RPA. Eigenvalores principales,  $K_{1a,jb}$ , y sus 'propagadores'  $W_{1a,jb}$ . Pertenecen a la serie  $XH_3^-$  ( $X= C, Si, Sn, Pb$ ).<sup>a)</sup>

${}^1K(X,H)$	${}^1K_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	MA		${}^1K(X,H)$	${}^1K_{1a,jb}$	$W_{1a,jb}$	MA
56.25	79.35	2.68	.18		31.08	91.64 <sup>b</sup>	4.69	.09
						-83.14 <sup>c</sup>	1.92	
(63.94)	(49.49)	(2.03)	(.18)	Si	(186.21)	(194.50) <sup>b</sup>	(5.88)	(.12)
						(19.66) <sup>c</sup>	(.39)	
<73.57>	<106.50>	<3.40>	<.16>		<-1.49>	<141.76> <sup>b</sup>	<7.90>	<.09>
						<-116.34> <sup>c</sup>	<1.91>	
-25.17	126.50 <sup>b</sup>	5.26	.17		-258.72	399.59 <sup>b</sup>	7.04	.13
	-174.71 <sup>c</sup>	-.59				-693.59 <sup>c</sup>	1.40	
(-29.52)	(155.81) <sup>b</sup>	(5.89)	(.15)	Pb	(-317.73)	(539.71) <sup>b</sup>	(8.12)	(.11)
	(-205.84) <sup>c</sup>	(-1.09)				(-886.56) <sup>c</sup>	(1.67)	
<977.43>	<1014.44> <sup>b</sup>	<8.38>	<.10>		<5289.55>	<5945.99> <sup>b</sup>	<17.70>	<.06>
	<13.32> <sup>c</sup>	<-.05>				<-58.90> <sup>c</sup>	<.07>	

exp.  $\pm 24$ <sup>d)</sup>

) MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .

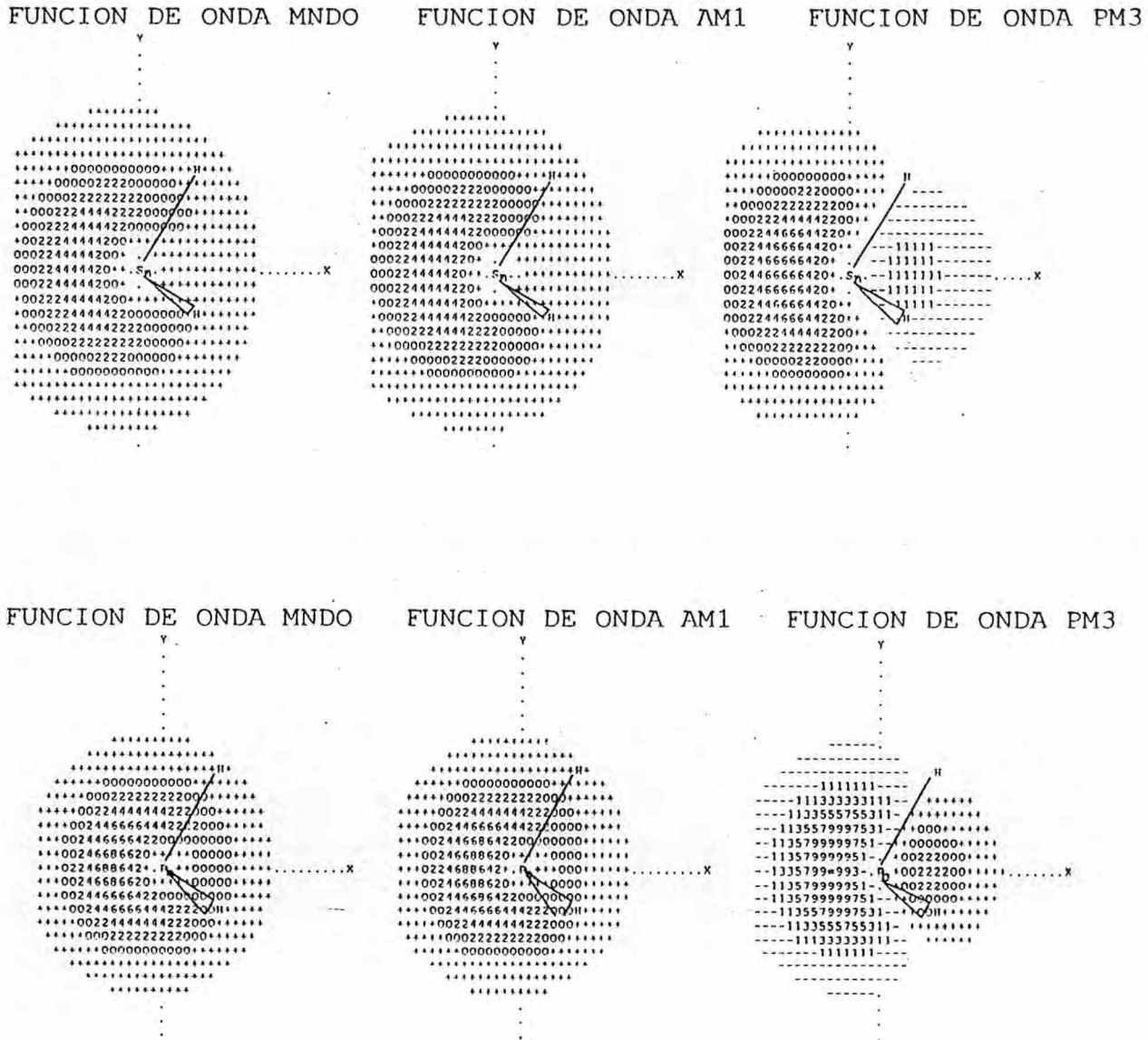
) Con 'i' se designa al OML enlazante H-X; 'a' corresponde al OML no enlazante H-X. En este caso  $i=j$  y  $a=b$ .

) Con 'i' se designa al OML enlazante H-X; 'a' corresponde al OML no enlazante H-X y 'j' designa al OML que describe al PL del Sn, con  $a=b$ .

) Tomado de Ref. /2.(a)/.



Figura 4.3: Amplitudes de los OMLs correspondientes a los pares libres que intervienen en el camino principal del acoplamiento  ${}^1K(X,H)$  en los compuestos  $XH_3$  ( $X = Sn$  y  $Pb$ ) según las funciones de onda del estado fundamental de tipo MNDO, AM1 y PM3



a) Los dígitos impares y los símbolos - y =, representan amplitudes negativas. En orden de magnitud creciente y en valor absoluto ellos son: -, 1, 3, 5, 7, 9, =. Las amplitudes positivas se representan por medio de los dígitos pares y los símbolos + y \*; los que en orden de magnitud creciente son: +, 0, 2, 4, 6, 8, \*.

Tomando como ejemplo el caso  $X=Pb$ , se puede ver que los caminos principales para el acoplamiento  ${}^1K(Pb,H)$  obtenidos según la versión PM3 difieren sensiblemente de los correspondientes a las versiones MNDO o AM1. Comparando los valores obtenidos según las tres versiones el camino principal diagonal, es decir el  $((Pb-H) \dashrightarrow (Pb-H)^*, (Pb-H) \dashrightarrow (Pb-H)^*)$  designado como (b) en la tabla (4.5), obtenido mediante la versión PM3 aparece sobrevaluado mientras que el camino que contiene al PL, designado como (c) en la misma tabla, se ve subvaluado. De aquí que la mala reproducción de la  ${}^1K(Pb,H)$  por parte de la versión PM3 se relaciona con una pobre descripción de la hibridización tanto del PL como del enlace (Pb-H).

COMPUESTOS DE TIPO  $XCl_4$  CON  $X = C, Si, Sn$  Y  $Pb$  :

En la serie de compuestos modelo  $XCl_4$ , ver tabla (4.6), la versión PM3 del método CLOPPA-RPA proporciona resultados que aunque no están en acuerdo cuantitativo con los valores experimentales, son mejores que los obtenidos mediante las versiones MNDO o AM1.

En el caso  $X = Pb$  mediante el método PM3 se obtiene una función de onda 'estable'. Sin embargo las versiones MNDO o AM1 del método CLOPPA producen una matriz triplete del propagador de polarización que posee autovalores cercanos a cero, por lo que las funciones de onda correspondientes están afectadas por una cuasi-inestabilidad de HF de tipo no-singlete.

Tabla 4.6: Valores calculados de  ${}^1K(X,Cl)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para el término de FC, PSO y SD según las versiones MNDO (AM1) y <PM3> del método CLOPPA-RPA. Pertenecen a la serie  $XCl_4$  ( $X= C, Si, Sn, Pb$ ).<sup>a)</sup>

X	$K^{FC}(X,Cl)$	$K^{PSO}(X,Cl)$	$K^{SD}(X,Cl)$	$K^{total}$	MA
C	-9.80	-13.64	6.80	-16.64	0.19
	(-13.01)	(-14.83)	(6.61)	(-21.23)	(0.19)
	<-32.45>	<-13.86>	<6.45>	<-39.86>	<0.19>
exp.			$\pm 78.5^b)$		
Si	-20.03	-20.56	4.16	-36.43	0.22
	(-22.00)	(-32.74)	(3.23)	(-51.51)	(0.20)
	<-47.13>	<-29.85>	<2.83>	<-74.15>	<0.21>
exp.			$\pm 128^c)$		
Sn	-111.69	-95.59	17.02	-190.26	0.13
	(-114.36)	(-100.97)	(19.06)	(-169.27)	(0.13)
	<-252.22>	<-124.50>	<11.35>	<-365.37>	<0.15>
exp.			$\pm 354^c)$		
Pb	-198.85	-196.88	45.97	-349.76	0.08
	(-161.97)	(-208.85)	(50.52)	(-320.30)	(0.08)
	<-603.61>	<-231.97>	<30.00>	<-805.58>	<0.13>
			$\pm 2860^c)$		

a) MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .

b) Tomado de Ref./29/ para  $CHCl_3$ .

c) Tomado de Ref./29/.

### 4.3.2 COMPUESTOS CON FOSFORO

COMPUESTOS TIPO  $PY_3$  CON  $Y = Cl$  Y  $Br$  :

En la tabla (4.7) se muestran los acoplamientos  ${}^1K(P,Y)$  con  $Y = Cl$  y  $Br$  calculados según las versiones PM3, MNDO y AM1 del CLOPPA-RPA. Se encuentra un acuerdo aceptable de los valores obtenidos mediante la versión PM3 y los experimentales, especialmente cuando  $Y = Br$ .

Tabla 4.7: Valores calculados de  ${}^1K(P,Y)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para término de CF, PSO y SD según las versiones MNDO (AM1) y <PM3> del método CLOPPA-RPA. Pertenecen a la serie  $PY_3$  ( $Y = Cl, Br$ ).<sup>a)</sup>

Y	$K^{FC}(P,Y)$	$K^{PSO}(P,Y)$	$K^{SD}(P,Y)$	$K^{total}$	MA
	-7.84	-51.38	12.49	-46.73	0.14
Cl	(-12.74)	(-41.36)	(20.19)	(-33.91)	(0.11)
exp.	<-18.88>	<-60.02>	<9.30>	<-69.60>	<0.14>
			$\pm 252, \pm 266$ <sup>b)</sup>		
	-6.30	-107.28	40.53	-73.05	0.09
Br	(-38.93)	(-59.76)	(69.36)	(-29.33)	(0.07)
exp.	<-296.08>	<-98.96>	<21.16>	<-373.88>	<0.11>
			$\pm 288, \pm 251$ <sup>b)</sup>		

(a) MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .

(b) Tomado de Ref./29/.

Para ambos compuestos el ajuste de los valores obtenidos

mediante el CLOPPA-PM3-RPA con respecto a los valores experimentales supera al logrado mediante las otras dos versiones. Se encuentra una gran contribución del término PSO. Cuando  $Y = C1$  dicha contribución es la más importante.

COMPUESTOS  $H_2PPH_2$  :

Los valores calculados de las contribuciones FC, PSO y SD a la  ${}^1K(P,P)$  según las versiones PM3, MNDO y AM1 del método CLOPPA-RPA se presentan en la tabla (4.8). En esta tabla también se dan los valores obtenidos mediante una geometría y función PM3, con los cuales se alcanza el mejor acuerdo con respecto a los valores experimentales.

En la tabla (4.9) se presentan las principales contribuciones,  $K_{1a,jb}$ , y los valores del propagador correspondiente ( $W_{1a,jb}$ ). La columna de "geometría MNDO" contiene valores obtenidos a partir de una geometría MNDO y función de onda PM3. En la otra columna están los que corresponden a una geometría optimizada según el método PM3 y una función de onda obtenida con el mismo método. En el primer caso la geometría resultante es tal que los pares libres del fósforo forman un ángulo diedro de  $180^\circ$ . En cambio, en la segunda geometría ( de tipo PM3 ) dichos pares libres forman un ángulo de aproximadamente  $90^\circ$ . El camino de acoplamiento que contiene a los dos pares libres, aunque es positivo en ambos casos, es el que produce el cambio de signo encontrado en la  $K_{total}$ . Cuando los pares libres están en posición 'trans' ( a  $180^\circ$  uno de otro ) dicho camino es casi cuatro veces superior al de la otra geometría. Los

valores de los  $W_{i_a, j_b}$  correspondientes guardan la misma relación. Esto significa que la ubicación de los pares libres es esencial para la correcta descripción del acoplamiento  ${}^1K(P,P)$  y que la conformación de tipo 'cis' sería la más cercana a la experimental.

Si bien en estos casos la matriz triplete del propagador de polarización posee autovalores pequeños, el análisis de las principales contribuciones a la constante de acoplamiento contiene significación física.

Tabla 4.8: Valores calculados de  ${}^1K(P,P)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) en término de FC, PSO y SD según las versiones MNDO (AM1) y <PM3> del CLOPPA-RPA. MA es el menor autovalor de la matriz triplete W. Pert al compuesto  $H_2PPH_2$ .<sup>a)b)</sup>

$K^{FC}(P,Y)$	$K^{PSO}(P,Y)$	$K^{SD}(P,Y)$	$K^{total}$	MA
-2.80	-7.65	19.28	8.68	0.12
(-14.58)	(-3.80)	(24.98)	(6.60)	(0.09)
<-40.62>	<0.26>	<29.86>	<70.74>	<0.08>
<<-52.67>>	<<-14.59>>	<<8.40>>	<<-58.86>>	<<0.08>>
exp.			- 55 <sup>c)</sup>	

(a) MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .

(b) Con doble brackets se presentan los valores obtenidos con función y geometría PM3.

(c) Tomado de Ref. /32/.

Tabla 4.9: Caminos principales  $K_{1a,1b}$  (en unidades  $10^{19} \text{J}^{-1} \text{T}^2$ ), para el mecanismo FC, y sus correspondientes 'propagadores' obtenidos mediante la versión PM3 del método CLOPPA-RPA. Se analiza el compuesto  $\text{H}_2\text{PPH}_2$  con las geometrías optimizadas según el método MNDO y PM3.

				GEOMETRIA MNDO		GEOMETRIA PM3	
i	a	j	b	$K_{1a,1b}^{\text{FC}}$	${}^3W_{1a,1b}$	$K_{1a,1b}^{\text{FC}}$	${}^3W_{1a,1b}$
e	e*	e	e*	127.08	8.37	135.11	7.91
PL1	e*	e	e*	-188.30	-3.41	-154.71	-2.81
PL2	e*	e	e*	-189.09	3.40	-154.23	2.83
PL2	e*	PL1	e*	338.47	-1.68	89.26	-0.48
SUM				88.16		-84.57	

Donde e (e\*) se designa al orbital molecular P-P enlazante (antienlazante), PL1 y PL2 representan a los pares libres de cada uno de los átomos de fósforo.

### 3.3 COMPUESTOS QUE CONTIENEN ÁTOMOS QUE NO ESTAN PARAMETRIZADOS EN LOS METODOS MNDO Y AM1.

Una ventaja del método PM3 con respecto a los métodos MNDO y AM1 es que fué parametrizado para un conjunto de átomos mayor que el marcado por los otros dos. En esta sección se presentan algunos ejemplos de K en compuestos que no pueden ser estudiados mediante las versiones MNDO o AM1 del CLOPPA.

COMPUESTOS CON SE Y TE,  $H_2X$  Y  $Me_2X$ , CON  $X = Se$  Y  $Te$  :

En la tabla (4.9) se muestran los resultados del estudio de las series  $H_2X$  y  $Me_2X$  (con  $X = Se, Te$ ).

Tabla 4.9: Valores calculados de  $^1J(XH)$  (en Hz) para el mecanismo FC según versión PM3 del método CLOPPA-RPA. Caminos principales,  $J_{1a,1b}$  y 'propagadores'. Corresponden a las series  $XH_2$  y  $XMe_2$  ( $X = Se, Te$ ).<sup>a)</sup>

SERIE  $XH_2$  ( $X = Se, Te$ )

	$^1J(XH)$	$^1J_{1a,1b}$	$W_{1a,1b}$	MA		$^1J(XH)$	$^1J_{1a,1b}$	$W_{1a,1b}$	MA
Se	-18.08	889.35	10.21	.08	Te	-5188.59	-1261.89	17.53	.02
		-1102.39	2.29				-4141.99	5.40	
exp	64.5 <sup>b)</sup>				exp.	-59 <sup>b)</sup>			

SERIE  $XMe_2$  ( $X = Se, Te$ )

	$^1J(XH)$	$^1J_{1a,1b}$	$W_{1a,1b}$	MA		$^1J(XH)$	$^1J_{1a,1b}$	$W_{1a,1b}$	MA
Se	22.40	191.27	8.81	.08	Te	-904.11	-319.75	19.25	.04
		-186.98	-1.63				-885.11	4.80	
exp	-62 <sup>b)</sup>				exp.	162 <sup>b)</sup>			

(a) MA es el menor autovalor de la matriz  $^3W$ .

(a) Tomado de Ref. /33/.

La funciones de onda de estos compuestos presentan notables cuasi-inestabilidades de H-F de tipo no-singlete, especialmente cuando  $X=Te$ . Sumado a esto se observa una reproducción incorrecta del signo de la constante  $J$  calculada debido a que probablemente también en este caso la función de onda  $PM3$  no produce una descripción correcta de los OML que definen la contribución principal a la  $J$ .

COMPUESTOS DE TIPO  $XH_3$  CON  $X = As, Sb$  Y  $Bi$  :

En la tabla (4.10) se muestran los primeros resultados teóricos de tipo CLOPPA de compuestos que contienen  $As, Sb$  y  $Bi$ . Se observa un acuerdo cualitativo con respecto a los valores experimentales. También se muestran los valores REX disponibles en la bibliografía.

En el caso de la  $^1K(Sb,C)$  se debe considerar que el valor experimental corresponde al compuesto  $Ph_3Sb$  y que la geometría puede afectar en forma importante al valor de  $K$ . Aunque no hay una medida experimental del signo de este acoplamiento, el signo obtenido para la  $^1K(Sb,H)$  en el compuesto  $SbH_3$  permite suponer que la  $^1K(Sb,C)$  es negativa.

Dado que la mayor parte de los compuestos estudiados están afectados por cuasi-inestabilidades, en la tabla (4.10) también se dan sus valores TDA. Los cálculos en este nivel de aproximación conducen a resultados más cercanos a los experimentales. En la sección [4.4] se tratan los resultados TDA en forma separada; en particular los correspondientes a los compuestos analizados en la

sección [4.3.1] en los cuales se hayan encontrado cuasi-inestabilidades.

Tabla 4.10: Valores calculados de  ${}^1K(X,H)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para el mecanismo FC y de  ${}^1K(X,C)$  total, según la versión PM3 del método CLOPPA-RPA. Corresponden a la serie  $XH_3$  ( $X=As, Sb, Bi$ ).<sup>a)</sup>

X	COMPUESTO		${}^1K^{FC}(X,H) / {}^1K^{total}(X,C)$	MA
As	AsH <sub>3</sub>	REX	-97.56 <sup>b)</sup>	0.09
		exp.	36 <sup>c)</sup> ± 45	
As	AsH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	exp.	583.35 <sup>d)</sup> 268 <sup>e)</sup>	0.16
Sb	SbH <sub>3</sub>	REX	-232.23 <sup>f)</sup> 5 <sup>c)</sup>	0.05
Sb	SbMe <sub>3</sub>	exp.	-74.88 ± 622 <sup>g)</sup>	0.09
Bi	BiH <sub>3</sub>	REX	-766.03 <sup>h)</sup> -572 <sup>c)</sup>	0.04

- (a) MA es el menor autovalor de la matriz  ${}^3W$ .  
 (b) Su valor TDA es -52.40 [ $10^{19}J^{-1}T^2$ ].  
 (c) Tomado de Ref. /2.(a)/.  
 (d) Su valor TDA es 276.58 [ $10^{19}J^{-1}T^2$ ].  
 (e) Tomado de Ref. /32/.  
 (f) Su valor TDA es -84.18 [ $10^{19}J^{-1}T^2$ ].  
 (g) Tomado de Ref. /35/.  
 (h) Su valor TDA es -146.04 [ $10^{19}J^{-1}T^2$ ].

En la tabla (4.11) se presenta el análisis del carácter s de los diferentes OMLs que intervienen en los caminos principales de los acoplamientos arriba estudiados. Se observa que, a medida que se desciende en la Tabla Periódica, el carácter s disminuye tanto para los orbitales enlazantes como para los antienlazantes. Lo contrario ocurre con el carácter s de los pares libres. Esto, al igual que lo

observado en aniones del tipo  $XH_3^-$  con  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$  /34/, confirma que se cumple de la regla de Bent.

Tabla 4.11: Comparación de los coeficientes del orbital atómico s del átomo X en el orbital molecular enlazante  $X-H^\#$  ( $H^\#$  es el protón acoplado), en el orbital molecular antienlazante  $(X-H^\#)^*$  y en el par libre de los compuestos  $XH_3$  ( $X = N, P, As, Sb$  y  $Bi$ ) según funciones de onda de tipo PM3.<sup>a)</sup>

COMPUESTO	X-H	(X-H)*	LP
$NH_3$	0.3129	0.2996	0.6613
$PH_3$	0.2269	0.2281	0.8273
$AsH_3$	0.1667	0.1897	0.8993
$AsH_4^+$	0.4244	0.2850	
$SbH_3$	0.1145	0.1160	0.9590
$BiH_3$	0.0662	0.1163	0.9758

(a) Sólo se muestran los valores absolutos.

ANIONES,  $XH_4^-$ , CON  $X = Ga, In$  Y  $Tl$  :

Los valores calculados de  $^1K(X,H)$  para los aniones  $XH_4^-$  donde  $X = Ga, In$  y  $Tl$  se muestran en la tabla (4.12).

En el caso  $X = In$  se encuentra una función cuasi-inestable de  $H^-$ , mientras que en los restantes casos la función puede considerarse 'estable'. El valor de  $K$  obtenido al nivel TDA, con  $X = In$ , reproduce mejor el valor experimental.

Aunque no se conoce el valor experimental para  $X = \text{Tl}$ , teniendo en cuenta el valor TDA para  $X = \text{In}$  se puede sugerir que se reproduce la tendencia de la  ${}^1K(X, H)$  al descender en este grupo de la Tabla Periódica.

Tabla 4.12: Valores calculados de  ${}^1K(X, H)$  (en unidades  $10^{19} \text{J}^{-1} \text{T}^2$ ) para el mecanismo FC y de  ${}^1K(X, C)$  total, según la versión PM3 del método CLOPPA-RE. Corresponden a la serie  $\text{XH}_4^-$  ( $X = \text{Ga}, \text{In}$  y  $\text{Tl}$ ).

X	Ga	In	Tl
${}^1K(X, H)$	305.97	2025.58 <sup>b)</sup>	495.05
exp.	178 <sup>a)</sup>	366 <sup>c)</sup>	
MA	0.15	0.05	0.19

(a) Tomado de Ref. /36/ para el compuesto  $\text{KGaH}_4$ .

(b) Su valor TDA es 404.11 [ $10^{19} \text{J}^{-1} \text{T}^2$ ].

(c) Tomado de Ref. /36/.

#### 4.4. RESULTADOS GENERALES DE LA ${}^1K(N, M)$ EN EL NIVEL TDA.

Según la bibliografía al disminuir la calidad de la aproximación en el cálculo del PP, pasando de RPA a TDA o MECI, se superan los problemas de cuasi-inestabilidades de H-F de tipo no-singlete originados en el sistema electrónico  $\pi$  /34, 37, 38/. En esta sección se comprueba que este también es un buen recurso aún en el caso en el que las cuasi-inestabilidades se originen en enlaces de tipo  $\sigma$ . Esto se puede ver tomando como ejemplo el compuesto  $\text{SnI}_4$ .

En la tabla (4.13) se presentan los valores obtenidos en un estudio de tipo TDA para las tres versiones del CLOPPA.

Tabla 4.13: Valores calculados de  ${}^1K(Sn, I)$  (en unidades  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para los mecanismos FC, PSO y SD según las versiones MNDO, (AM1) y <PM3> del método CLOPPA-TDA. Caminos principales para el FC,  $K_{la, jb}^{FC}$ , y sus 'propagadores'. Corresponden a al compuesto  $SnI_4$ .<sup>a)</sup>

$K^{FC}$	$K_{la, jb}^{FC}$	${}^3W_{la, jb}$	$K^{PSO}$	$K^{SD}$	$K_{total}$	MA
-729.21	591.37	3.70	-170.31	58.63	-840.89 -1387.51 <sup>b)</sup>	.10 .04 <sup>b)</sup>
	-1407.27	-.80				
(-626.41)	(513.60)	( 3.69)	(-157.05)	(60.51)	(-722.95) (-1403.33) <sup>b)</sup>	(.10) (.05) <sup>b)</sup>
	(-1247.57)	( -.76)				
<1977.11>	<2567.41>	< 4.60>	<-358.78>	<15.54>	<1633.87> <-15305.63> <sup>b)</sup>	<.11> <.06> <sup>b)</sup>
	<532.13>	< -.18>				
exp. 940 <sup>c)</sup>						

) MA es el menor autovalor de la matriz triplete  ${}^3W$ .

) Corresponden a los valores CLOPPA-S-RPA (S = MNDO, (AM1) y <PM3>)

) Tomado de Ref. /29/.

El valor del menor autovalor aumenta en comparación con el valor correspondiente a la aproximación RPA y el valor calculado de la (NM) en estudio disminuye. Esto muestra que al nivel TDA de aproximación se evitan los problemas de cuasi-inestabilidad

también en el caso en el que estos se originen en el sistema electrónico  $\sigma$ .

A partir de los resultados del CLOPPA-PM3-TDA se observa que, si bien el menor autovalor de la matriz del propagador TDA ya no es un número cercano a cero, la  $K$  obtenida aún resulta sobrevaluada y se mantiene una incorrecta reproducción de su signo. Es evidente que aunque se excluyan las integrales de tipo intercambio en el cálculo del propagador de polarización, lo que caracteriza al nivel de aproximación TDA del PP, subsisten problemas en la reproducción de los valores de  $K$  experimentales. Problemas que deben estar directamente relacionados con la función de onda del estado fundamental.

En lo que sigue se analizan aquellos acoplamientos estudiados en la sección [4.3.1], que han presentado problemas de cuasi-inestabilidades de H-F de tipo no-singlete.

En la tabla (4.14) se comparan las  ${}^1K^{FC}(X,H)$  y  ${}^1K^{FC}(X,X)$  con  $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$  en distintos compuestos según los métodos AM1-TDA y PM3-TDA. En esta tabla se ve cómo la aproximación TDA evita los problemas de cuasi-inestabilidad de la función de onda. Para esto se tabulan además los MA (menor autovalor de la matriz del propagador) y los elementos matriciales de  $W$  del camino principal en cada caso.

Tabla 4.14: Valores calculados de  ${}^1K(X,H)$  y  ${}^1K(X,X)$  ( $X = \text{Si}, \text{Sn}$  y  $\text{Pb}$ ) (en unidades  $10^{19} \text{J}^{-1} \text{T}^2$ ) en distintos compuestos para el mecanismo de FC según las versiones <PM3> y (AM1) del método CLOPPA al nivel TDA. Caminos principales,  $J_{1a,1b}$  y sus 'propagadores'. Los valores CLOPPA-MNDO-RPA y los experimentales son tomados como referencia.

COMPUESTO	X	$J_{1a,1b}$	$W_{1a,1b}$	MA	$\frac{{}^1K(X,H)}{{}^1K(X,X)}$	MNDO-RPA ${}^1K(XH)$	EXP ${}^1K(XH)$
$\text{SiH}_4$	Si	(101.46)	(3.20)	(.27)	(77.03)	86.85	84.8(b)
	Si	<107.86>	<3.33>	<.27>	<82.79>		
$\text{SnH}_4$	Sn	<567.05>	<3.64>	<.25>	<481.60>	555.51	430(b)
$\text{PbH}_4$	Pb	(1020.30)	(2.65)	(.21)	(552.54)	910.70	938(c)
	Pb	<2169.21>	<4.15>	<.22>	<1658.71>		
$\text{SnH}_3^-$	Sn	<467.20>	<3.86>	<.18>	<327.09>	-25.17	$\pm 24$ (b)
		<-55.25>	<.20>				
$\text{PbH}_3^-$	Pb	<1981.40>	<4.56>	<.14>	<1249.28>	-258.72	
		<-296.90>	<.35>				
$\text{Me}_3\text{PbPbH}_3$	Pb	<70246.62>	<5.89>	<.14>	<46434.81>	162.97	553(d)
$\text{Me}_3\text{SnSnH}_3$	Sn	<5479.72>	<5.05>	<.18>	<3816.13>	2559.90	2645(e)
$\text{Me}_3\text{PbPbH}_3$	Pb	<63392.97>	<6.86>	<.13>	<44931.55>	5533.66	553(d)

) MA es el menor autovalor de la matriz triplete W.

) Tomado de Ref. /2.(a)/

) Tomado de Ref. /2.(a)/, para  $\text{PbHMe}_3$ .

) Tomado de Ref. /31/, para  $\text{Me}_3\text{PbPbMe}_3$ .

) Tomado de Ref. /30/, para  $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ .

Se comprueba que, como en el caso del  $\text{SnI}_4$ , la aplicación de la función de onda PM3 al cálculo de K mediante el formalismo de propagadores de polarización al nivel presenta dificultades que van más allá de los problemas de cuasi-inestabilidad.

En un trabajo anterior /28/ se ha verificado que el PM3 conduce a una reproducción mediocre de las cargas electrostáticas atómicas. Esta propiedad depende de la distribución electrónica en la zona de los núcleos. Por lo tanto, la reproducción teórica de dicha propiedad debe estar relacionada con la calidad de los valores de K teóricos.

Es de suponer que los problemas de la versión PM3 en el cálculo de K ( la mala reproducción de sus valores absolutos y signos como así también la inadecuada descripción de la hibridización de algunos OM ), deben estar ligados con la reproducción mediocre de la distribución electrónica en la zona de los núcleos por parte de la función de onda PM3.

Es natural que dichos problemas, al ser inherentes a la función de onda, en nada se corrijan al emplear distintas aproximaciones en el cálculo perturbativo, tal como puede apreciarse en la tabla (4.14).

#### 4.5. POR QUE EL PM3 TIENE DIFICULTADES PARA EL CALCULO DE Js?

De la sección anterior queda claro que la diferencia en el comportamiento de las versiones MNDO, AM1 y PM3 del método CLOPPA se origina en la función de onda del estado fundamental molecular. O sea que si se comparan las tres funciones de onda para un compuesto dado, se deberían encontrar diferencias en los casos en los que el PM3 presenta problemas ( por ejemplo en el compuesto  $\text{PbH}_4$ ) y funciones de onda de características similares en los casos en los que los tres métodos conducen a una buena reproducción de  $J$  ( por ejemplo en el compuesto  $\text{CH}_4$ ).

El estudio siguiente se orienta al análisis de los autovalores de la función de onda dado que estos son representativos de aquélla y es más simple e ilustrativo discutir sobre ellos. Es además suficiente la información que aportan para tener idea del problema que se analiza. Cada uno de estos autovalores representa el valor de la energía del OM que viene descrito por el autovector asociado. De esta forma se espera que un autovalor negativo corresponda a un OM ligado o enlazante, y uno positivo a un OM antiligante.

Como ejemplo se dan, en la tabla (4.15), los valores de las energías orbitales correspondientes a las funciones MNDO, AM1 y PM3 para los compuestos de la serie  $\text{XH}_4$  ( $X=\text{C, Si, Sn, Pb}$ ). También se muestran los valores de  ${}^1K(X, H)$  y del MA correspondientes. Se comprueban las suposiciones anteriores y las diferencias que se encuentran aparecen más notables sobre los OM antiligantes.

Tabla 4.15: Energías orbitales<sup>a)</sup> de las funciones de onda MNDO AM1 y PM3 de estado fundamental para los compuestos de la serie XH<sub>4</sub> (X = C, Si, Sn, Pb) /valores calculados <sup>1</sup>K(X,H)<sup>b)</sup>.

X	C			Si		
	MNDO	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3
<sup>1</sup> K(X,H)	47.33	53.64	65.91	86.85	161.28	189.20
MA <sup>c)</sup>	0.22 <sup>d)</sup>	0.21	0.17	0.24 <sup>d)</sup>	0.15	0.11
K <sub>exp.</sub>	-41.3 <sup>d)</sup>			84.8 <sup>d)</sup>		
	5.95	5.25	4.52	3.36	2.51	2.36
	4.39	4.69	4.52	2.79	1.81	2.36
	4.39	4.69	4.52	2.79	1.81	2.36
	4.39	4.69	4.15	2.79	1.81	0.88
	-13.87	-13.35	-13.57	-11.93	-12.55	-11.89
	-13.87	-13.35	-13.57	-11.93	-12.55	-11.89
	-13.87	-13.35	-13.57	-11.93	-12.55	-11.89
	-30.61	-29.03	-29.58	-21.20	-17.07	-17.59

X	Sn			Pb		
	MNDO	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3
<sup>1</sup> K(X,H)	555.51	570.67	1289.66	910.70	972.33	5449.06
MA <sup>c)</sup>	0.15	0.14	0.11	0.12	0.13	0.07
K <sub>exp.</sub>	430 <sup>d)</sup>			938 <sup>e)</sup>		
	2.62	2.81	0.64	2.05	2.25	0.45
	2.62	2.81	0.64	2.05	2.25	0.25
	2.62	2.81	0.64	2.05	2.25	0.25
	-0.47	-0.08	-0.07	-0.76	-0.19	0.25
	-12.74	-12.25	-13.06	-12.13	-11.65	-11.94
	-12.74	-12.25	-13.06	-12.13	-11.65	-11.94
	-12.74	-12.25	-13.06	-12.13	-11.65	-11.94
	-19.80	-19.67	-18.09	-25.66	-25.65	-17.55

- (a) Las energías orbitales están dadas en eV.  
 (b) K está dada en unidades  $10^{19} \text{ J}^{-1} \text{ T}^2$ .  
 (c) MA es el menor autovalor de la matriz de <sup>3</sup>W.  
 (d) Tomado de Ref. /2.(a)/.  
 (e) Tomado de Ref. /2.(a)/, para PbHMe<sub>3</sub>.

Se encuentra que todos los casos en los que los autovalores de la

matriz del PP son cercanos a cero corresponden a una función de onda molecular de características especiales: uno o varios orbitales virtuales poseen energías negativas o positivas pero cercanas a cero. De esto se infiere que las cuasi-inestabilidades de H-F de tipo no-singlete deben estar relacionadas con la "mala descripción" de dichos OM.

En lo que sigue se plantea un análisis destinado a conocer la relación entre los problemas de cuasi-inestabilidad con aquellos derivados de una mala descripción de la distribución electrónica en la zona de los núcleos.

Si bien los términos que corresponden a los mecanismos FC y SD se calculan con la misma matriz del propagador, por lo que ambos deben ser afectados por igual si hubieren problemas de estabilidad de HF de tipo no-singlete / 34 /, hay una diferencia crítica entre ambos mecanismos: dentro de la aproximación monocéntrica el SD no depende de la distribución electrónica en la zona de los núcleos mientras que el FC se calcula por definición sobre dicha zona.

Por otro lado, de acuerdo con lo que indican los trabajos anteriores ya citados al pasar del nivel de aproximación RPA al TDA se deben superar los problemas de cuasi-inestabilidad de HF.

El análisis efectuado se basa en el examen del comportamiento de las contribuciones de dichos mecanismos según los niveles de aproximación RPA y TDA, en los casos en los que la función de onda del estado fundamental presente una cuasi-inestabilidad de HF, tomando como referencia los resultados derivados de una función de onda 'estable'. Se observa en particular el comportamiento de los terminos FC y SD bajo aquellos dos niveles de aproximación para el

acoplamiento  ${}^1K(X,X)$  mediante la versión PM3 del método CLOPPA para los compuestos  $H_3XXH_3$  ( $X = C, Si, Sn$  y  $Pb$  ).

Según lo visto en la sección [4.3.1.3] el compuesto con  $X = Sn$  se ve afectado por una cuasi-inestabilidad de H-F cuando se utiliza una función PM3 mientras que los restantes casos presentan una función de onda 'estable'. Los problemas de la versión PM3 del CLOPPA-RPA, para gran parte de los acoplamientos estudiados, aparecen cuando  $X$  es un átomo pesado y subsisten aún cuando se superan los problemas de cuasi-inestabilidad de H-F de tipo no-singlete, lo que ocurre al nivel TDA.

En la Tabla (4.16) se muestran sólo los casos con  $X = C$  y  $Sn$ . Se dan los valores obtenidos mediante la función de onda PM3 y su comparación con aquellos obtenidos mediante las funciones MNDO y AM1.

El término PSO-PM3-RPA resulta en los dos casos del orden del PSO-(MNDO o AM1)-RPA.

El término SD en la aplicación del CLOPPA-PM3 al nivel TDA resulta similar al término SD obtenido con las versiones MNDO y AM1 del método CLOPPA-RPA.

Para la contribución del mecanismo de FC, en cambio, las consecuencias de la mala performance de la función PM3 subsisten aún al nivel TDA: el término PM3-TDA también aparece sobrevaluado. Esto es así ya que si bien al nivel TDA se soluciona el problema de la cuasi-inestabilidad, la distribución electrónica queda inalterada. En otras palabras, las dificultades que se encuentran en el término FC calculado al nivel TDA provienen de la descripción de la distribución electrónica, por parte de la función de onda, en la zona de los núcleos. En efecto, se encontró que la hibridización

el OML antienlazante Sn-Sn obtenida a partir de la función de onda  
 43 asigna un carácter s mayor que el obtenido para este mismo  
 antienlace mediante las funciones MNDO o AM1. Al analizar el  
 carácter p se encuentra un comportamiento inverso. Esto hace a que  
 in en el caso de que los problemas de cuasi-inestabilidad estén  
 deslizados, el término FC aparezca sobrevaluado. Cabe agregar que  
 se encontró esta misma característica para los casos con X=Si y Pb  
 que en el caso del compuesto modelo  $H_3CCH_3$  la hibridización del  
 OML antienlazante C-C resultó muy similar para las tres funciones  
 de onda.

Tabla 4.16: Valores calculados de  ${}^1K(X,X)$  (en unidades:  $10^{19}J^{-1}T^2$ ) para el  
 mecanismo de FC, PSO y el SD según las versiones PM3, MNDO y AM1 del método  
 OPPA-RPA para los compuestos modelo tipo  $H_3XXH_3$  ( X = C y Sn ). Para X = Sn  
 también se dan los valores de  ${}^1K(X,X)$  según la versión PM3 del método CLOPPA  
 nivel TDA.

FC	PSO	SD	X	FC	PSO	SD
<35.41>	<-.80>	<1.38>	Sn	<13883.93>	<-13.43>	<73.44>
(30.78)	(-1.31)	(1.45)		(2568.71)	(-21.52)	(49.67)
27.82	-1.36	1.41		2559.90	-18.63	45.43
				/3816.13/ 2645 <sup>a) b)</sup>	/-8.61/ 	/41.67/ 
			exp.			

Medidos en  $Me_3XXMe_3$   
 Tomado de Ref. /30/.

¿Entonces cuál es la razón que hace que la función de onda PM3 sea tan diferente de las MNDO ó AM1 particularmente cuando la molécula en estudio contiene algunos átomos pesados?

De un estudio comparativo entre las características de los tres métodos surge una diferencia fundamental en la forma de obtener algunos parámetros atómicos; en particular las integrales monocéntricas bielectrónicas frecuentemente denominadas  $G_{ss}$ ,  $G_{pp}$ ,  $G_{p2}$ ,  $H_{pp}$  y  $H_{p2}$ . Estas, en el método PM3 son obtenidas, como todos sus restantes parámetros a partir de un procedimiento teórico de optimización, mientras que en los métodos MNDO y AM1 provienen de datos espectroscópicos atómicos. Aquel procedimiento teórico se lleva a cabo con un hamiltoniano no relativista y está orientado a la reproducción de propiedades moleculares para las cuales los efectos relativistas en la zona de los núcleos no es importante. Por lo que el buen desempeño general de las aplicaciones de las funciones MNDO y AM1 al cálculo de  $J$  pareciera depender de la forma en que se han parametrizado las integrales bielectrónicas monocéntricas. En otras palabras, su evaluación en base a datos experimentales de espectros atómicos permitiría que implícitamente se tengan en cuenta los efectos relativistas en la zona de los núcleos.

Cabe traer a colación el trabajo anterior ya mencionado /28/ que analiza la aplicación de los métodos AM1, MNDO y PM3 al cálculo de las cargas electrostáticas atómicas, propiedad que depende estrechamente de la distribución electrónica en la zona de de los núcleos. En dicho trabajo se concluye que por medio del MNDO se

obtienen los mejores resultados; que el AM1 conduce a valores en general buenos y que el PM3, como ya se ha expresado, no es adecuado para este cálculo. Por un lado, dada la relación entre esta propiedad y la constante de acoplamiento  $J$ , este trabajo justifica la superioridad encontrada, para la mayoría de los casos estudiados, de los resultados del MNDO-RPA con respecto al AM1-RPA y con más razón en relación al PM3-RPA. Por el otro, constituye una nueva prueba de que, la no aplicabilidad general del PM3 al cálculo de propiedades que dependan críticamente de la zona de los núcleos, se podría estar originando en la forma en la que se han obtenido sus parámetros, en particular las integrales bielectrónicas monocéntricas.

Con el objeto de analizar la influencia de una parametrización en base a datos espectroscópicos atómicos en la descripción de la distribución electrónica, las integrales bielectrónicas monocéntricas del PM3 (optimizadas teóricamente) fueron reemplazadas por las respectivas integrales del MNDO (obtenidas a partir de datos experimentales). Con este nuevo criterio se volvieron a calcular tanto las funciones de onda del estado fundamental como las  $K$ . Cabe aclarar que el procedimiento así generado, al que se denomina versión PM3 modificado (PM3M) del método CLOPPA-RPA, no consiste en una nueva aproximación. Por el contrario, sólo constituye una forma de profundizar el conocimiento del origen de los problemas encontrados en las aplicaciones del PM3.

Un ejemplo de los resultados obtenidos se presenta en la tabla

(4.17). En ella se muestran las energías orbitales correspondientes al compuesto modelo  $\text{SnH}_4$  según las funciones de onda MNDO, PM3 y PM3 modificado. La función MNDO se toma como referencia. La función correspondiente al PM3 modificado muestra energías orbitales semejantes a las del MNDO en donde ha mejorado la descripción de los orbitales moleculares virtuales. Consecuentemente el valor de  ${}^1K(\text{Sn},\text{H})$  se acerca tanto al valor CLOPPA-MNDO como al experimental.

Tabla 4.17: Energías orbitales de las funciones de onda PM3, MNDO y PM3 Modificado (PM3M) del estado fundamental y valores calculados de  ${}^1K(X,\text{H})$  (en  $10^{19}\text{J}^{-1}\text{T}^2$ ) para el mecanismo de FC según las versiones correspondientes del método CLOPPA-RPA para el compuesto  $\text{SnH}_4$ .

VERSION	PM3	MNDO	MPM3	
	0.64	2.62	3.10	
	0.64	2.62	3.10	
	0.64	2.62	3.10	
	-0.07	-0.47	-0.84	
	-13.06	-12.74	-13.24	
	-13.06	-12.74	-13.24	
	-13.06	-12.74	-13.25	
	-18.08	-19.80	-18.47	
${}^1K(\text{Sn},\text{H})$	1289.66	555.51	530.40	$K_{\text{exp.}}$ 430 <sup>b)</sup>

(a) Las energías orbitales están en eV.

(b) Tomado de Ref./2.(a)/.

En el caso del compuesto modelo  $\text{SnH}_3^-$  ( ver tabla (4.18) ) es

osible comprobar que mediante el procedimiento PM3 modificado las energías orbitales de los OM virtuales se eleva y se mejora apreciablemente la descripción de la hibridización del par libre del Sn. Consecuentemente se reproduce correctamente tanto el signo como el valor absoluto de la  ${}^1K(\text{Sn,H})$ .

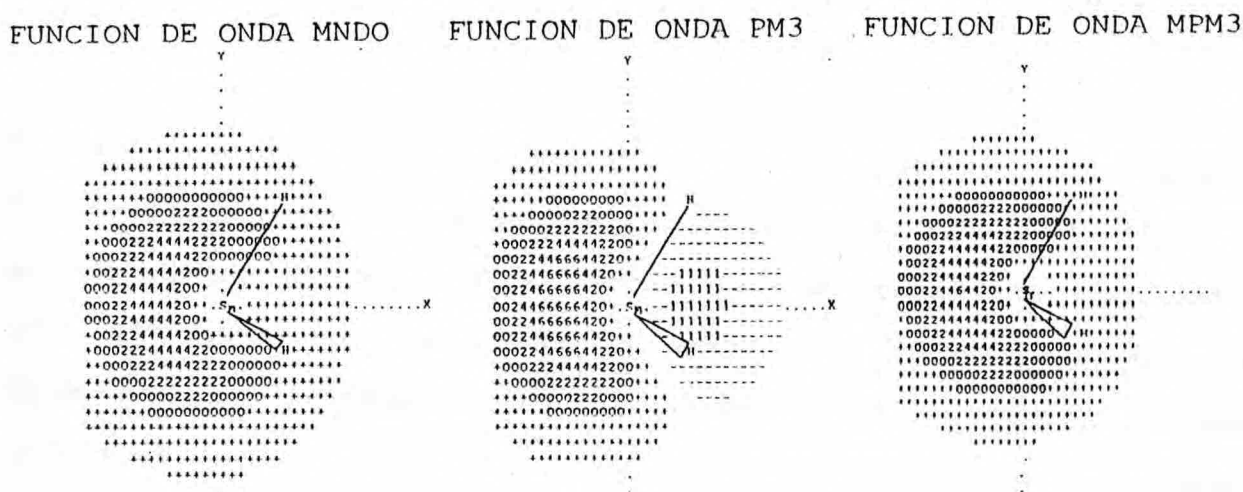
Tabla 4.18: Energías orbitales de las funciones de onda PM3, MNDO y PM3 modificado (PM3M) del estado fundamental y valores calculados de  ${}^1K(X,H)$  (en unidades  $10^{19}\text{J}^{-1}\text{T}^2$ ) para el mecanismo de FC según las versiones correspondientes del método CLOPPA-RPA para el compuesto  $\text{SnH}_3^-$ .  $C_s$  y  $C_{px}$  son los coeficientes  $2s$  y  $2px$  de la LCAO correspondiente al OM que describe al par libre del Sn.<sup>a)</sup>

VERSION	PM3	MNDO	MPM3	
	6.51	9.08	10.96	
	5.99	8.65	10.18	
	5.99	8.65	10.18	
	-3.26	-3.70	-1.73	
	-3.74	-5.44	-4.86	
	-3.74	-5.44	-4.86	
	-11.36	-12.09	-9.54	
$C_s$	0.6423	0.9321	0.9159	
$C_{px}$	-0.7665	-0.3621	-0.4014	
${}^1K(\text{Sn,H})$	977.43	-25.17	-34.30	$K_{exp.} \pm 24^b)$

Las energías orbitales están en eV.

Tomado de Ref./2.(a)/.

Figura 4.4: Amplitudes de los OMLs correspondientes al par libre del átomo de Sn en el compuesto  $\text{SnH}_3^-$ , según las funciones de onda del estado fundamental de tipo MNDO, PM3 y PM3 modificado<sup>a)</sup> (MPM3)



a) Los dígitos impares y los símbolos - y =, representan amplitudes negativas. En orden de magnitud creciente y en valor absoluto ellos son: -, 1, 3, 5, 7, 9, =. Las amplitudes positivas se representan por medio de los dígitos pares y los símbolos + y \*; los que en orden de magnitud creciente son: +, 0, 2, 4, 6, 8, \*.

En la figura (4.4) se muestran las amplitudes de los OMs localizados correspondientes a los pares libres del Sn en el compuesto modelo  $\text{SnH}_3^-$  según los métodos MNDO, PM3 y PM3 modificado.

Esta figura permite observar gráficamente lo visto en la tabla (4.18): la función MNDO describe un par libre de mayor carácter s, la función PM3 describe incorrectamente la hibridización del par libre del Sn asignándole un excesivo carácter p y escaso carácter

s; y la función PM3 modificada conduce a un par libre que recupera el correcto carácter s sin sobredimensionar el carácter p.

Se encontró también que los problemas de cuasi-inestabilidades de HF tienen estrecha relación con el procedimiento de optimización de parámetros utilizado por el PM3. Este tipo de problemas, en coincidencia con lo encontrado en trabajos anteriores /22, 23/, resultó ligado a los términos de las integrales de resonancia bicéntricas monoeléctricas también llamados parámetros de enlace.

Dentro de la parametrización PM3 los términos, para los orbitales tipo p ( $\beta_p$ ), de las integrales de resonancia para los átomos de Sn o Pb resultan ser aproximadamente, la mitad de los correspondientes valores MNDO. En el caso del átomo de Si, el parámetro de enlace para orbitales de tipo s en el PM3 es aproximadamente tres veces menor que el del MNDO. Es sabido, a partir de las secciones anteriores, que en general cuando los átomos mencionados están presentes en un compuesto la función de onda PM3 del estado fundamental de tal sistema presenta problemas de cuasi-inestabilidad mientras que la MNDO resulta 'estable'.

El reemplazo de los mencionados parámetros PM3 por los correspondientes MNDO, en un procedimiento similar al antes efectuado con las integrales bielectrónicas monocéntricas, permitió comprobar que las funciones de onda del PM3 así modificado recuperan la 'estabilidad' de HF de tipo no-singlete; con la

consiguiente mejora en la descripción del término SD, el que según un procedimiento de este tipo se hace similar a los valores CLOPPA-MNDO-RPA o CLOPPA-AM1-RPA.

Es interesante notar que los problemas de cuasi-inestabilidad encontrados para X=Si con función de onda AM1 se explican a partir de razones similares. Es decir que los parámetros de enlace AM1 para dicho átomo estarían produciendo los problemas encontrados.

Se encontró que el  $\beta_s(\text{Si})$  AM1 también es aproximadamente tres veces menor que el  $\beta_s(\text{Si})$  del MNDO y que la sustitución de las  $\beta(\text{Si})$  MNDO en el cálculo de la función de onda AM1 permite la obtención de un estado de HF 'estable'.

De lo visto se puede concluir que el procedimiento de obtención de parámetros hace que el método PM3 genere una función de onda a partir de la cual se hace difícil reproducir propiedades, que como la  $J$ , dependan de la distribución electrónica en la zona próxima a los núcleos. Defecto que se haría más notable en el caso de trabajar con átomos más pesados que el C, es decir en situaciones en donde, como ya se expresara en [4.1], se hace importante la consideración de efectos relativistas.

Cabe suponer que cualquier otra propiedad para la cual sean importantes los efectos relativistas en la zona de los núcleos no se verá bien reproducida mediante una función de onda PM3.

Por otra parte, de este análisis podría surgir un criterio para modificar el PM3 haciendo que los parámetros mencionados tengan en cuenta dichos efectos. Lo que posibilitaría una ampliación en el rango de aplicabilidad de dicho método.

#### 4.6. REFERENCIAS

- /1/ P. Pyykkö, *Chem. Phys.*, **22**, 289, (1977).
- /2/ (a) P. Pyykkö y L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.*, **43**, 557, (1981).  
(b) P. Pyykkö, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 21, (1982).  
(c) A. Viste, M. Hotokka, L. Laaksonen y P. Pyykkö, *Chem. Phys.*, **72**, 225, (1982).
- /3/ G. A. Aucar y R. H. Contreras, *J. Magn. Reson.*, **93**, 413-418, (1991).
- /4/ N. M. Peruchena, L. Sosa, G. A. Aucar y R. H. Contreras, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **330**, 211-216, (1995).
- /5/ M. J. S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899, (1977).
- /6/ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902, (1985).
- /7/ J. Linderberg y Y. Öhrn, "Propagators in Quantum Chemistry", Academic Press, New York, 1973.
- /8/ Y. S. Lee, W. C. Ermler y K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5861, (1977).
- /9/ K. Balasubramanian y K. S. Pitzer, en "Ab Initio Methods in Quantum Chemistry", K.P. Lawley (Ed.), Wiley, New York, (1987).
- /10/ J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 221, (1989).
- /11/ J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **2**, número 3, 320-341, (1991).
- /12/ J. J. P. Stewart, *Quantum Chem. Prog. Exch.*, Prog. 455, (1983).
- /13/ A. R. Engelmann y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 1033, (1983).

- /14/ W. S. Verwoerd, *Chem. Phys.*, 44, 151, (1979).
- /15/ A. C. Diz, C.G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, 37, 663, (1990).
- /16/ J. A. Pople y D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, (1970).
- /17/ A. C. Blizzard y D. P. Santry, *J. Chem. Phys.*, 55, 950, (1971).
- /18/ J. P. Desclaux, *Comput Phys. Commun.*, 9, (1975).
- /19/ H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 24, 460, (1956).
- /20/ P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, 88, 563, (1988).
- /21/ Tesis Doctoral de Gustavo A. Aucar, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires, (1991).
- /22/ G. E. Scuseria, A. R. Engelmann y R. H. Contreras, *Theor. Chim. Acta*, 61, 49, (1982).
- /23/ R. Righini, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. Contreras, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 210, 199, (1990).
- /24/ J. A. Pople, J. W. McIver y N. S. Ostlund, *Chem. Phys. Lett.*, 1, 465, (1967).
- /25/ A. C. Blizzard y D. P. Santry, *J. Chem. Phys.*, 55, 950, (1971); *J. Chem. Phys.*, 58, 4714, (1973).
- /26/ R. H. Contreras, M.A. Natiello y G. E. Scuseria, *Magn. Reson. Rev.*, 9, 239, (1985).
- /27/ J. Linderberg, P. Jorgensen y J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 56, 6213, (1972).
- P. Jorgensen y J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 57, 277, 67, 5861, (1977).
- (b). K. Balasubramanian y K. S. Pitzer, en "Ab Initio Methods

- in Quantum Chemistry", K. P. Lawley (Ed.), Wiley, New York, (1987).
- /28/ C. Aleman, F. J. Luque y M. Orozco, J. Comput. Chem., 14, número 7, 799-808 (1993).
- /29/ J. W. Akitt, en "Multinuclear NMR"; Cap. 17, Ed. J. Mason, Plenum Press, N. York, segunda edición (1989).
- /30/ W. McFarlane, J. Chem. Soc. A, 1630, (1968).
- /31/ J. D. Kennedy y W. McFarlane, J. Organomet. Chem., 80, 47, (1974).
- /32/ Keith R. Dixon, en "Multinuclear NMR"; Cap. 13, Ed. J. Mason, Plenum Press, N. York, segunda edición (1989).
- /33/ H. C. E. McFarlane y W. McFarlane, en "Multinuclear NMR"; Cap. 15, Ed. J. Mason Plenum Press, New York, segunda edición (1989).
- /34/ R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar y R. M. Lobayan de Bonczok, J. of Molec. Struct. (Theochem), 284, 249, (1993).
- /35/ Cynthia J. Jameson, en "Multinuclear NMR"; Cap. 4, Ed. J. Mason Plenum Press, New York, segunda edición (1989).
- /36/ J. W. Akitt, en "Multinuclear NMR"; Cap. 9, Ed. J. Mason, Plenum Press, N. York, segunda edición (1989).
- /37/ H. Fukui, T. Tsuji y K. Miura, J. Am. Chem. Soc., 103, 3652, (1981).
- /38/ A. D. C. Towl y K. Schaumburg, Mol. Phys., 22, 49, (1971).  
A. Tarpo, H. Bildsoe y K. Schaumburg, Acta Chem. Scand. Ser. A, 31, 595, (1977).



## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

El método CLOPPA es uno de los procedimientos actuales que permite obtener una buena comprensión del origen electrónico de la relación entre las estructuras moleculares y las constantes de acoplamiento indirecto entre espines nucleares de RMN. A partir de este trabajo se advierten nuevas capacidades de dicho método que plantean promisorias perspectivas en cuanto al entendimiento del acoplamiento mencionado. En particular se muestra que un perturbador genérico contiene información en cuanto a las diferencias de fase en los orbitales moleculares que intervienen en las excitaciones virtuales  $i \rightarrow a$  en la zona de los núcleos. El signo de un término de acoplamiento,  $J_{i_a, j_b}$ , viene determinado por el producto de los signos de los perturbadores que intervienen en el camino de acoplamiento  $(i_a, j_b)$ . Una  $J_{i_a, j_b}$  negativa (positiva) se relaciona con signos opuestos (iguales) de los perturbadores correspondientes a los núcleos acoplados. El modelo CLOPPA permite entonces interpretar el signo de  $J$  en función exclusivamente de la parte electrónica molecular y generaliza los resultados del modelo anterior de Dirac. Al respecto se demuestra que, dentro del esquema CLOPPA, las  $J_{i_a, i_a}$  o contribuciones diagonales transmitidas mediante enlaces de tipo  $\sigma$  corresponden al modelo de Dirac. En muchos casos, estos términos diagonales no son suficientes para describir un acoplamiento particular.

La superioridad del modelo CLOPPA en la interpretación de los signos de las constantes de acoplamiento de RMN, se basa en que no se restringe a un sólo camino de transmisión. Esto hace a que reproduzca satisfactoriamente los signos de los acoplamientos en general, incluyendo aquellos que no responden a modelos anteriores, y que no se limite solamente a mecanismos de

transmisión "through-bond" sino que reproduzca también el signo de  $J$  cuando el mecanismo de transmisión es "through-space", con tal de emplear una función de onda que no presente una falencia notable para la molécula en estudio.

Según el modelo de Dirac una  $J(+)$  indica que el sistema es más estable cuando los espines nucleares acoplados están antiparalelos entre sí. Por su parte, el modelo CLOPPA indica, en este caso, que el sistema se estabiliza cuando las fases relativas entre los OML de las excitaciones virtuales en la zona de los núcleos acoplados no son las mismas; en otros términos, los caminos de acoplamiento que contienen excitaciones virtuales entre ocupados y virtuales en cada núcleo con fases relativas semejantes contribuyen con mayor valor absoluto que los correspondientes a la situación opuesta. El ejemplo del cambio de signo en los acoplamientos  $^1J(\text{Sn},\text{H})$  al pasar del compuesto  $\text{SnH}_4$  al  $\text{SnH}_3^-$  es muy claro en este sentido: el modelo CLOPPA provee de dos caminos principales, uno positivo y el otro negativo. Ambos tienen distinto peso según se trate de uno u otro de los compuestos arriba mencionados. Al pasar del  $\text{SnH}_4$  al  $\text{SnH}_3^-$  el camino con diferencias de fase opuestas disminuye su valor absoluto de tal modo que se hace mayor el peso del camino con la misma diferencia de fase. Dando vueltas el argumento, el sistema  $\text{SnH}_3^-$  es más estable cuando el camino de acoplamiento que contiene las excitaciones  $\text{PL}, (\text{Sn}-\text{H})^*$ ;  $(\text{Sn}-\text{H}), (\text{Sn}-\text{H})^*$ , o sea aquel con las mismas diferencias de fase, es más importante que el diagonal  $(\text{Sn}-\text{H}), (\text{Sn}-\text{H})^*$  con diferencias de fase opuestas.

La interpretación del signo de  $J$  que se obtiene mediante el modelo CLOPPA revela una mayor complejidad en los mecanismos cuánticos subyacentes a este hecho respecto de lo predecible por los modelos anteriores. No es posible, en general, determinar la estabilización de un sistema de espines nucleares de un modo tan simple como lo establece el modelo de Dirac.

Los mecanismos electrónicos subyacentes al signo de J en el nivel RPA de aproximación se refieren básicamente a las excitaciones virtuales que se producen en la zona de los núcleos. Acoplamientos (+) indican que algunas excitaciones virtuales con cambios de fase no semejantes en los sitios de ambos núcleos son más probables o poseen mayor peso respecto de las otras que son semejantes respecto de sus cambios de fase.

Finalmente, el modelo CLOPPA permite independizarnos de la relación (spin nuclear)-(electrón) y considerar solamente las fases de los OML ocupados y vacantes en la zona de los núcleos para la determinación del signo de J.

Del estudio de los distintos mecanismos de transmisión de tipo TS en los acoplamientos  $^4J$  ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) a partir del método CLOPPA, se arribó fundamentalmente a las siguientes conclusiones:

- a) El mecanismo de transmisión TS mediante "superposición de pares libres" es más eficiente en la transmisión del acoplamiento  $^4J$  ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), que el que se da mediante un enlace N-H intermedio.
- b) La superposición de los pares libres de mayor carácter s de los átomos acoplados es fundamental en el establecimiento de este tipo de transmisión. En el caso de que alguno de los átomos posea varios pares libres, sólo contribuye en forma importante el de mayor carácter s. Estos resultados están en desacuerdo con los argumentos de la formulación de Mallory para el mecanismo de transmisión TS del acoplamiento de RMN entre átomos de F y N y de F y F.

Con el objeto de extender el estudio de la relación entre estructuras electrónicas moleculares y el parámetro J a lo largo de la tabla periódica se originó la última y más importante fase

del presente trabajo de tesis. Las conclusiones que se obtuvieron de esta etapa se resumen en los párrafos que siguen.

La generación de la versión PM3 del CLOPPA-RPA motivó la comparación de los resultados obtenidos a partir de ella, con aquéllos que se alcanzan mediante las versiones anteriores CLOPPA-MNDO-RPA y CLOPPA-AM1-RPA. De aquí surgió que la confiabilidad en la aplicación de los mismos decrece en general de la siguiente forma:

CLOPPA-MNDO-RPA > CLOPPA-AM1-RPA > CLOPPA-PM3-RPA

considerando que en algunos caso el CLOPPA-AM1 produce resultados de mejor concordancia con los valores experimentales respecto del CLOPPA-MNDO.

En los puntos que siguen se mencionan, con un poco más de detalle, las principales conclusiones a las que se arribó:

a) Cuando uno de los átomos acoplados es Ge, los tres métodos dan resultados muy alejados de los valores experimentales. Por esta razón no se realizaron estudios de mecanismos de transmisión para Js con Ge.

b) El CLOPPA-AM1 puede tener problemas en los cálculos con Si. En particular se demuestra que la función de onda correspondiente presenta en algunos casos "cuasi-inestabilidades de HF no-singlete" originada en orbitales moleculares de tipo  $\sigma$  y causada por el bajo valor del parámetro de enlace de tipo s. Por otra parte sus resultados, comparados con los del CLOPPA-MNDO-RPA, guardan un mejor acuerdo con respecto a los valores experimentales

en el caso de los acoplamientos con halógenos.

c) Los resultados obtenidos con el CLOPPA-PM3 se pueden discriminar de la siguiente manera:

\* En acoplamientos que contienen Cl, el CLOPPA-PM3-RPA produce resultados que si bien no guardan un acuerdo cuantitativo con respecto a los valores experimentales, son mejores que los obtenidos mediante las versiones MNDO y AM1.

\* En acoplamientos con P la mejor reproducción de los valores experimentales se alcanza con el CLOPPA-PM3-RPA; obteniéndose en algunos casos valores muy cercanos a los experimentales.

\* Cuando los átomos acoplados son Se o Te el cálculo de J con la versión PM3 al nivel RPA aparece seriamente afectada por problemas de cuasi-inestabilidades de HF. En el nivel de aproximación TDA subsiste la mala reproducción tanto de valores absolutos como de signos de los valores de J experimentales.

\* Para cálculos con As, Sb y Bi, afectados por cuasi-inestabilidades de HF de tipo no-singlete, se encuentra al nivel TDA un acuerdo cualitativo con respecto a los valores de J medidos.

\* En acoplamientos con X = Ga, In y Tl también aparecen problemas de cuasi-inestabilidad; no obstante al nivel TDA la tendencia de los acoplamientos  ${}^1J(X,H)$  pareciera estar bien reproducida por el CLOPPA-PM3.

\* Si alguno de los átomos acoplados es  $X = \text{Si}, \text{Sn}$  o  $\text{Pb}$  el CLOPPA-PM3-RPA produce resultados sobrevaluados los que en algunos casos también resultan con signos opuestos a los experimentales. Para todos los compuestos modelo que contengan a estos átomos, con excepción del  $\text{Me}_3\text{SnSnH}_3$ , se encuentra un estado fundamental cuasi-inestable de HF. En los acoplamientos  $^1J(\text{C},\text{C})$  o  $^1J(\text{C},\text{H})$  se encuentra buena reproducción tanto de valores absolutos como de signos.

d) Las principales dificultades que presenta el CLOPPA-PM3-RPA son:

\* La función de onda molecular del estado fundamental (exceptuando pocos casos) presenta cuasi-inestabilidades de HF del tipo "no-singlete", afectando el cálculo de la constante de acoplamiento mediante el formalismo del propagador de polarización al nivel RPA. Estas cuasi-inestabilidades se originan en orbitales de tipo  $\sigma$  y se explican en función de los valores de los términos tipo  $s$  o  $p$  de las integrales de solapamiento monoeléctricas bicéntricas.

\* La hibridización de algunos OMLs, especialmente los que describen pares libres de tipo  $s$  aparece descripta en forma incorrecta; lo que conduce, en el caso de acoplamientos definidos por la intervención de pares libres, a una mala reproducción del signo de dichos acoplamientos según se los ha determinado experimentalmente. Se encuentra en general que la función PM3 sobredimensiona el carácter  $s$  en los OML antienlazantes de tipo  $\sigma$  y lo subdimensiona en OML que describen pares libres; ocurriendo lo inverso con el carácter  $p_x$ .

e) Se demuestra la relación entre las "cuasi-inestabilidades de HF no-singletes" y una definición de los orbitales moleculares virtuales con energías orbitales muy bajas. Se encuentra que a pesar de evitar la condición de cuasi-inestabilidad en la etapa perturbativa del método de cálculo, subsisten los problemas derivados de la deficiente descripción de la hibridización de los OMLs; con la consecuente mala reproducción de la contribución del término de Contacto de Fermi aún al nivel TDA.

f) Los problemas en la aplicación de la función PM3 al cálculo de la  $J$ , como así también al cálculo de cualquier otra propiedad que dependa de la distribución electrónica en la zona de los núcleos, se origina en el procedimiento de optimización utilizado para la obtención de sus parámetros. Siendo de particular importancia los valores asignados a las integrales bielectrónicas monocéntricas las que tienen directa relación con la distribución electrónica en la zona de los núcleos. Estas integrales afectan doblemente los cálculos MNDO, AM1 o PM3 ya que también se utilizan en el procedimiento de obtención de las integrales bielectrónicas bicéntricas.

Los resultados obtenidos con los parámetros extraídos de datos espectroscópicos atómicos, los que por ser derivados de datos experimentales tendrían en cuenta implícitamente efectos relativistas, y el aumento de las dificultades en las aplicaciones de la función PM3 a medida que los átomos que componen el sistema molecular se hacen más pesados, hacen suponer lo siguiente:

Los problemas encontrados en las aplicaciones del PM3 se deben a que sus parámetros, obtenidos mediante un hamiltoniano no-relativista en un procedimiento de optimización orientado a la

reproducción de propiedades moleculares, no tienen en cuenta en forma adecuada los efectos relativistas en la zona de los núcleos por lo que éste método genera una función de onda a partir de la cual se hace dificultosa la reproducción de propiedades tipo antes mencionado.

De aquí podría surgir un criterio para intentar modificar el método PM3, que apunte a que los parámetros mencionados más arriba tengan en cuenta los efectos relativistas en la zona de los núcleos. Esto posibilitaría la ampliación del rango de aplicabilidad de una función de onda de tipo PM3.

Cabe agregar que la utilización del esquema CLOPPA en los cálculos realizados ha abierto otra interesante perspectiva en el análisis de las cuasi-inestabilidades de HF, la que se basa en una identificación de las diferentes formas en que éstas se hacen notables en el cálculo de las Js, como así también y debido a esto mismo, en la probable evaluación cuantitativa de "cuán cerca de cero" debe estar un autovalor de la matriz del propagador de polarización para dar origen a una situación de cuasi-inestabilidad de HF. Actualmente se trabaja en el análisis de estos resultados. Se tiene prevista la redacción de un artículo con este análisis, el que se espera esté concluido en el curso de los próximos meses.



ROSANA MARIA LOBAYAN DE BONCZOK

## AGRADECIMIENTOS

*En primer lugar deseo agradecer a mi director de tesis, el Dr. Rubén H. Contreras, y a mi co-director de tesis, el Dr. Gustavo A. Aucar, por la dedicación que le han puesto a este trabajo. Por sus cualidades científicas y por las humanas; quizás tan importantes como las primeras en el desarrollo de una tarea como esta.*

*También quiero decir gracias a todos los miembros del grupo de Física Atómica y Molecular de la FACENA-UNNE, por las cosas que me ha brindado cada uno en su oportunidad en el lapso de estos años. A Nélide Peruchena por su presencia y su estímulo en los momentos difíciles.*

*A Claudia Giribet y Martín Ruiz de Azúa, del Laboratorio de RMN de la FCEyN-UBA, por el aporte desinteresado al contenido y desarrollo de este trabajo.*

*Al Ingeniero Manuel A. Vilchez y al profesor Félix A. Maciel por haber reconocido y alentado mi tarea.*

*Al CONICET por los seis años de beca.*

*Y un reconocimiento infinito a mi familia: mi esposo, mis hijas y mis padres, sin el apoyo de los cuales esto no hubiera sido posible.*

*Corrientes, 14 de Octubre de 1996.*