

# CALCULO AB-INITIO DE PROPIEDADES MAGNETICAS: TENSORES DE SUSCEPTIBILIDAD Y APANTALLAMIENTO MAGNETICO EN COMPUESTOS QUE CONTIENEN $^{31}\text{P}$ .

M.C. Caputo, M.B. Ferraro\*, R.C. Bochicchio\*

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
Universidad de Buenos Aires, Pabellón I, Ciudad Universitaria 1428, Buenos Aires.*

P. Lazzeretti

*Dipartimento di Chimica,  
Universita Degli Studi di Modena, Modena, Italia.*

En este trabajo se calculan los tensores de susceptibilidad y apantallamiento magnético, para  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ , y  $^{19}\text{F}$ , para distintos compuestos fosforados en los que se presentan uniones simples y triples, empleando el programa *ab-initio* SYSMO. La base atómica del fósforo se describe empleando un conjunto (13s10p3d) de funciones gaussianas con contracción [6s5p1d] y optimización de los exponentes del conjunto de funciones *d* sobre el P y F y del conjunto *p* sobre el H. Las geometrías empleadas para efectuar los cálculos fueron optimizadas empleando el programa GAMES.

## INTRODUCCION

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear, NMR, de  $^{31}\text{P}$  ha probado ser una buena técnica para determinar propiedades estructurales de materiales<sup>1,2</sup>. Además, el estudio del comportamiento de los corrimientos químicos del fósforo en distintos compuestos es de gran interés. Por ejemplo, en  $\text{P}^4$  el  $^{31}\text{P}$  presenta un corrimiento químico muy alto (alrededor de 488 ppm para  $\text{P}_4$  disuelto en  $\text{CS}_2$  respecto a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en solución de agua al 85%). También se observa un decremento general en el corrimiento químico  $\delta$ , correspondiente a un incremento en el apantallamiento  $\sigma$ , en compuestos del tipo  $\text{PX}_n$ , a medida que se incrementa el número de coordinación del  $^{31}\text{P}$ .

En la bibliografía existen varios trabajos sobre cálculo de corrimientos químicos y susceptibilidad en compuestos con  $^{31}\text{P}$ . Por ejemplo Kutzelnigg y colaboradores<sup>4</sup> han empleado el método IGL0 para estudiar un conjunto amplio de compuestos con  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ ; en su estudio analizan la dependencia de sus resultados con la base empleada y con la geometría presentes en cada compuesto. En trabajos previos de Lazzeretti y Tossell<sup>5</sup> se estudian también los corrimientos químicos de  $^{31}\text{P}$  y susceptibilidad magnética empleando el método SYSMO<sup>6</sup> para evaluar las propiedades magnéticas, pero las geometrías se describen empleando dis-

tancias interatómicas y ángulos de equilibrio y los exponentes de las funciones *d* (o *p* sobre el  $^1\text{H}$ ) no fueron optimizados. Es importante recalcar que en todos los trabajos citados se destaca la importancia que tienen las funciones de polarización (tipo *d*) para describir las propiedades magnéticas de  $^{31}\text{P}$ .

En este trabajo, más que describir un comportamiento particular o característico de los corrimientos químicos o susceptibilidades magnéticas en determinado compuesto fosforado, se pretende encontrar una base de óptima calidad para describir esas propiedades, empleando también la geometría de mejor calidad. Para ello se cumplieron dos etapas en el proceso de encontrar la "descripción óptima":

( I ) optimización de exponentes de funciones de tipo *d* sobre el  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ , y tipo *p* sobre el  $^1\text{H}$ .

( II ) optimización de la geometría de cada uno de los compuestos estudiados empleando el programa *ab-initio* GAMES<sup>7</sup>.

En este trabajo se realizó el estudio completo en  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_4$ ,  $\text{P}_2$  y  $\text{PF}_3$ . Los cálculos involucrados con estos métodos *ab-initio* demandan de un esfuerzo computacional sumamente considerable en lo que se refiere no solo al consumo de CPU que es del orden de unas 80 horas para cada compuesto, sino que es necesario disponer además de gran espacio en disco para alojar los archivos que se generan en cada ejecución.

Este mismo estudio se extenderá a otros com-

\* Investigador CONICET

puestos con fósforo: PN, PCl<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub><sup>=</sup>, P<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; el objeto es verificar si las conclusiones que se alcanzan en este trabajo se pueden extender a un conjunto mucho más amplio.

El método empleado en el cálculo de las propiedades magnéticas, susceptibilidad y apantallamiento, es el de Teoría de Perturbaciones en la aproximación de Hartree-Fock acoplado<sup>8</sup>. Este método es sumamente conocido y aquí se lo describe en forma muy breve dentro del formalismo de Diercksen y Mc. Weeny<sup>9</sup>. El hamiltoniano molecular de un electrón representado en la base atómica es:

$$f = h + G(P) \quad (1)$$

donde

$$h = -\nabla^2/2 + v \quad (2)$$

V es el potencial atractivo electrón-núcleo y G(P) es una matriz que contiene la interacción electrón-electrón.

$$G(P)_{ij} = \sum_{kl} P_{kl} (2 \langle il | jk \rangle - \langle il | kj \rangle) \quad (3)$$

donde  $\langle il | kj \rangle$ , es la integral de repulsión bielectrónica y P es la matriz densidad de primer orden. Desarrollando el hamiltoniano en serie de potencias de B (campo magnético) y  $\mu_N$  (momento magnético nuclear), y la matriz densidad en serie de potencias de B, se obtiene:

$$h = h_0 + \lambda h^{(1)} + \lambda^2 h^{(2)} + \dots \quad (4)$$

$$P = P_0 + \lambda P^{(1)} + \lambda^2 P^{(2)} + \dots$$

con

$$h^{(1)} = \frac{1}{e} \sum_N \mu_N \cdot \frac{\vec{L}}{r_N^3} N + \frac{1}{2e} \vec{L} \cdot \vec{B} = \sum_N \mu_N \cdot h^{\alpha} + h^{\beta} \quad (5)$$

$$h^{(2)} = \frac{1}{2e^2} \sum_{MN} \mu_M \cdot \left[ \left( \frac{\vec{r}}{r_M^3} M \cdot \frac{\vec{r}}{r_N^3} N \right) I - \frac{\vec{r}}{r_M^3} M \frac{\vec{r}}{r_N^3} N \right] \cdot \mu_N + \frac{1}{2e^2} \sum_M \mu_M \cdot \left[ \left( \frac{\vec{r}}{r_M^3} M \cdot \vec{r} \right) I - \frac{\vec{r}}{r_M^3} M \right] \cdot \vec{B} + \vec{B} \cdot [ (\vec{r} \cdot \vec{r}) I - \vec{r} \vec{r} ] \cdot \vec{B} = \sum_{M,N} \mu_M \cdot h_{MN}^{(\alpha,\beta)} \cdot \mu_N + \sum_M \mu_M \cdot h^{(\alpha,\beta)} \cdot \vec{B} + \vec{B} \cdot h^{(\beta,\beta)} \cdot \vec{B} \quad (6)$$

donde  $L_N$  es el operador de momento angular definido respecto de un núcleo N que se toma como origen. Los términos en la energía que son de interés en el cálculo del tensor de apantallamiento y susceptibilidad magnética son:

$$\mu_M \cdot \sigma^M \cdot \vec{B} = E^{(1,1)} \quad (7)$$

con

$$\sigma^M = \frac{1}{4e^2} \text{tr} \left[ h^{(\alpha,\beta)} P_0 + \frac{\vec{L}}{r_N^3} P^{(1)} \right] \vec{B} \cdot \vec{\chi} \cdot \vec{B} = E^{(0,2)} \quad (8)$$

con

$$\chi = \text{tr} \left( h^{(\beta,\beta)} P_0 + h^{(\beta)} P^{(1)} \right)$$

La matriz densidad perturbada de primer orden se obtiene como solución iterativa del conjunto de ecuaciones acopladas

$$X^{(1)} = \sum_r \sum_s \frac{\Delta_{rs}^{(1)}}{\epsilon_r - \epsilon_s} C_r C_s^* \quad (9)$$

$$P^{(1)} = X^{(1)} + (X^{(1)})^*$$

donde  $\Delta_{rs}^{(1)} = C_r^+ (h^{(B)} + G(P^{(1)})) C_s$  y  $C$  es la matriz de autovectores que se obtiene como solución autoconsistente de las ecuaciones de Hartree-Fock.

El problema de cálculo se simplifica enormemente si se aprovecha la simetría molecular ya que el tiempo de cómputo se incrementa proporcionalmente al número de integrales bielectrónicas en la base contraída. La constante de proporcionalidad está entre la segunda y la tercera potencia de ese número.

Por último es importante recordar que las propiedades magnéticas son independientes del origen que se elija para describir al potencial vectorial que define al campo externo. Esto se verifica en el cálculo cuando se trabaja en el límite de Hartree-Fock<sup>10</sup>. Para todo cálculo se trabaja con base finita y la medida en que se aproxima el límite de HF se obtiene justamente del grado en que se cumplen las relaciones (10) y (11), que son justamente las que se deben verificar para asegurar invariancia con la medida de las cantidades calculadas:

$$\begin{aligned} \langle E_Y^N \rangle &= (r_{N_Y} / r_N^3) = \\ &= (R_{N_\alpha} / r^3, P_\beta) = \\ &= - (L_{N_\beta} / r_N^3, P_\alpha) \end{aligned} \quad (10)$$

para invariancia en el apantallamiento con:  $\alpha, \beta, \gamma$  componentes cartesianas

$(r_{N_Y} / r_N^3)$  campo eléctrico en el núcleo N(en u.a.)

$$\begin{aligned} (L_{N_\alpha} / r_N^3, P_\beta) &= \\ &= 2 c^2 \sum_j \left[ C_j^{0*} H^{v_\alpha} C_j^{(1)(r' \times \bar{B})} \beta + c.c \right] \\ &\text{y } \langle r_\beta \rangle = (L_\alpha, P_\gamma) = \\ &= - (L_\gamma, P_\alpha) \text{ y } (P_\alpha, P_\alpha) = N \end{aligned} \quad (11)$$

para invariancia en la susceptibilidad, con:

$\langle r_\beta \rangle$ : componente cartesiana  $\beta$  momento dipolar.

$$\begin{aligned} (L_\alpha, P_\gamma) &= 8 c^2 \cdot \\ &\cdot \sum_j \left[ C_j^{0*} H^{B_\alpha} C_j^{(1)(r' \times \bar{B})} + c.c \right] \end{aligned}$$

$N$  = número de electrones

$$\begin{aligned} (P_\alpha, P_\beta) &= \\ &= 8 c^2 \sum_j \left[ C_j^{0*} H^{r' \times B_\alpha} C_j^{(1)(r' \times \bar{B})} + c.c \right] \end{aligned}$$

donde  $C^{(1)(r' \times \beta)}$  es la matriz de autovectores a primer orden en el campo externo y además se ha supuesto un cambio de origen

$$\bar{r} \rightarrow \bar{r}'$$

### Detalles Computacionales:

Los cálculos que se muestran en este trabajo fueron implementados en una IBM 3090 perteneciente a la Armada Argentina y en una VAX 750 perteneciente al Servicio de Cómputos de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

Las geometrías empleadas para calcular las propiedades magnéticas fueron optimizadas empleando el programa *ab-initio* GAMES<sup>7</sup>.

Para describir la base atómica  $s, p$  del fósforo se empleó la propuesta por Mc Lean y Chandler<sup>11</sup> y se le agregaron funciones de polarización tipo  $d$  cuyos exponentes fueron optimizados para cada compuesto y luego expandidos en 3 conjuntos por el procedimiento de Dunning<sup>12</sup>. En los otros átomos se emplearon las base de Van Duijneveldt<sup>13</sup>, para los cuales también se adicionaron funciones de polarización de tipo  $p$  para el H y  $d$  para el F cuyos exponentes también fueron optimizados para cada compuesto en particular y expandidos siguiendo el procedimiento de Dunning<sup>12</sup>. Todas las optimizaciones de exponentes se efectuaron buscando el máximo de la susceptibilidad paramagnética que provee el programa SYSMO<sup>6</sup> por ser este el parámetro más sensible a la calidad de la base.

El detalle de geometrías y bases óptimas se indica a continuación:

$PH_3$ : Base (13s10p3d/6s2p)  $\rightarrow$  [6s5p1d/3s1p]; con exponente:

$d$ : 2.60, 0.78, 0.29 sobre el fósforo y

$p$ : 0.82, 0.19 sobre el hidrógeno.

Geometría: Td, distancia interatómica P-H:

2.612 a.u.

$PH_4^+$ : Base (13s10p3d/6s2p)  $\rightarrow$  [6s5p1d/3s1p]; con exponentes

d: 2.75, 0.845, 0.303 sobre el fósforo y  
 p: 0.98, 0.23 sobre el hidrógeno.  
 Geometría: Td, distancia interatómica  
 P-H: 2.612 a.u.

P<sub>2</sub>: Base (13s10p3d) → [6s5p1d/3s1p]; con exponentes

d: 19.71, 5.92, 2.17 sobre el fósforo  
 Geometría: D6H, distancia interatómica  
 P-P: 3.514 a.u.

PF<sub>3</sub>: Base (13s10p3d/9s5p3d) → [6s5p1d/5s3p1d] con exponentes

d: 1.46, 0.44, 0.16 sobre el fósforo y  
 d: 4.04, 1.21, 0.44 sobre el fluor  
 Geometría: C3v, distancia interatómica  
 P-F: 2.956 a.u.

## CALCULOS

Se calcularon las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas a los tensores de susceptibilidad y apantallamiento magnético empleando el programa SYSMO y la aproximación perturbativa de Hartree-fock acoplado (CHF).

Los cálculos de susceptibilidad magnética (Tabla 4) se efectuaron tomando como origen el centro de masa (c.m.) y los de tensores de apantallamiento (Tablas 1 a 3) se efectuaron para los dos orígenes: el centro de masa y el núcleo del cual se calcula el apantallamiento.

Los resultados de ambos parámetros deben ser invariantes de medida. Esto es cierto en el cálculo cuando se trabaja en el límite de Hartree-Fock. En el caso práctico este límite no se logra porque la base es siempre finita. La medida en que se verifica la invariancia de los resultados respecto de una traslación de origen es entonces una medida de la calidad del cálculo. Las relaciones que deben verificarse para asegurar la invariancia de los resultados son;

$$\langle E_{\gamma} \rangle = ( L_{N_{\gamma}} / r^3, P_{\beta} )$$

$$\langle z_{\beta} \rangle = ( L_{\alpha}, P_{\gamma} )$$

algunos de los mismos se muestran en la tabla 5.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Los resultados de apantallamientos magnéticos muestran muy buena concordancia con datos experimentales en aquellos casos en que se cuenta con los mismos, y también con resultados de otros

autores tanto para <sup>31</sup>P y <sup>19</sup>F como para <sup>1</sup>H. Para el caso del <sup>1</sup>H se observa que dicha concordancia es buena sólo cuando se toma como origen al centro de masa. Este comportamiento ha sido observado repetidamente en trabajos previos de Lazzarotti y colaboradores sobre estudios de apantallamientos de protones en distintas moléculas. También, se observa, tal como han hecho Fleisch y colaboradores<sup>(4)</sup>, que los apantallamientos de <sup>31</sup>P tienen orden de magnitud similares en compuestos que contienen <sup>31</sup>P e <sup>1</sup>H (ver PH<sub>3</sub> y PH<sub>4</sub>).

Los cálculos de susceptibilidad magnética, que fue evaluada con origen en el centro de masa, muestran buena concordancia con el dato experimental para PH<sub>3</sub>. Para los casos de P<sub>2</sub> y PF<sub>3</sub> la comparación se hace con resultados de otros autores, con los que la concordancia es también buena, ya que no hay en la bibliografía datos experimentales.

Analizando las reglas de invariancia que se muestran en la Tabla 5 para el <sup>31</sup>P se deduce que la calidad de la base es suficiente para descubrir las propiedades magnéticas de ese núcleo. En cambio, para describir correctamente la invariancia de los resultados en el protón es evidente que se requiere una base de mejor calidad. El paso siguiente será entonces no contraer las funciones de polarización (conjunto de 6 funciones d sobre <sup>31</sup>P y/o <sup>19</sup>F, y 3 funciones p sobre <sup>1</sup>H) para mejorar la calidad del cálculo sobre el protón. Esta extensión demanda de un esfuerzo computacional considerable (espacio en disco y CPU) que conducirá indudablemente a mejorar los resultados también para el protón.

Los resultados obtenidos muestran que la base (13s10p3d) → [6s5p1d] es buena para describir las propiedades magnéticas del fósforo. En cuanto a los exponentes optimizados para describir las funciones de polarización, se observa que en PH<sub>3</sub> y PH<sub>4</sub><sup>+</sup> el orden de magnitud de los mismos es similar para ambos compuestos, lo cual indicaría que es el orden correcto para describir compuestos que contienen <sup>31</sup>P e <sup>1</sup>H. En cambio se observa que ese orden de magnitud aumenta mucho en el exponente de las funciones d en P<sub>2</sub> (aproximadamente de 0.53 a 3.88) y se espera que ocurra lo mismo cuando se estudie el P<sub>4</sub>. Para el PF<sub>3</sub> los exponentes de las funciones d sobre el fósforo caen aproximadamente a la mitad de los valores correspondientes a PH<sub>3</sub> ó PH<sub>4</sub> y se espera un comportamiento similar para PCl<sub>3</sub>.

Los resultados aquí obtenidos muestran que

estamos en la línea correcta para obtener un modelo de base óptima para el fósforo. El mismo debe completarse ajustándolo a los otros tipos de compuestos  $PO_4^-$ ,  $P_2H_2$ ,  $P_2H_4$ ,  $PN$  y  $P_4$  citados previamente.

La continuidad de este estudio permitirá también comprender mejor la dependencia de los apantallamientos con la geometría, ya que el conjunto de compuestos que se ha comenzado a estudiar presenta una variada gama de geometrías en juego.

**Tabla 1: Apantallamiento magnético del  $^{31}P$  para  $PH_3$ ,  $PH_4^+$ ,  $P_2$  y  $PF_3$ .**

	$\sigma^d$ (c.m.)	$\sigma^p$ (c.m.)	$\sigma^d$ (c.m.)	$\sigma^p$ (P)	$\sigma$ (c.m.)	$\sigma$ (P)
$PH_3$ Exp <sup>(a)</sup> Otros Cál. <sup>(a)</sup>	982	-386	982	-386 -356 <sup>(a)</sup>	595 594 -663 a -350	595
$PH_4^+$ Exp Otros Cál.	983	-495	983	-495	488 ----- -----	488
$P_2$ Exp Otros Cál. <sup>(a)</sup>	1000	-1742	1036	-1750	-742	-713
$PF_3$ Exp <sup>(a)</sup> Otros Cál. <sup>(a)</sup>	1120	-798	1120	-798 -687	322 ----- 252	522

(a) Todos los resultados se expresan en ppm.  
(b) T. D. Gierke and W. H. Flygare, J. Am. Chem. Soc. 94, (1972) 7277.  
(c) U. Fleischer, M. Schindler y W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. 86, (1987) 6337.  
(d) C. J. Jamenson, A. K. Jamenson y P. M. Burrell, J. Chem. Phys. 73, (1980) 6013.

**Tabla 2: Apantallamiento magnético del  $^1H$  para  $PH_3$ ,  $PH_4^+$ .**

	$\sigma^d$ (c.m.)	$\sigma^p$ (c.m.)	$\sigma^d$ (H)	$\sigma^p$ (H)	$\sigma$ (c.m.)	$\sigma$ (H)
$PH_3$ Exp Otros cál. <sup>(a)</sup>	26	4.2	128	-44	30 ----- 30.5	84
$PH_4^+$ Exp Otros cál.	20	5.1	128	-47	25 ----- -----	80

(a) Todos los resultados se expresan en ppm.  
(b) V. Galasso, Theor. Chim. Acta 63, (1983) 35.

**Tabla 3: Apantallamiento magnético  $^{19}F$  para  $PF_3$ .**

**Tabla 3: Apantallamiento Magnético  $^{19}F$  para  $PF_3$ .**

	$\sigma^d$ (c.m.)	$\sigma^p$ (c.m.)	$\sigma^d$ (F)	$\sigma^p$ (F)	$\sigma$ (c.m.)	$\sigma$ (F)
$PF_3$ Exp <sup>(a)</sup> Otros cál. <sup>(a)</sup>	506	-260	633	-314	296 228 245	319

(a) Todos los resultados se expresan en ppm.  
(b) C. J. Jamenson, A. K. Jamenson y Burrell, J. Chem. Phys. 73 (1980) 6013.  
(c) Fleischer, Schindler, and Kutzelnigg, J. Chem. Phys. 86 (1987) 6337.

**Tabla 4: Susceptibilidad Magnética (ppm a.u.) en  $PH_3$ ,  $PH_4^+$ ,  $P_2$  y  $PF_3$ , evaluada tomando como origen de coordenadas el centro de masa (c.m.).**

	$\chi_{AV}^d$	$\chi_{AV}^p$	$\chi_{AV}$		$\chi_{AV}^d$	$\chi_{AV}^p$	$\chi_{AV}$
$PH_3$ Exp <sup>(a)</sup> Otros Cál. <sup>(a)</sup>	-497	185	-312 -298 -310	$P_2$ Exp Otros Cál. <sup>(a)</sup>	-1363	942	-421 ----- -336
$PH_4^+$ Exp Otros Cál.	-457	230	-277 ----- -----	$PF_3$ Exp Otros Cál. <sup>(a)</sup>	-2662	2110	-555 ----- -367

(a) S. Kukolich y W. H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 7 (1970) 43.  
(b) R. Höller y H. Lischka, Mol. Phys. 41 (1980) 1041.  
(c) Fleischer, Shindler y Kutzelnigg, 86 (1987) 6337.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores argentinos agradecen el tiempo de cómputo y las facilidades, computacionales provistas por el SEYCAD de la Armada Argentina.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1- D.G. Gorenstein, Prog. NMR Spectrosc 16,1 (1973)
- 2- *Phosphorous 3,NMR: Principles and Applications* (ed per D.G. Gorenstein, Academic, Orlando, FL,1984) .
- 3- H. S. Gutowsky , D . W . J . Mc Call, J. Chem. Phys ,22, 161 ( 1954 ) .
- 4- U.Fleischer, M.Schindler and W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. 86, 6337 (1987).
- 5- J.A.Tossel I and P.Lazzeretti, J. Chem. Phys. 86, 4066 (1987); P.Lazzeretti and J.A.Tossell, J. Phys.Chem 91, 800 (1987)
- 6- P. Lazzeretti, R., Zanoni, J.chem. Phys. 72, 6768 (1980).
- 7- M.W.Schmidt, et al., QCPE bulletin, Vol.7, 115 (1987, vers. 1989).
- 8- W.N. Lipscomb, Adv. Magn. Reson. 2, 137 (1966);R. Ditchfield Mol. Phys. 27, 789 (1974).
- 9- Mc Weeny, Phys. Rev. 126, 1028 (1962); G. Dierksen, R. Mc Weeny, J. Chem . Phys . 44 3554 ( 1966).
- 10- S. T .Epstein, J.Chem Phys. 58, 1592 (1973).
- 11- A. D. Mc . Lean and G.S. Chandler, J.Chem . Phys . 72, 5639 ( 1980).
- 12- T. H. Dunning, J-Chem. Phys., 53, 2823- (1970) ; 55,716 (1977); 55, 2958 (1971).
- 13 F.B. Van Duijneveldt , IBM res. Rep. (1971); R.J. 945.