

Tesis de Posgrado

Estudio teórico del tensor de apantallamiento magnético y su relación con la estructura molecular

Ferraro, Marta Beatriz

1985

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Ferraro, Marta Beatriz. (1985). Estudio teórico del tensor de apantallamiento magnético y su relación con la estructura molecular. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1901_Ferraro.pdf

Cita tipo Chicago:

Ferraro, Marta Beatriz. "Estudio teórico del tensor de apantallamiento magnético y su relación con la estructura molecular". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1985.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1901_Ferraro.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FISICA - GRUPO DE FISICA MOLECULAR TEORICA

ESTUDIO TEORICO DEL TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO
Y SU RELACION CON LA ESTRUCTURA MOLECULAR

por

Marta Beatriz Ferraro

Trabajo de Tesis presentado para optar al Título de Doctora en
Ciencias Físicas.

Director de Tesis: Dr. Rubén Horacio Contreras

- 1985 -

REG 1301

E- 1301
y 2

A Eduardo

AGRADECIMIENTOS

A mi marido por su comprensión.

A mis padres por el cariño que me brindan.

Al Dr. Mario Natiello y a la Lic. Claudia Giribet por su colaboración en distintas tareas computacionales y por el estímulo que me brindaron en forma permanente.

A todos los integrantes del Laboratorio de RMN, en especial al Doctor y a la Doctora Kowalewski, quienes pusieron a mi disposición los medios necesarios para que este trabajo de Tesis se llevara a cabo.

A todos los miembros del Departamento de Física donde se desarrolló esta Tesis.

A las autoridades y personal del Centro de Tecnología y Ciencia de Sistemas de la Universidad de Buenos Aires donde se realizaron los cálculos que se presentan en esta Tesis.

Por último, quiero agradecer muy especialmente a mi director, el Doctor Rubén Contreras, por la dirección de este trabajo de Tesis, por el apoyo permanente que me brindó y por la confianza que puso en mí durante el desarrollo del mismo.

INDICE

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
<u>CAPITULO I</u> SINTESIS BIBLIOGRAFICA DE CALCULOS TEORICOS DE CORRIMIENTOS QUIMICOS	7
1.1 Definición de corrimiento químico.	7
1.2 Cálculo teórico de σ .	9
1.3 Cálculos "ab initio" de corrimientos químicos.	12
1.4 Cálculos "semiempíricos" de corrimientos químicos.	15
<u>CAPITULO II</u> EFECTOS CONFORMACIONALES QUE DETERMINAN LOS CORRIMIENTOS QUIMICOS	20
<u>CAPITULO III</u> TEORIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES. METODOS SEMIEMPÍRICOS	36
III.1 Cálculo de campo autoconsistente (SCF).	36
III.2 Orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para sistemas de capa cerrada.	42
III.3 Métodos semiempíricos.	45
III.3.1 CNDO.	47
III.3.2 CNDO/2.	49
III.3.3 CNDO/S.	50
III.3.4 INDO.	51
III.3.5 MINDO/1.	53
III.3.6 MINDO/2.	53
III.3.7 MINDO/3	54
III.3.8 INDO/S.	54
III.3.9 MNDO.	56

<u>CAPITULO IV</u>	INVARIANCIA DE MEDIDA DE PROPIEDADES MAGNETICAS: TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO.	60
IV.1	Introducción.	60
IV.2	Método variacional.	61
IV.3	Cálculo de tensor de apantallamiento con base limitada.	65
IV.4	Base de orbitales atómicos invariantes de medida.	74
IV.5	Otros métodos de cálculo del tensor de apantallamiento magnético invariantes de medida.	82
<u>CAPITULO V</u>	CALCULO TEORICO DEL CORRIMIENTO QUIMICO. APROXIMACION HARTREE-FOCK NO ACOPLADO.	84
V.1	Introducción.	84
V.2	Formulación teórica del cálculo del tensor de apantallamiento magnético.	87
V.3	Teoría de orbitales moleculares aplicada al cálculo del tensor de apantallamiento magnético.	92
V.4	Inclusión de una base de orbitales atómicos GIAO.	97
<u>CAPITULO VI</u>	CALCULO DE PROPIEDADES DE SEGUNDO ORDÉN INCLUYENDO EXCITACIONES DOBLES: HARTREE-FOCK ACOPLADO. TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO.	103
VI.1	Cálculo de E^2 a partir de configuraciones simplemente excitadas.	103
VI.2	Cálculo de E^2 incluyendo configuraciones doblemente excitadas. Hartree-Fock acoplado.	108
VI.3	Aplicación al cálculo del tensor de apantallamiento.	114

<u>CAPITULO VII</u>	LOCALIZACION DE ORBITALES MOLECULARES PARA DESCRIBIR LA CONTRIBUCION DE FRAGMENTOS MOLECULARES AL TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO.	117
VII.1	Introducción.	117
VII.2	Métodos de proyección.	118
VII.3	Localización de Engelmann.	118
VII.4	Identificación del cálculo CHF del tensor de apantallamiento magnético con el uso de propagadores para describir propiedades perturbativas de segundo orden.	119
VII.5	Proyecciones internas del propagador de polarización para el cálculo del tensor de apantallamiento magnético.	122
<u>CAPITULO VIII</u>	RESULTADOS	125
VIII.1	Dependencia geométrica del tensor de apantallamiento diamagnético protónico en moléculas pequeñas.	125
VIII.2	Cálculo de la dependencia con la temperatura del tensor de apantallamiento magnético usando orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO) en la aproximación semiempírica INDO.	136
VIII.3	Cálculo del efecto de desapantallamiento protónico por proximidad espacial en anisoles sustituidos en posición orto en la aproximación perturbativa UCHF.	144
VIII.4	Uso de proyecciones internas del propagador de polarización para estudiar distintas contribuciones al tensor de apantallamiento magnético.	155
<u>CAPITULO IX</u>	CONCLUSIONES	184
BIBLIOGRAFIA		190

RESUMEN

RESUMEN

En este trabajo de tesis se desarrolla el método por medio del cual se efectuó el cálculo teórico del tensor de apantallamiento magnético que define al "corrimiento químico", parámetro este que provee la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Se incluye una reseña bibliográfica sobre el tema que comprende trabajos en los que se pone en evidencia la relación que existe entre los corrimientos químicos y la estructura molecular.

Se evaluaron contribuciones locales al tensor de apantallamiento magnético mediante el empleo de proyecciones internas del propagador de polarización. Para describir la función de onda se emplearon distintos métodos semiempíricos de la Teoría de Orbitales Moleculares. Los cálculos se efectuaron en las aproximaciones perturbativas de Hartree-Fock acoplado (CHF) y Hartree-Fock no acoplado (UCHF).

Se tuvo en cuenta el problema de invariancia de medida mediante el empleo de orbitales GIAO para describir la base de orbitales atómicos.

Los resultados que se informan son lo suficientemente auspiciosos como para dejar planteadas las perspectivas futuras que aquí se sugieren y que permitirán aprovechar al máximo las capacidades del método propuesto.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) provee varios parámetros que son de sumo interés para estudiar y determinar conformaciones moleculares, como por ejemplo: tiempo de relajación, corrimiento químico (δ), constantes de acoplamiento indirecto (J's) y el tensor de acoplamiento directo (\bar{D}).

El cálculo teórico de las constantes de acoplamiento y el estudio de los mecanismos electrónicos que las determinan ha dado lugar a un considerable número de publicaciones en el Grupo de Física Molecular Teórica del Laboratorio de RMN del Departamento de Física (ver por ejemplo ref. 1-4 y otras allí citadas).

El tema de este trabajo de tesis se refiere al estudio teórico del corrimiento químico. El cálculo teórico del corrimiento químico se efectúa a partir de la evaluación de las componentes del tensor de apantallamiento magnético. Aquí se propone un método de cálculo que permite una comprensión más detallada de los mecanismos electrónicos que determinan los corrimientos químicos y que constituye una herramienta útil en la elucidación de estructuras moleculares.

Además, el método desarrollado contribuye eficientemente a la interpretación de efectos experimentales sobre los corrimientos químicos, que para algunos de los casos que se informan en el presente trabajo, fueron medidos en este Laboratorio.

La forma más natural de formular el cálculo del tensor de apantallamiento magnético nuclear es la indicada por Ramsey⁽⁵⁾ a partir de la teoría de perturbaciones hasta el segundo orden.

En el desarrollo de la energía en presencia del campo externo y uniforme \vec{B} y del momento magnético nuclear $\vec{\mu}_N$, aparece un término que es bilineal en

las componentes cartesianas del campo externo y del momento magnético nuclear. La constante de proporcionalidad es la componente cartesiana correspondiente del tensor de apantallamiento magnético.

Ramsey encontró que existen dos contribuciones, una diamagnética que requiere el conocimiento de la autofunción del estado fundamental y otra paramagnética que requiere el conocimiento de las autofunciones de todos los estados excitados.

La teoría del apantallamiento magnético nuclear se desarrolló dentro de la Teoría de Orbitales Moleculares Autoconsistente en la aproximación conocida como combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO-SCF) para distintas aproximaciones perturbativas: 1) la resolución completa de la ecuación de primer orden de Roothaan-Hartree-Fock corresponde al método de "Hartree-Fock acoplado" (CHF) desarrollado por Stevens, Pitzer y Lipscomb⁽⁶⁾; 2) distintos grados de aproximación en la resolución de la ecuación de primer orden de Roothaan-Hartree-Fock conducen a distintos métodos de cálculo no acoplados (UCHF)⁽⁷⁻⁹⁾.

Ambos tipos de aproximaciones se utilizaron en la bibliografía sobre el tema para efectuar el cálculo de la contribución paramagnética al tensor de apantallamiento.

En cuanto a la función de onda, también se puede elegir entre métodos "ab initio" y "semiempíricos". Para los primeros el cálculo es sumamente difícil, aún para moléculas pequeñas⁽¹⁰⁾, ya que involucra cálculos con bases de tamaño sumamente grande para producir resultados confiables.

Existe una dificultad importante que se tuvo en cuenta en esta tesis. Se trata de la elección del origen de medida del potencial vector que describe al campo externo. El tensor de apantallamiento es invariante y su cálculo

lo es realmente si la base que se utiliza para efectuarlo es completa, y las autofunciones son las autofunciones exactas de Hartree-Fock. Los cálculos del tensor de apantallamiento que se obtienen con bases LCAO finitas conducen a distintos resultados para distintas elecciones de medida del potencial vector, especialmente cuando la base es pequeña, y además, convergen muy lentamente cuando esas bases se extienden. Una aproximación distinta surgió a partir del método propuesto por Ditchfield⁽¹¹⁾ que evita dicha elección de origen al utilizar una base de orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO), que fueron introducidos por primera vez por London⁽¹²⁾. Con estos orbitales se obtienen resultados independientes de la medida aún en el caso de que la base atómica sea de tamaño mínimo.

Para moléculas grandes y aún de tamaño mediano los cálculos "ab initio" son sumamente largos, lo cual los hace prácticamente prohibitivos. Este tipo de dificultad se evita con la implementación de los métodos semiempíricos (INDO⁽¹³⁾, CNDO⁽¹⁴⁾, INDO/S⁽¹⁵⁾, MNDO⁽¹⁶⁾, etc.), para el cálculo no sólo de los corrimientos químicos, sino de otras propiedades moleculares, con éxito notable. Se citan como ejemplo algunos de los cálculos efectuados por este grupo de investigación con dichos métodos: Ref. 1-4; Ref. 17 y 18.

En este trabajo de tesis se efectuaron cálculos semiempíricos del tensor de apantallamiento magnético nuclear en las aproximaciones perturbativas UCHF y CHF, utilizando base mínima de valencia de orbitales atómicos GIAO.

Para efectuar los cálculos UCHF se utilizó el método propuesto por Barfield y Grant⁽¹⁹⁾, el que debió modificarse para incluir átomos de la segunda fila de la Tabla Periódica y la base de orbitales atómicos GIAO.

Para encarar los cálculos CHF se recurrió al método propuesto por Nakatsuji⁽²⁰⁾ para la evaluación de propiedades de segundo orden. Por primera

vez se lo aplicó para calcular la contribución paramagnética al tensor de apantallamiento en este trabajo de tesis.

Este Laboratorio ha volcado un esfuerzo considerable en el estudio de los distintos mecanismos electrónicos que definen el acoplamiento de spin, lo cual ha dado lugar a varias publicaciones⁽²¹⁻²⁵⁾. Se usaron proyecciones internas del propagador de polarización para estudiar contribuciones locales de las constantes de acoplamiento (método IPPP)⁽²⁴⁾, mediante el empleo de orbitales moleculares localizados^(26,27) para describir en forma correcta un determinado fragmento molecular, obteniendo resultados sumamente novedosos⁽²⁸⁾. Estos resultados promisorios llevaron a encarar un estudio similar sobre el tensor de apantallamiento magnético. Este tema también se desarrolla en esta tesis. Se incluyó en el método de cálculo del tensor de apantallamiento magnético nuclear la posibilidad de localizar orbitales moleculares para poder describir fragmentos moleculares, y se realizaron proyecciones internas del propagador de polarización para calcular contribuciones locales al tensor de apantallamiento para un conjunto de moléculas de interés para el presente estudio.

A continuación se detallan los temas incluidos en los capítulos subsiguientes: 1) En el Capítulo I se resume la bibliografía existente sobre el cálculo teórico del tensor de apantallamiento magnético, incluyendo métodos "ab initio" y "semiempíricos". La lectura de este capítulo es especialmente recomendable para aquellos interesados en iniciarse en el cálculo teórico de los corrimientos químicos.

2) En el Capítulo II se comentan varios trabajos, en su mayoría experimentales, en los que se muestran efectos no aditivos de los sustituyentes sobre los corrimientos químicos de, por ejemplo, protones, carbono y fósforo, que

figuran en la bibliografía actual.

3) En el Capítulo III se describe la Teoría de Orbitales Moleculares y el método de Hartree-Fock y además se hace una breve reseña de las aproximaciones que incluyen los distintos métodos semiempíricos.

4) En el Capítulo IV se discuten las distintas formas de obtener resultados independientes de la medida elegida para describir el potencial vector correspondiente al campo externo y uniforme \vec{B} .

5) En el Capítulo V se desarrolla el método de cálculo del tensor de apantallamiento magnético utilizado en esta tesis en la aproximación UCHF y empleando una base de orbitales atómicos GIAO.

6) En el Capítulo VI se desarrolla el método utilizado en este trabajo para obtener resultados CHF.

7) En el Capítulo VII se describe el cálculo de las contribuciones locales al tensor de apantallamiento magnético.

8) En el Capítulo VIII se muestran tablas y gráficos en los que se resumen los resultados obtenidos con los métodos de cálculo del tensor de apantallamiento magnético descriptos en este trabajo de tesis.

9) Por último, en el Capítulo IX, se comentan las conclusiones del presente trabajo y las perspectivas futuras que el mismo deja planteadas.

CAPITULO I
SINTESIS BIBLIOGRAFICA DE CALCULOS TEORICOS
DE CORRIMIENTOS QUIMICOS

I. SINTESIS BIBLIOGRAFICA DE CALCULOS TEORICOS DE CORRIMIENTOS QUIMICOS

I.1. Definición de corrimiento químico

El corrimiento químico es un parámetro experimental que provee la espectroscopía de RMN. Cuando una molécula está en presencia de un campo magnético externo y uniforme \bar{B} , el campo magnético local en la posición de uno de los núcleos es:

$$\bar{B}_{loc} = \bar{B} - \bar{B}' \quad (1.1)$$

Si el campo externo \bar{B} no es demasiado intenso, \bar{B}' es proporcional a \bar{B} :

$$\bar{B}' = \sigma \bar{B} \quad (1.2)$$

En la ec.(2) σ es el tensor de apantallamiento magnético nuclear. Lo que se informa en la bibliografía como constante de apantallamiento magnético nuclear es la traza, σ , de este tensor, cuando se lo mide en fase isotropa:

$$\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (1.3)$$

Desde el punto de vista químico lo que interesa es conocer la diferencia entre la constante de apantallamiento magnético nuclear (σ) para un determinado núcleo en una determinada molécula, y la correspondiente a algún otro compuesto elegido como referencia (σ_{ref}). La elección del compuesto de referencia depende del núcleo en cuestión y del compuesto en el que resulta de interés el conocimiento de σ . A la diferencia entre las constantes de apantallamiento se la define como "corrimiento químico" (δ):

$$\delta = \sigma - \sigma_{ref} \quad (1.4)$$

El corrimiento químico se mide experimentalmente a partir de la determinación de las frecuencias de resonancia de los distintos núcleos en un espectrómetro de RMN. Los espectrómetros más antiguos tienen "barrido de campo" (la frecuencia se mantiene fija y se varía el campo pasando por la posición de resonancia) y los modernos, que son los más usados actualmente, trabajan con "barrido de frecuencia" (el campo se mantiene fijo y es la frecuencia la que varía a través de la resonancia). Para barrido de campo el corrimiento químico es:

$$\delta_B = \frac{B - B_{ref}}{B_{ref}} \quad (1.5)$$

y la condición de resonancia es:

$$\nu = \frac{\gamma B(1 - \sigma)}{2\pi} \quad (1.6)$$

donde γ es el factor giromagnético.

Por lo tanto:

$$\delta_B = \frac{\sigma - \sigma_{ref}}{1 - \sigma} \quad (1.7)$$

si se supone que el núcleo de interés y el de referencia son de la misma especie isotópica.

Para el caso de "barrido de frecuencia" el corrimiento químico es:

$$\delta_\nu = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (1.8)$$

y de la condición de resonancia, expresada por la ec.(1.6), se obtiene:

$$\delta_\nu = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma} \quad (1.9)$$

Las ecs.(1.7) y (1.9) difieren sólo en el signo. La ec.(1.7) expresa que un núcleo más apantallado resuena a mayor campo y tiene mayor corrimiento químico. La ec.(1.9) expresa que un núcleo más apantallado resuena a menor frecuencia y tiene menor corrimiento químico.

1.2 Cálculo teórico de σ

Ramsey⁽⁵⁾ halló las expresiones a partir de las cuales se puede efectuar el cálculo de σ utilizando la teoría de perturbaciones hasta segundo orden, en la cual la energía perturbada de segundo orden se expresa en la forma:

$$E^{(2)}(\bar{B}, \bar{\mu}_N) = \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} B_{\alpha} \mu_{N\beta} \quad (1.10)$$

En la ec.(1.10) se ha considerado en forma explícita el término en el desarrollo de la energía en presencia del campo externo y uniforme \bar{B} y del momento magnético $\bar{\mu}_N$ del núcleo N, que es bilineal en \bar{B} y $\bar{\mu}_N$. (α y β son las componentes cartesianas x, y, z).

Por lo tanto las componentes del tensor de apantallamiento son:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 E^{(2)}(\bar{B}, \bar{\mu}_N)}{\partial B_{\alpha} \partial \mu_{N\beta}} \right|_{\bar{\mu}_N = \bar{B} = 0} \quad (1.11)$$

Para el cálculo de $E^{(2)}$ hay que tener en cuenta que el hamiltoniano en presencia del campo y el momento magnético es:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_k^{elec} \left[\frac{\hbar}{i} \bar{v}_k - \frac{e}{c} \bar{A}_k(\vec{r}) \right]^2 + v(r) \quad (1.12)$$

donde:

$$\vec{A}_k(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \times (\vec{r}_k - \vec{r}_o) + \frac{\vec{\mu}_N \times \vec{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \quad (1.13)$$

En la ec.(1.13) \vec{r}_k es el vector posición del electrón k; \vec{r}_{kN} es el vector distancia desde el electrón k al núcleo N del cual se va a calcular el apantallamiento; \vec{r}_o es el vector posición del origen del potencial vector. Por simplicidad se ha considerado un solo momento magnético.

Utilizando la ec.(1.11) Ramsey halló las contribuciones diamagnética $\sigma_{\alpha\beta}^d$ y paramagnética $\sigma_{\alpha\beta}^p$ a la componente $\alpha\beta$ del tensor de apantallamiento:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^d + \sigma_{\alpha\beta}^p \quad (1.14)$$

y

$$\sigma_{\alpha\beta}^d = \frac{e^2 \hbar^2}{2mc^2} \langle 0 | \sum_k r_{kN}^{-3} (\vec{r}_{kN} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_o) \delta_{\alpha\beta} - r_{kN\alpha} (r_k - r_o)_\beta) | 0 \rangle \quad (1.15)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^p = - \frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_{n \neq 0} [\langle 0 | \sum_k r_{kN}^{-3} L_{k\alpha} | n \rangle \langle n |$$

$$\sum_k L_{k\beta} (\vec{r}_o) | 0 \rangle + \langle 0 | \sum_k L_{k\beta} (\vec{r}_o) | n \rangle \langle n |$$

$$\sum_k r_{kN}^{-3} L_{k\alpha} | 0 \rangle] (E_n - E_o)^{-1} \quad (1.16)$$

donde

$$\vec{l}_k = \vec{r}_{kN} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

$$\vec{L}_k(\vec{r}_0) = (\vec{r}_k - \vec{r}_0) \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

$|0\rangle$ es el estado fundamental de energía E_0 y $|n\rangle$ es el estado excitado de energía E_n .

Las expresiones (1.15) y (1.16) requieren el conocimiento del estado fundamental y de las autofunciones de todos los estados excitados (incluyendo el continuo).

Para evitar el conocimiento de todos los estados excitados se ha recurrido frecuentemente a la aproximación de clausura para simplificar el cálculo de la contribución paramagnética (ec.1.16). En esta aproximación dicha contribución es:

$$\sigma_{\alpha\beta}^P = - \frac{e^2}{m^2 c^2} \Delta E^{-1} \langle 0 | \sum_k r_k^{-3} L_{k_N} L_{k_\alpha} \sum_k L_{k_\beta}(\vec{r}_0) | 0 \rangle \quad (1.17)$$

En la ec.(1.17), ΔE es la energía de excitación promedio que se elige para cada molécula en particular. Si bien la ec.(1.17) presenta la ventaja de que sólo requiere para su evaluación el conocimiento de la función de onda del estado fundamental, la dificultad reside en que por lo general no existe el valor apropiado de ΔE ⁽²⁹⁻³¹⁾ para efectuar el cálculo.

En las ecs.(1.16) y (1.17) está implícito el problema de que los resultados dependen de la medida (\vec{r}_0) elegida para describir el potencial vector.

Se desarrolló el cálculo teórico del tensor de apantallamiento magnético nuclear en el marco de la Teoría de Orbitales Moleculares autoconsistente en la aproximación combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO-SCF). Se describe brevemente esta teoría en el Capítulo III y aquí se presenta una breve nómina de trabajos sobre el cálculo teórico del tensor de apantallamiento magnético con

métodos "ab initio" y "semiempíricos" en distintos niveles de aproximación.

1.3. Cálculos "ab initio" de corrimientos químicos

La determinación de constantes de apantallamiento por medio de métodos "ab initio" es sumamente dificultosa, aún para moléculas pequeñas⁽¹⁰⁾. La mayor dificultad radica en la elección de la medida para describir el potencial vector que define al campo magnético externo.

El método más riguroso es el desarrollado por Stevens, Pitzer y Liscomb⁽⁶⁾ que corresponde a la aproximación perturbativa de Hartree-Fock acoplado (CHF) y que es similar al propuesto por Pople⁽³²⁾. Ambos métodos se aplicaron extensamente⁽¹⁰⁾ y los resultados muestran la dificultad en la elección de la medida y del tamaño de la base para describir la función de onda.

Para evitar el problema de medida del potencial vector Ditchfield⁽³⁴⁾ propuso un método "ab initio" que utiliza una base de orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO) para efectuar el cálculo autonconsistente (SCF), y obtuvo resultados bastante buenos para corrimientos químicos de ^{13}C y protones⁽¹¹⁾ (t y 33). Ditchfield⁽³⁵⁾ utilizó también este método para calcular corrimientos químicos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{17}O y ^{15}N empleando bases de distintos tamaños para describir los orbitales atómicos no perturbados que aparecen en los GIAO, y obtuvo los mejores resultados con la base 4-31 G que es una base extendida.

El cálculo de propiedades de segundo orden en CHF es sumamente costoso debido a la cantidad de integrales que es necesario evaluar. Esta dificultad se reduce muchísimo si se desprecian algunos términos cuando se resuelven las ecuaciones de Hartree-Fock acopladas (ver Ref.36) para describir la perturbación. Esta simplificación reduce la calidad del cálculo.

Cálculos teóricos de corrimientos químicos de ^1H y ^{19}F en Hartree-Fock⁽³⁷⁻³⁸⁾ muestran la importancia que tiene una buena elección del conjunto de funciones que forma la base y del origen del potencial vector. La misma conclusión se obtiene de una tabla en la que Raynes⁽³⁹⁾ recopila los apantallamientos protónicos en la molécula de agua calculados por distintos autores para distintas elecciones del origen de medida y del número de funciones que incluye la base. Contiene también un cálculo GIAO.

Lazzeretti y Zanasi⁽⁴⁰⁾ también aplicaron la teoría CHF para calcular propiedades de segundo orden en las moléculas de HCl , H_2S , PH_3 y SiH_4 . Los resultados muestran que la contribución paramagnética depende de la base elegida, así como también del origen de medida del potencial vector. Además, esos autores puntualizaron que los valores calculados mejoran con la optimización de la base.

En varios cálculos⁽⁴¹⁻⁴³⁾ en que se usa la teoría de CHF para moléculas poliatómicas, se muestra que los resultados dependen de la medida cuando se usan bases reducidas y especialmente si es mínima. Los resultados no mejoran mucho con bases apenas extendidas⁽⁴⁴⁾.

En las referencias bibliográficas (45) y (46) se informan resultados bastante precisos para la constante de apantallamiento de ^1H y ^{31}P en la fosfina, utilizando la teoría de Ramsey⁽⁵⁾ con una base de 83 funciones⁽⁴⁵⁾ y 78 funciones⁽⁴⁶⁾, respectivamente, para describir los orbitales atómicos. Es necesario notar que esos resultados dependen de la medida y además, el mejor origen de ésta no es el mismo para los cálculos de las constantes de apantallamiento de ^1H y de ^{31}P .

Levy y Ridard⁽⁴⁷⁾ mejoraron el método de cálculo utilizado por Keil⁽⁴⁵⁾ y Holler⁽⁴⁶⁾ y obtuvieron resultados más precisos para la misma molécula. El

método mejorado⁽⁴⁷⁾ consiste en expresar el tensor de apantallamiento definido en la teoría de Ramsey como suma de contribuciones de distintos pares de orbitales, ya sean atómicos o moleculares. Agregaron distintos términos a las expresiones del tensor de apantallamiento que tienen en cuenta la elección de un origen de medida individual para cada par de orbitales. Si bien los resultados mejoraron mucho para el ^{31}P , no sucedió lo mismo para el ^1H . Ese método es aplicable tanto a las teorías exactas como a las aproximadas de la teoría de Ramsey. F. Ribas Prado y colaboradores⁽⁴⁸⁾ calcularon las constantes de apantallamiento en la formamida y en la N-metilformamida con un método "ab initio" que utiliza la teoría de perturbaciones autoconsistente (SCF) y una base de funciones gaussianas para describir las funciones de onda SCF no perturbadas. El método de cálculo de las constantes de apantallamiento corresponde al de orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO) desarrollado por Ditchfield⁽³⁵⁾. Ribas Prado y sus colaboradores utilizaron las diferencias entre los corrimientos químicos experimentales y los calculados en la formamida, la formamida hidratada y la N-metilformamida para discutir la presencia y la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno intermoleculares.

Ducasse y colaboradores⁽⁴⁹⁾ propusieron un método de cálculo de constantes de apantallamiento utilizando el formalismo de Hückel extendido y una base de orbitales atómicos GIAO. El método de Ducasse tiene en cuenta todos los términos en el desarrollo del hamiltoniano y propone varias aproximaciones. Si bien el formalismo es de menor validez que el correspondiente a los métodos CHF^(51,86) presenta la ventaja de ser aplicable a moléculas poliatómicas como las aromáticas. Los autores obtuvieron resultados cualitativamente satisfactorios en la aplicación de su método, para determinar los corrimientos químicos en hidrocarburos.

1.4. Cálculos "semiempíricos" de corrimientos químicos

Para moléculas grandes y aún para las de tamaño mediano, los cálculos "ab initio" son sumamente largos y costosos, y es por estas razones que muchos autores prefirieron aplicar los métodos semiempíricos para calcular distintas propiedades moleculares. En esta sección se citan cálculos semiempíricos de corrimientos químicos.

Sadlej⁽⁵²⁾ por ejemplo, obtuvo muy buenos resultados para la contribución diamagnética a la constante de apantallamiento en varias moléculas diatómicas utilizando la aproximación CNDO⁽¹⁴⁾.

Brownlee y Taft⁽⁵³⁾ calcularon en forma detallada los efectos de sustituyente en moléculas conjugadas en las que uno de los átomos presentes es el ¹⁹F, utilizando la función de onda que provee el método CNDO/2⁽⁵⁴⁾.

Davies⁽⁵⁵⁾ por su parte, empleó la teoría de perturbaciones autoconsistente junto con la aproximación CNDO/2 para calcular constantes de apantallamiento en N₂, BF, CO y F₂.

Herring y colaboradores^(7,56) aplicaron el método INDO⁽¹³⁾ para calcular corrimientos químicos de ¹⁵N y ¹⁹F en moléculas pequeñas.

Ellis y colaboradores⁽⁵⁷⁾ desarrollaron la teoría SCF de orbitales moleculares utilizando perturbaciones finitas para calcular los corrimientos químicos de ¹³C en un conjunto de hidrocarburos. Emplearon una base atómica de orbitales GIAO y el método semiempírico INDO⁽¹³⁾ para describir la función de onda y vieron que, modificando los parámetros originales que provee el INDO para ¹³C y ¹H los cálculos muestran buena coincidencia con los datos experimentales.

Strong, Ikenberry y Grant⁽⁵⁸⁾ utilizaron las parametrizaciones INDO⁽¹³⁾ y MINDO⁽⁵⁹⁾ para calcular corrimientos químicos de ¹³C en base a la formulación

de Ramsey. El MINDO resultó, para estos autores, más efectivo que el INDO para describir los corrimientos químicos de ^{13}C . Los resultados de Strong, Ikenberry y Grant⁽⁵⁸⁾ fueron reconsiderados en forma crítica por Barfield⁽⁵⁰⁾.

También se utilizó el modelo del dipolo atómico de Flygare^(60,61) para calcular la contribución diamagnética al apantallamiento magnético nuclear^(52,62,63). La validez de este modelo ha sido criticada duramente⁽⁶⁴⁾ porque las variaciones entre los corrimientos químicos calculados y los medidos para una serie de iones simples muestran tendencias opuestas.

La aproximación de energía de excitación promedio tampoco ha sido exitosa para el cálculo de corrimientos químicos con métodos semiempíricos^(64,65), ya que, nuevamente, la mayor dificultad estriba en la elección del mejor ΔE . Por eso, tan sólo, se ha logrado reproducir ciertas tendencias generales.

Kondo y colaboradores⁽⁶⁶⁾ han desarrollado un método FPT/INDO para calcular corrimientos químicos. Calcularon las contribuciones al apantallamiento magnético del núcleo de interés provenientes de los orbitales atómicos centrados en dicho núcleo y las debidas a los orbitales atómicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ del átomo de carbono vecino para distintos valores de la distancia interatómica entre dichos átomos. Así efectuaron el cálculo de los corrimientos protónicos en metano, etano, propano, isobutano, etileno, propileno y acetileno. Los valores calculados reproducen las tendencias experimentales en la serie estudiada, pero los valores individuales de las constantes de apantallamiento son pobres. Es importante destacar la conclusión a la que arribaron los autores: es fundamental tener en cuenta la contribución de átomos vecinos al protón de interés en el cálculo de apantallamiento, en lugar de considerar sólo las contribuciones monocéntricas.

Seidman y Maciel⁽⁶⁷⁾ utilizaron una teoría FPT/INDO modificada para estudiar el efecto Y en el apantallamiento de ^{13}C por proximidad espacial y efectos conformacionales entre grupos metilos para distintas conformaciones de n-butanos y but-2-enos. El efecto Y fue interpretado por Grant y Cheney⁽⁶⁸⁾ como debido a la existencia de mecanismos estéricos.

Webb y colaboradores⁽⁶⁹⁾ calcularon corrimientos químicos de nitrógeno en N-heterociclos usando la parametrización CNDO/S⁽⁷⁰⁾. Este método semiempírico provee energías de excitación mejores que las correspondientes al INDO o CNDO/2, y por lo tanto los resultados que se obtienen para el término paramagnético son de mejor calidad.

El método semiempírico utilizado por Ellis y colaboradores⁽⁵⁷⁾ fue reformulado por Garber, Ellis y colaboradores⁽⁷¹⁾ utilizando un nuevo conjunto de parámetros empíricos que obtuvieron en un ajuste de corrimientos químicos experimentales de ^{13}C para una serie de compuestos.

Aminova y colaboradores⁽⁷²⁾ efectuaron cálculos de las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento. Utilizaron una base de orbitales atómicos GIAO que desarrollaron en gaussianas. La función de onda atómica se parametriza variacionalmente en presencia del campo. El desarrollo de los orbitales atómicos en gaussianas se introduce en el momento en el que la autofunción final del estado fundamental se obtiene por el método LCAO de la Teoría de Orbitales Moleculares, y la función de onda no perturbada es la que se obtiene con los métodos de Hückel extendido e INDO. Los resultados obtenidos son medianamente aceptables para corrimientos químicos de ^1H y muy pobres para ^{13}C en los compuestos estudiados (metano, etano, aminoetano, metanol y fluorometano). Aminova⁽⁷³⁾ realizó también un estudio similar para corrimientos químicos de ^1H , y ^3Li en L_iH , HF , L_iF y BH , utilizando como función de onda

no perturbada la solución aproximada de Hartree-Fock obtenida por Ransil⁽⁷⁴⁾.

Collier y Webb⁽⁷⁵⁾ utilizaron los métodos semiempíricos INDO/S⁽¹⁵⁾ y CNDO/S⁽⁷⁰⁾ para calcular corrimientos químicos de ^{13}C en una serie de ketoninas y carbodiimidas. Reprodujeron las tendencias experimentales en forma correcta y enfatizaron la necesidad de tener en cuenta todas las contribuciones al término paramagnético.

Jallali-Heravi y Webb⁽⁷⁶⁾ analizaron las capacidades del método semiempírico MINDO/3⁽⁷⁷⁾ para calcular el apantallamiento magnético del carbono y el nitrógeno en la aproximación de Hartree-Fock no acoplado (UCHF). Concluyeron que el MINDO/3 no produce buenos resultados en el cálculo de corrimientos químicos de estos núcleos porque no representa en forma correcta los estados excitados. Comprobaron que al reemplazar, en el cálculo de la contribución paramagnética, las energías orbitales por las que provee el INDO/S los resultados mejoran notablemente. También efectuaron un estudio similar⁽⁷⁸⁾ para corrimientos químicos de ^{19}F y ^{11}B en una variedad de compuestos.

Dobosh, Ellis y Chou⁽⁷⁹⁾ incluyeron integrales de tres centros para calcular corrimientos químicos protónicos utilizando el método semiempírico INDO⁽¹³⁾ y una base de orbitales atómicos GIAO.

Böhm y colaboradores⁽⁸⁰⁾ realizaron un interesante trabajo teórico-experimental. Midieron el corrimiento químico de ^{13}C en acetona sólida en base a modernas técnicas experimentales⁽⁸¹⁻⁸⁵⁾. Efectuaron cálculos teóricos de dichos corrimientos en las aproximaciones: 1) CHF^(6,46,86) y cálculo "ab initio" y 2) la fórmula de Ramsey⁽⁵⁾ y Pople⁽⁸⁷⁾ para cálculos semiempíricos CNDO/2⁽⁵⁴⁾, CNDO/SW⁽⁸⁸⁾, CNDO/S⁽⁷⁰⁾ y PCILO⁽⁸⁹⁾. De la comparación de los resultados teóricos y experimentales los autores concluyeron que sólo los métodos semiempíricos CNDO/SW y CNDO/S dan una descripción semicuantitativa de los resultados

experimentales.

En un trabajo reciente, Riera y Mariné⁽⁹⁰⁾ desarrollaron un formalismo para calcular corrimientos químicos de átomos de la segunda fila de la tabla periódica. Utilizaron las funciones de onda de Karplus y Das⁽⁹¹⁾, la aproximación ZDO⁽⁹²⁾ y el método semiempírico CNDO⁽¹⁴⁾. Obtuvieron resultados exitosos para describir el corrimiento químico de ^{13}C en alcanos de cadenas de hasta siete carbonos. El método es confiable en aquellos casos en que es posible despreciar las contribuciones al apantallamiento magnético de átomos a distancia β o mayor del átomo en consideración.

CAPITULO II

EFFECTOS CONFORMACIONALES QUE DETERMINAN LOS
CORRIMIENTOS QUIMICOS

11. EFECTOS CONFORMACIONALES QUE DETERMINAN LOS CORRIMIENTOS QUÍMICOS

Aquí se citan algunos ejemplos de efectos sustituyente (SCS) sobre los corrimientos químicos que no son aditivos, y que se pueden explicar si se asume, en algunos de los casos, que los mismos se transmiten a través del espacio.

Duddeck y Feuerhelm⁽⁹³⁾ estudiaron efectos de sustituyente en 4-X adamantanonas de estructuras como la que se muestra en la Figura 1 (para cada sustituyente Y estudiaron los SCS para distintos sustituyentes X). Propusieron modelos para distintos tipos de interacciones intramoleculares entre sustituyentes que están basadas en una gran cantidad de evidencias experimentales.

Calcularon las diferencias ($\Delta\delta$) entre los corrimientos químicos experimentales de los carbonos del anillo y los calculados a partir de la adición de efectos de los sustituyentes X e Y. Cuando estas diferencias no son nulas se está en presencia de efectos no aditivos. Vieron, por ejemplo, que cuando el sustituyente X está en posición ecuatorial las diferencias $\Delta\delta$ correspondientes a los carbonos del anillo unidos directamente a los sustituyentes (carbonos C-2 y C-4 en la Figura 1), y al carbono C-9 que se encuentra en posición β con respecto a aquellos indican que dichos carbonos están más apantallados que lo que se espera por aditividad. Si el sustituyente es: -Cl; -F; -Br ó -NCCH₃)₂ hay una interacción mutua entre éste y el grupo -Y=O, que afecta en forma similar a los carbonos del anillo C-2 y C-4 unidos a los sustituyentes Y y X, respectivamente. Los valores $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc.}}^{\text{adit.}}$ varían entre -2.0 y -8.0 ppm. En cambio cuando el sustituyente X es: -CH₃, -CH₂OH ó -COOCH₃ los valores de $\Delta\delta$ son pequeños para el carbono C-4 unido al susti-

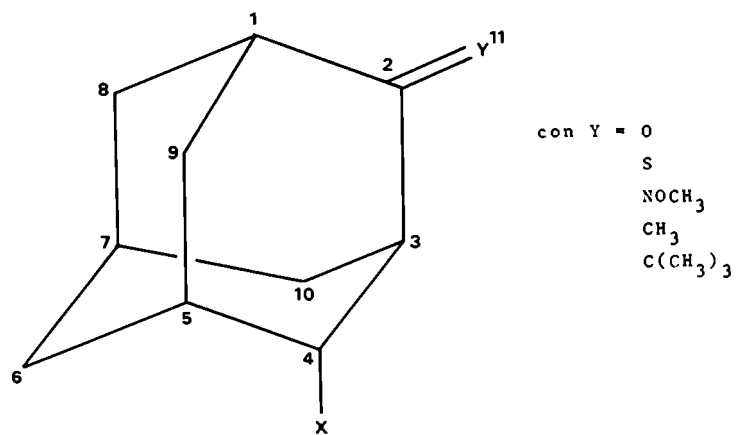


Figura 1 : Esquema de la 4-X-adamantanona.

tuyente X y en cambio son importantes para el carbono C-2 unido al grupo $-Y=O$, y además se incrementan con el aumento de anisotropía del grupo X. Para este último efecto los autores interpretaron que la interacción entre el sustituyente X y el grupo $C=O$ se transmite a través del espacio. Además, observaron que cuando el sustituyente X es axial los efectos no aditivos son de signo contrario a los comentados más arriba. Este último efecto lo interpretaron de la siguiente forma: existe polarización mutua de uniones a través del espacio.

También encontraron efectos no aditivos en moléculas conformacionalmente móviles. Concluyeron que es posible determinar la configuración relativa de los sustituyentes, ya que los valores de $\Delta\delta$ pueden diferir considerablemente en signo y magnitud para distintas conformaciones.

Otro trabajo interesante que pone en evidencia efectos que se transmiten a través del espacio es el debido a Rouillard y colaboradores⁽⁹⁴⁾, en el que se estudian los corrimientos químicos de los protones del anillo inducidos por isomerización en los Z- y E-5-5 dimetil-2-ciclohexadienos (Fig. 2).

Esos autores⁽⁹⁴⁾ observaron apantallamiento de los protones 5 y 6 y desapantallamiento del protón 2 (y del 3 para $X = -H$ ó $-CH_3$) en la estructura Z, y el efecto contrario en la E. Estas diferencias son más notables para los protones 2 y 6 que para los 3 y 5, y por otro lado, el efecto al pasar del isómero Z al E es prácticamente despreciable para el protón 4. Vieron también que el corrimiento químico del protón 2 es prácticamente independiente de la naturaleza del sustituyente X y es función sólo de la conformación Z ó E. Arribaron a la conclusión de que ambas configuraciones pueden ser identificadas satisfactoriamente si se toma en cuenta la variación del corrimiento químico de los protones 2, 3, 5 ó 6 debido al efecto que produce el grupo ciano sobre estos

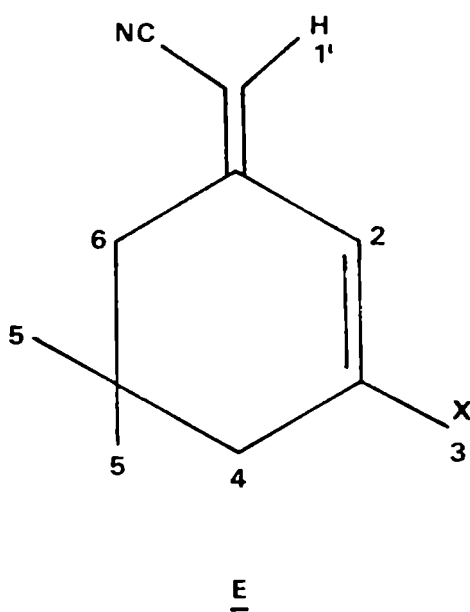
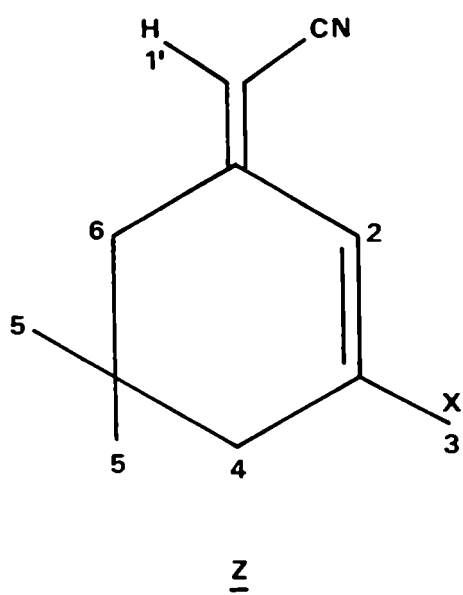
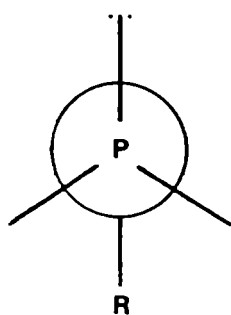
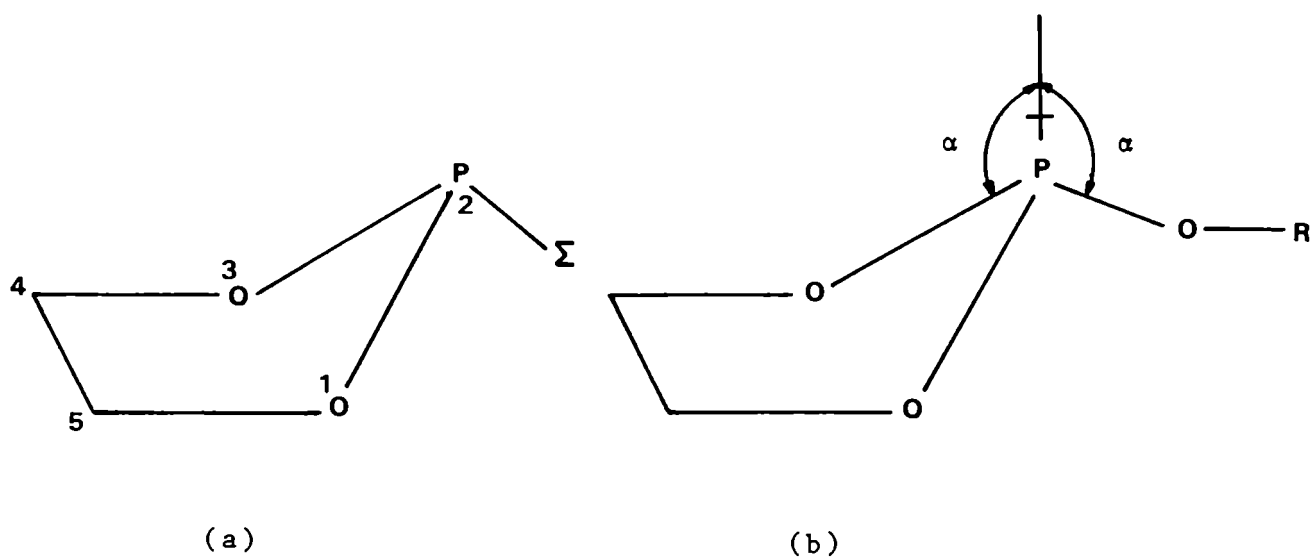


Figura 2 : Esquema de las conformaciones Z- y E-5-5-dimetil-2-ciclohexadienos.

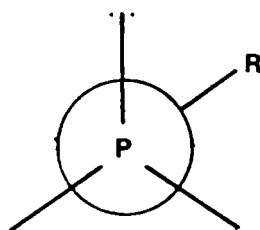
protones y que se transmite a través del espacio.

Bessere y Coffi-Nketsia⁽⁹⁵⁾ efectuaron un estudio conformacional de 2- Σ -1-2-dioxafosforanos que responden a las estructuras esquematizadas en la Figura 3. Estos autores⁽⁹⁵⁾ estudiaron los corrimientos químicos experimentales de ^{31}P en 2- Σ -1-3-2 dioxafosforanos tetrametilados en posiciones 4 y 5 para distintos sustituyentes Σ ($\Sigma = -\text{Cl}$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$; $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), y observaron que en ausencia de metilos en las posiciones 4 y 5, los corrimientos del fósforo son apenas sensibles a la naturaleza del grupo $\Sigma = -\text{OR}$ (las variaciones en los corrimientos químicos del fósforo no superan las 3 ppm para distintos Σ). En cambio, la introducción de grupos metilo en el anillo provoca interacciones que modifican la conformación del anillo y los ángulos (α) que se indican en la Figura 3. Observaron que los corrimientos químicos del fósforo crecen (se desplazan a mayor campo) al pasar del compuesto no metilado al tetrametilado. Esto se debe a que para el caso no metilado se produce un efecto γ entre el sustituyente Σ y los protones cis que fue explicado por Painter y colaboradores⁽⁹⁶⁾ y que se resume más abajo. Para los compuestos metilados, en cambio, aumenta la proporción del conformero sin (ver Fig.3), y desaparece la interacción γ . Con el aumento del conformero sin crece el apantallamiento del ^{31}P debido a la disminución del efecto γ de Painter⁽⁹⁶⁾ que se reseña a continuación.

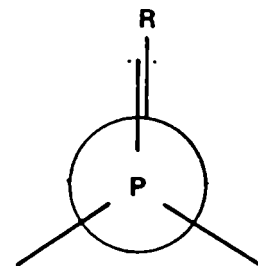
Painter y colaboradores⁽⁹⁶⁾ estudiaron los corrimientos químicos medidos de ^{31}P en 2-metoxi-1,3,2-dioxafosforinas (Fig. 4) y observaron que la señal del fósforo se desplaza de 3 a 4 ppm hacia mayor campo al pasar de la conformación que se muestra en la Fig. 4a a la de la Fig. 4b (metoxilo ecuatorial a metoxilo axial). Interpretaron que este apantallamiento del fósforo se debe a la existencia de un efecto γ originado en la interacción entre el metoxilo



(c) anti



(d) gauche



(e) sin

Figura 3 : a) 1-3-2- Σ dioxafosforano; b) idem a) con $\Sigma=OR$; c), d) y e) posibles conformaciones del grupo OR respecto del par no ligante del fósforo.

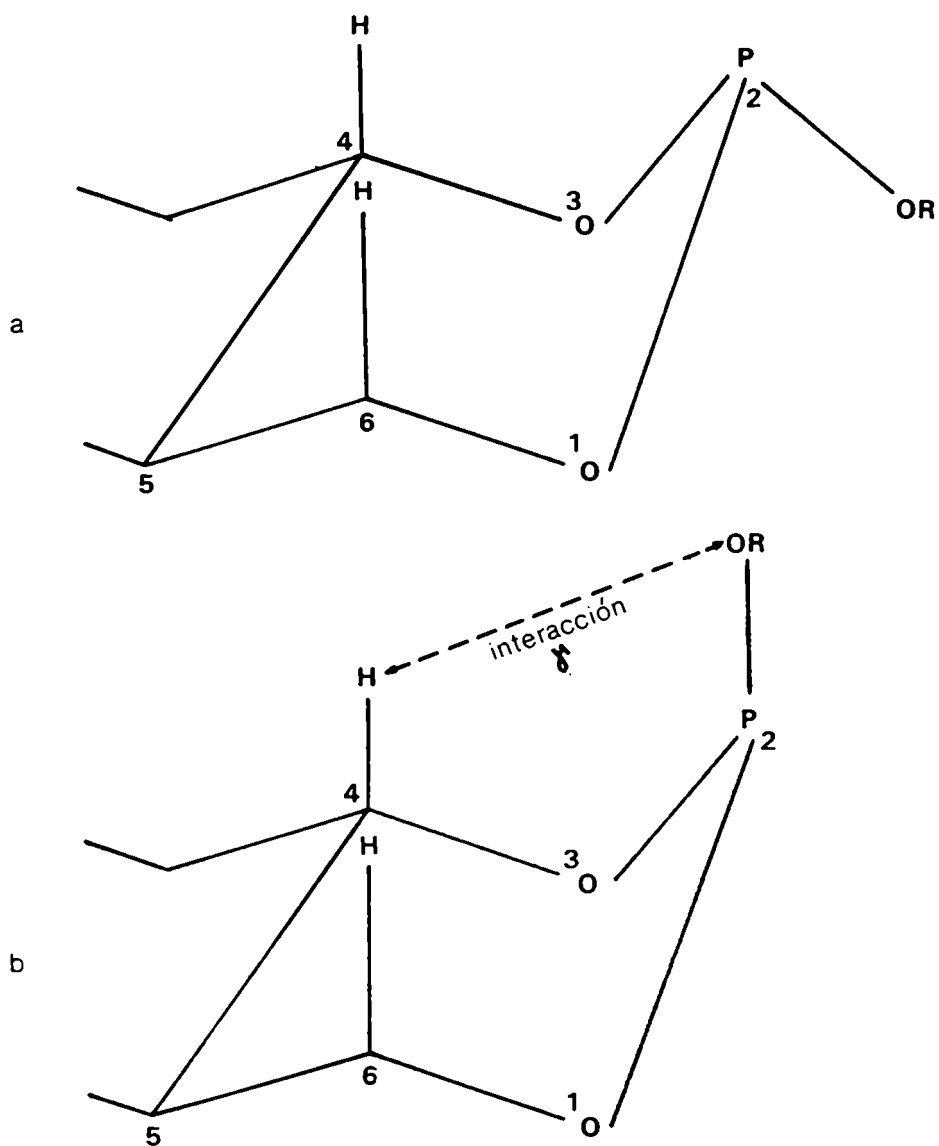


Figura 4 : Esquema de la 2-metoxi-1,3,2-dioxafosforina con:
a) metoxi en posición ecuatorial y b) metoxi en posición axial.

(axial) y los protones en posición cis en C-4 y C-6.

Bentrude y Tan^(97,98) y Llinas y colaboradores⁽⁹⁹⁾ observaron una interacción del tipo δ entre el sustituyente Σ y grupos metilo en posiciones 4 y/ó 5 en una serie de 2- Σ -1-3-2-dioxafosforanos (ver Fig. 3). El mismo se manifiesta como un desplazamiento a menor campo de la señal del fósforo en los compuestos metilados con respecto a los no metilados. Este efecto es aún más evidente cuando los metilos están en posición cis con respecto al sustituyente Σ .

Otro trabajo de análisis conformacional es el Smith y colaboradores⁽¹⁰⁰⁾ quienes estudiaron los corrimientos químicos de los protones adyacentes a distintos sustituyentes X en 2-X benzaldehídos, 2-X acetofenonas y 1-4 naftalenos disustituídos. Determinaron la conformación preferencial del grupo aldehído en: i) 2-X-benzaldehídos cuando X es un halógeno y cuando X es alguno de los grupos -OH; -NH₂; -OCH₃; -CH₃; y en ii) 1-adlehído-4 metoxinaftaleno. Para las acetofenonas observaron que el grupo acetilo es más sensible a los efectos estéricos que el formilo.

Dhami y Stothers⁽¹⁰¹⁾ detectaron un efecto que se transmite a través del espacio en ortonitroanisoles (Fig. 5): el corrimiento químico del carbono del anillo en posición orto respecto del grupo metoxilo no cumple la regla de aditividad de efectos de sustituyente. Los valores medidos aparecen a mayor campo que los calculados en un rango de 1.7 a 4.6 ppm para distintos X. En la Fig. 5 se muestra la conformación preferencial del metoxilo en este tipo de compuestos. El carbono 6 está más aplanatado que el 2 debido al efecto estérico del grupo metoxilo que se transmite a través del espacio sobre el carbono en posición orto respecto de él.

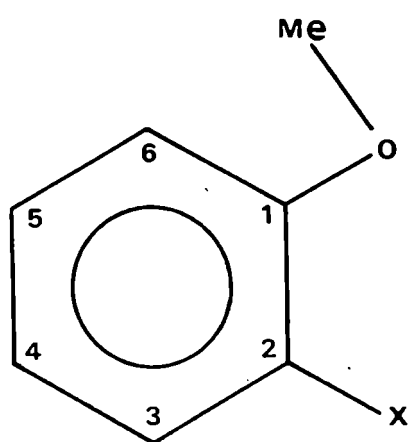


Figura 5 : Conformación preferencial del grupo metoxilo en anisoles sustituidos en posición orto.

Seidman y Maciel⁽⁶⁷⁾ efectuaron un estudio de efectos conformacionales en los corrimientos químicos de ^{13}C en n-butano y 2-buteno. Utilizaron el método INDO de perturbaciones finitas de Ellis, Maciel y Mc Iver⁽⁵⁷⁾ para calcular los corrimientos químicos de ^{13}C para distintas conformaciones de los compuestos citados (en la Fig. 6 se esquematizan las conformaciones cis y trans para n-butano). Seidman y Maciel observaron que se produce un "efecto γ " al pasar de la conformación cis a la trans: en la configuración cis los protones de los metilos terminales se acercan lo suficiente como para que las repulsiones electrónicas entre los sistemas C-H terminales causen un significativo aumento de la densidad electrónica en los carbonos C_1 y C_γ , y por lo tanto, el apantallamiento del átomo de carbono C_1 es mayor en la conformación cis que en la trans. Además de calcular los apantallamientos de los carbonos en las conformaciones cis y trans que se muestran en la Fig. 6, lo hicieron para una variedad de conformaciones cis que se muestra en la Fig. 7. Calcularon los corrimientos químicos de carbono para las conformaciones A, B y C (Fig. 7), para distintos valores del ángulo diedro $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_2'\text{C}_1$, del ángulo $\text{C}_1\text{C}_2'\text{C}_2$ y de la distancia interatómica $\text{C}_2' - \text{C}_2$. Llegaron a la conclusión de que existe un efecto estérico que se transmite a través del espacio, corroborando una explicación anterior⁽¹⁰²⁾ del efecto γ , e interpretaron que éste no es el único mecanismo de transmisión del efecto observado, sugiriendo una investigación más profunda del mismo.

Quin y colaboradores⁽¹⁰³⁾ estudiaron el espectro de ^{31}P en 2-X-norboranos (Fig. 8) cuando X es alguno de los sustituyentes fosforados: $-\text{PCl}_2$; $-\text{PClBr}$; $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{P}(\text{OCCH}_3)_2$; o sea de notación $-\text{PR}_2$. Estos autores observaron que para los sustituyentes no polares (ej: $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{PH}_2$) la señal del fósforo se corre hacia mayor campo para la conformación "endo" que para la "exo"

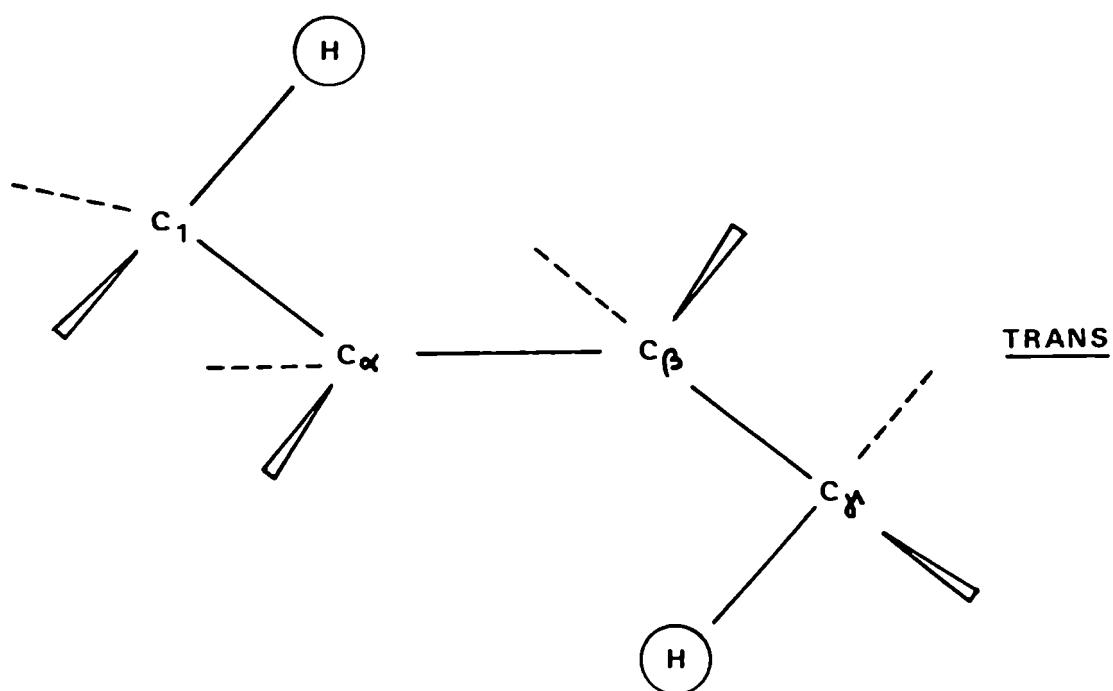
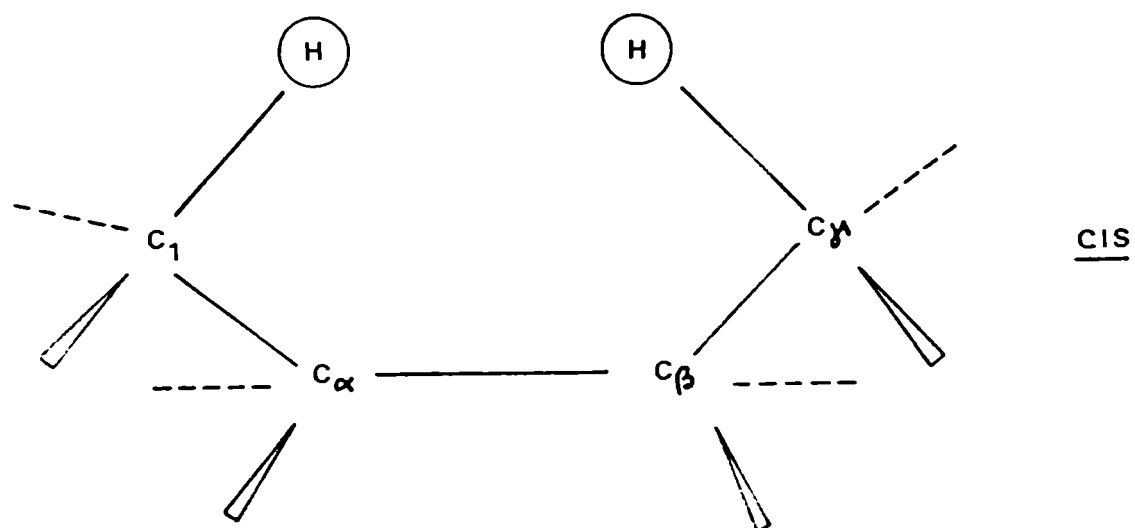
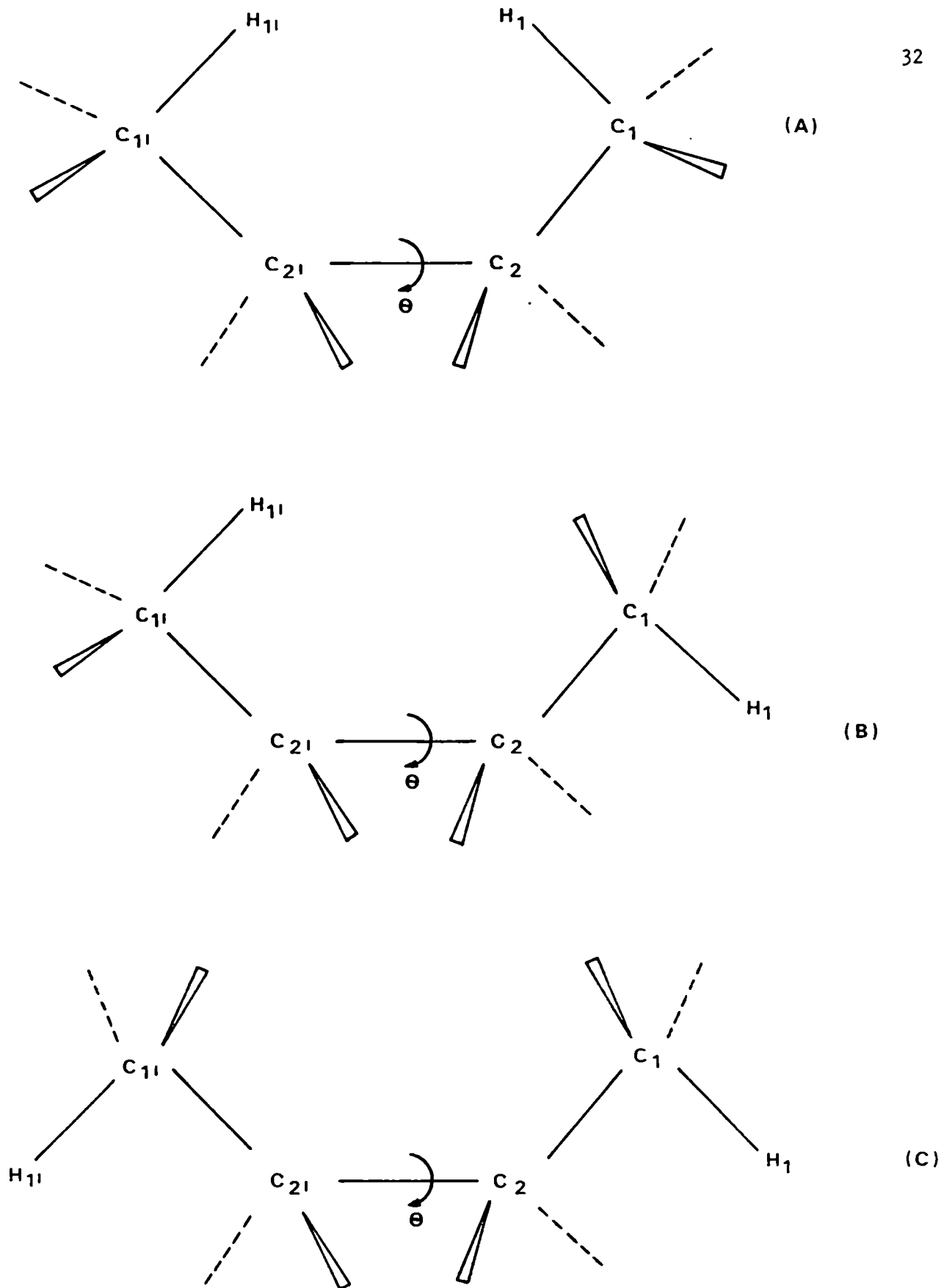
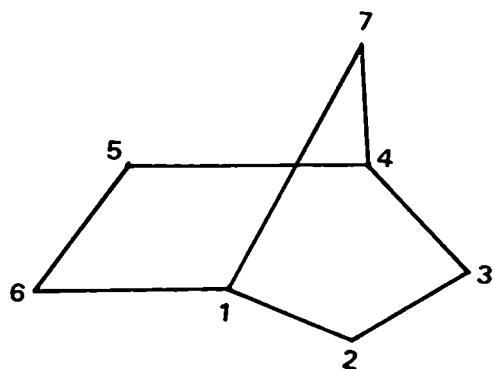
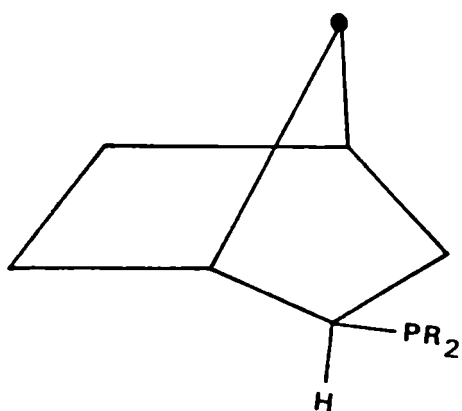


Figura 6 : Esquema de las conformaciones cis y trans en el n-butano.

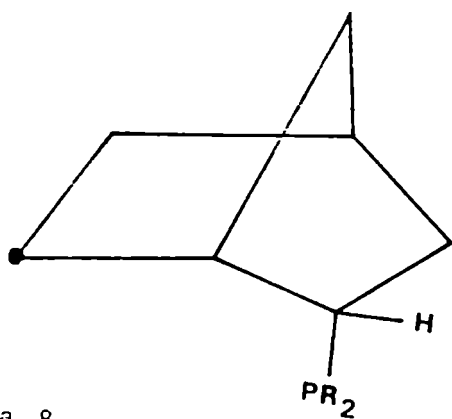




NORBORANO (o BICICLOHEPTA)



2-(PR₂) NORBORANO
CONFORMACION : EXO



2-(PR₂) NORBORANO
CONFORMACION : ENDO

Figura 8 : Esquema del norborano y del 2-X-norborano.

y ello se debe a que el efecto (γ) de compresión estérica (que se transmite a través del espacio), entre el carbono 6 y el par no ligante del fósforo en el compuesto "endo" es mayor que el que el carbono 7 provoca sobre dicho par en la conformación "exo". Cuando el sustituyente es polar ($-PCl_2$; $-P(OR)_2$) se observa un efecto de sentido contrario al descrito más arriba, lo cual indica que a la compresión estérica se suman otros efectos que se transmiten a través de las uniones y que son cuantitativamente más importantes que el efecto estérico.

En un estudio muy reciente, destinado a investigar la actividad cancerígena de hidrocarburos aromáticos policíclicos, Sardella y colaboradores⁽¹⁰⁴⁾ estudiaron el espectro NMR de 1H y ^{13}C en una serie de fluorobenzo (b) fluorantenos (ver Fig. 9). Observaron que en 7-fluor y 9-fluorobenzo (b) fluoranteno se produce un fuerte corrimiento a menor campo del protón H_8 (0.29 ppm para el 7-fluor y 0.40 ppm para el 9-fluorobenzo (b) fluoranteno) con respecto al compuesto no sustituido. Este efecto de desapantallamiento protónico se debe a la compresión estérica que produce el fluor cuando se encuentra en posiciones 7 ó 9.

Grant y Vernon Cheney⁽¹⁰⁵⁾ estimaron originalmente el tipo de efecto observado por Sardella y colaboradores. Esos autores⁽¹⁰⁵⁾ estudiaron corrimientos químicos de ^{13}C en conformaciones en las que la cercanía espacial entre dos grupos metilo o, entre un grupo metilo y un protón no ligado al mismo produce interacciones repulsivas entre los protones del metilo y el protón en la unión C-H en el otro grupo en cuestión. Este efecto estérico polariza la unión C-H y esto provoca apantallamiento (corrimiento a alto campo) del carbono.

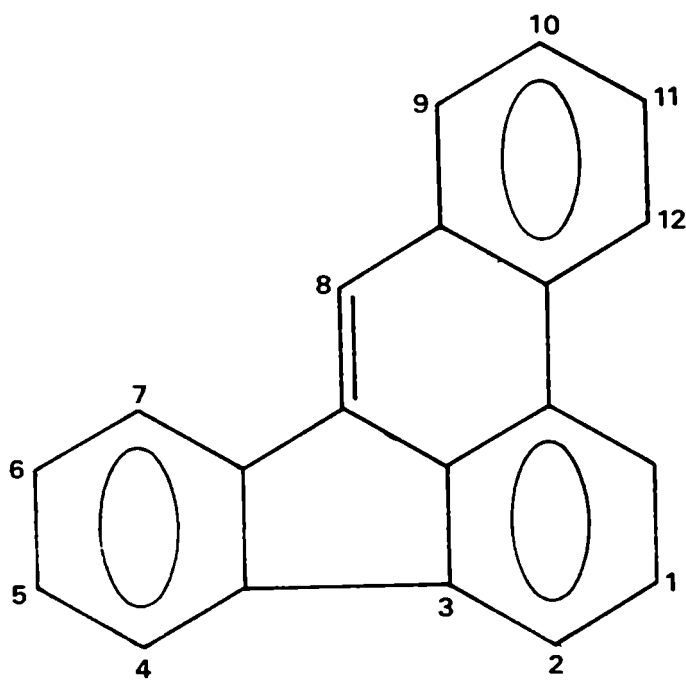


Figura 9 : Esquema del benzo(b)fluoranteno.

CAPITULO III

TEORIA DE LOS ORBITALES MOLECULARES. METODOS SEMIEMPIRICOS

III. TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES. MÉTODOS SEMIEMPIRICOS

III.1. Cálculo de campo autoconsistente (SCF)

En la Teoría de Orbitales Moleculares la función de onda del estado fundamental, ψ_0 , de una molécula de capa cerrada con $2N$ electrones se representa mediante un determinante de Slater⁽¹⁰⁶⁾, que es un producto antisimétrico de orbitales moleculares doblemente ocupados:

$$\psi_0 = [1/\sqrt{(2N)!}] \begin{vmatrix} \psi_1(1) \alpha(1) & \psi_1(1) \beta(1) & \dots & \psi_N(1) \beta(1) \\ \psi_1(2) \alpha(2) & \dots & \dots & \psi_N(2) \beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(2N) \alpha(2N) & \dots & \dots & \psi_N(2N) \beta(2N) \end{vmatrix} \quad (III.1)$$

La ec. (III.1) se escribe en notación abreviada como el producto de los elementos diagonales del determinante:

$$\psi_0 = |\psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \dots \psi_N(2N) \beta(2N)| \quad (III.2)$$

o en forma equivalente

$$\psi_0 = |\psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \dots \psi_N(2N-1) \bar{\psi}_N(2N)| \quad (III.3)$$

$$\psi_0 = |\psi_1 \bar{\psi}_2 \dots \psi_N \bar{\psi}_N|$$

Un teorema^{(54(a))} de determinantes prueba que los N spinorbitales de la ec. (III.1) se pueden transformar mediante una transformación ortogonal en otro conjunto de N spinorbitales sin alterar el valor del determinante.

Esta propiedad permite la transformación de orbitales deslocalizados en una molécula en orbitales localizados en regiones asociadas a los enlaces químicos (107).

Los orbitales ψ_i se pueden considerar ortonormales sin pérdida de generalidad:

$$S_{ij} = \int \psi_i(1) \psi_j(1) \delta\tau_1 = \delta_{ij} \quad (111.4)$$

Cuando se desea evaluar la energía para una configuración de capa cerrada hay que calcular:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \quad (111.5)$$

donde ψ es la función de onda orbital:

$$\psi = (1/(2N)!)^{1/2} \sum_P (-1)^P P \{ \psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \dots \dots \dots \bar{\psi}_N(2N) \} \quad (111.6)$$

(P es una permutación 1,2,...,2N y $(-1)^P$ es +1 ó -1 según la permutación sea par o impar).

H es el operador hamiltoniano que se puede separar en:

$$H = H_1 + H_2 \quad (111.7)$$

con

$$H_1 = \sum_P^{elec} H^{core}(p) = \sum_P^{elec} \left[-\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A Z_A \frac{1}{r_{pA}} \right] \quad (111.8)$$

y

$$H_2 = \sum_P < \sum_Q r_{pQ}^{-1} \quad (111.9)$$

todo en unidades atómicas.

H^{core} representa al hamiltoniano de un electrón en el campo de los núcleos A con carga Z_A , y H_2 es el hamiltoniano que representa la interacción coulombiana entre pares de electrones.

La energía de la configuración es, entonces:

$$\epsilon = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H_2 | \psi \rangle \quad (111.10)$$

Teniendo en cuenta la indistinguibilidad de los electrones y la ortogonalidad de los orbitales moleculares se obtiene la expresión final para la energía orbital (54(a)):

$$\epsilon = 2 \sum_i^N H_{ii} + \sum_i^N \sum_i^N (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (111.11)$$

donde

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) H^{\text{core}} \psi_i(1) d\tau_1 \quad (111.12)$$

es el valor medio de H_1 en el orbital molecular ψ_i ;

$$J_{ij} = \iiint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (111.13)$$

es la integral de Coulomb y representa la interacción entre las distribuciones de carga $\psi_i^* \psi_i$ y $\psi_j^* \psi_j$; y

$$K_{ij} = \iiint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (111.14)$$

es la integral de intercambio que reduce la energía de interacción entre electrones con spines paralelos en diferentes orbitales ψ_i y ψ_j .

Se definen las energías orbitales como

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j^N (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (111.15)$$

La ec. (III.11) se puede reescribir en la forma

$$\epsilon = 2 \sum_i^N \epsilon_{ii} - \sum_i^N \sum_i^N (2 J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i (\epsilon_i + H_{ii}) \quad (\text{III.16})$$

De acuerdo con el principio variacional los mejores orbitales moleculares ψ_1, \dots, ψ_N de la expresión (III.6) se obtienen variando todas las funciones ψ_1, \dots, ψ_N en el determinante hasta alcanzar el mínimo para la energía ϵ . Tales orbitales son los llamados orbitales moleculares autoconsistentes o de Hartree-Fock^(108,109). Por lo tanto, hay que determinar los orbitales moleculares que proveen un valor estacionario para $\langle \psi | H | \psi \rangle$. Además los orbitales deben ser ortonormales. Si la solución estacionaria corresponde al mínimo para la energía, entonces ψ es la solución para la función de onda autoconsistente que describe el estado fundamental.

Se pueden resolver problemas variacionales de este tipo utilizando el método de multiplicadores. Esto significa minimizar la función

$$G = \epsilon - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} S_{ij} = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_{ij} (2 J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} S_{ij} \quad (\text{III.17})$$

donde ϵ_{ij} son constantes a determinar.

La condición estacionaria para G es que la variación δG sea nula en primer orden:

$$\delta G = 0 \quad (\text{III.18})$$

Si se definen los operadores de Coulomb, J_j , y de intercambio, K_j , como:

$$J_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (\text{III.19})$$

$$K_j (1) \psi_i (1) = \left[\int \psi_j^* (2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i (2) d\tau_2 \right] \psi_j (1) \quad (111.20)$$

y, dado que los orbitales y sus complejos conjugados pueden variarse independientemente, se obtienen las mismas ecuaciones si se restringen las condiciones a funciones reales o a variaciones reales. La condición (111.18) es entonces:

$$\delta G = 2 \sum_i \int \delta \psi_i^* \left[H^{\text{core}} \psi_i + \sum_j (2 J_j - K_j) \psi_i - \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \right] d\tau = 0 \quad (111.21)$$

y, como la variación $\delta\psi$ es arbitraria, la ec. (111.21) se satisface solo si

$$\left[H^{\text{core}} + \sum_j (2 J_j - K_j) \right] \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad (111.22)$$

para $i = 1, \dots, N$.

La cantidad que aparece entre corchetes es el llamado operador de Fock, F , y las ecs. (111.22) se pueden escribir en la forma:

$$F \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad i = 1, \dots, N \quad (111.23)$$

F es un hamiltoniano efectivo para el electrón en el entorno molecular. H^{core} representa el hamiltoniano de un electrón moviéndose en el campo de los núcleos solos. $J_i (= K_i)$ es el potencial debido a otros electrones que ocupan el mismo orbital molecular ψ_i . $2 J_j, (j \neq i)$ es el potencial electrostático promedio de dos electrones en el orbital ψ_j .

K_j proviene del efecto de antisimetría de la función de onda total sobre la correlación entre electrones de spines paralelos.

En la ec.(III.23), ϵ_{ij} son un conjunto de constantes en lugar de un autovalor único. Esto proviene del hecho de que la solución de las ecuaciones no es única. Como se mencionó antes, cualquier transformación unitaria de los elementos de un determinante no afecta el valor del mismo. Como los elementos ϵ_{ij} forman una matriz hermítica existe una transformación unitaria que diagonaliza esa matriz. Aplicando esta transformación a los orbitales las ecuaciones diferenciales(III.22) toman la forma de un problema de determinación de autovalores y autovectores:

$$F \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{III.24})$$

Las ecs.(III.24) son las ecuaciones de Hartree-Fock. Los mejores orbitales moleculares son autovectores de F , que a su vez está definido en términos de esos orbitales a través de los operadores J_j y K_j . El procedimiento para resolver el conjunto de ecuaciones(III.24) es iterativo. Consiste en partir de un conjunto de orbitales moleculares $\psi_1^I, \psi_2^I, \dots, \psi_N^I$, construir el operador de Fock con este conjunto, resolver las ecs.(III.24) hallando un nuevo conjunto $\psi_1^{II}, \psi_2^{II}, \dots, \psi_N^{II}$ que constituye un segundo conjunto de funciones de prueba. El procedimiento continúa hasta que (dentro de cierta tolerancia prefijada) el conjunto de orbitales moleculares no varía en nuevas iteraciones. Este procedimiento es el llamado método de cálculo autoconsistente (SCF).

Además de los N orbitales moleculares ocupados habrá otras autofunciones de F que corresponden a valores superiores de ϵ_i . Son los orbitales moleculares vacantes o "virtuales".

Los autovalores ϵ_i de las ecs.(III.24), coinciden con las energías orbitales definidas en la ec.(III.15).

Los orbitales moleculares solución de las ecs.(III.24) están espacialmente

deslocalizados sobre todos los átomos de la molécula. Esta descripción del movimiento de los electrones en moléculas presenta la siguiente desventaja: la unión o enlace químico en el sentido clásico se representa mediante una superposición de orbitales moleculares deslocalizados. El problema de obtener mediante una transformación unitaria un conjunto de orbitales moleculares localizados en el procedimiento de Hartree-Fock y, la elección de un criterio apropiado de localización ha sido tratado detalladamente por, entre otros, Edmiston y Ruedenberg⁽¹¹⁰⁾.

III.2 Orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para sistemas de capa cerrada.

En la aproximación LCAO los orbitales de Hartree-Fock definidos por la ec.(III.24) se escriben como combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (III.25)$$

donde ϕ_{μ} son funciones atómicas reales.

La ec.(III.25) se reemplaza en el determinante de las ecs.(III.1),(III.2),(III.3) ó (III.6). Como el conjunto de orbitales ψ_i debe ser ortonormal es necesario que el número de funciones atómicas sea mayor o igual que el número de orbitales moleculares ocupados. La condición de ortonormalidad de los orbitales moleculares en la aproximación LCAO es:

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (III.26)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker y $S_{\mu\nu}$ es la integral de traslapo entre los orbitales atómicos ϕ_{μ} y ϕ_{ν}

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (III.27)$$

La expresión para la densidad de carga electrónica en la aproximación LCAO se obtiene evaluando el valor medio del operador densidad de carga $\rho(R) = \delta(R-r)$. Como $\rho(R)$ es un operador monoelectrónico se obtiene para la densidad de carga la expresión

$$\rho(R) = \langle \psi | \rho(R) | \psi \rangle = 2 \sum_i^{OC} \psi_i^*(R) \psi_i(R) \quad (III.28)$$

Reemplazando la ec.(III.25) en la ec.(III.28) se obtiene la expresión de la densidad de carga en la aproximación LCAO:

$$\rho(R) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(R) \phi_{\nu}(R) \quad (III.29)$$

con

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{OC} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (III.30)$$

La expresión para la energía correspondiente también a la aproximación LCAO, es:

$$\epsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\tau} P_{\mu\nu} P_{\lambda\tau} [(\mu\nu | \lambda\tau) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\tau)] \quad (III.31)$$

donde

$$(\mu\nu | \lambda\tau) = \iint \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) (1/r_{12}) \phi_{\lambda}(2) \phi_{\tau}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (III.32)$$

es la integral de interacción bielectrónica sobre orbitales atómicos.

Ahora corresponde hallar los $C_{\mu i}$ que conducen al conjunto de orbitales moleculares autoconsistentes (SCF).

En forma completamente análoga al procedimiento por medio del cual se deducen las ecuaciones de Hartree-Fock, se obtienen para la aproximación LCAO las ecuaciones de Roothaan que fueron obtenidas independientemente por Roothaan⁽¹¹¹⁾ y Hall⁽¹¹²⁾, y que se escriben a continuación:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (111.33)$$

En la ec. (111.33), $F_{\mu\nu}$ es el elemento " $\mu\nu$ " de la matriz que representa al operador de Fock:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\tau} P_{\lambda\tau} [(\mu\nu | \lambda\tau) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\tau)] \quad (111.34)$$

donde

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) H^{\text{core}} \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (111.35)$$

La forma matricial de la ec. (111.33) es:

$$F C = S C E \quad (111.36)$$

donde E es una matriz diagonal de elementos ϵ_i .

Si se definen las matrices:

$$F^t = S^{-1/2} F S^{-1/2} \quad (111.37)$$

$$C^t = S^{1/2} C \quad (111.38)$$

(donde $S^{1/2}$ es la raíz cuadrada de S (de autovalores todos positivos)).

Usando las ecs.(III.37) y (III.38), la ec.(III.36) es:

$$F^t C^t = C^t E \quad (III.39)$$

La ec.(III.39) es un problema standard de autovalores y autovectores. Para cada autovalor ϵ_i , los coeficientes $C_{\mu_i}^t$ se obtienen de:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^t - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu_i}^t = 0 \quad (III.40)$$

y los coeficientes C_{ν_i} verifican (en su forma matricial), la ecuación:

$$C = S^{-1/2} C^t \quad (III.41)$$

Las ecuaciones de Roothaan se resuelven en forma iterativa partiendo de un conjunto inicial de coeficientes C_{μ_i} , ya que el operador de Fock depende de estos coeficientes.

III.3 Métodos semiempíricos

Hasta aquí se ha considerado la Teoría de Orbitales Moleculares desde un punto de vista "ab initio". En esta sección se describen muy brevemente algunos métodos semiempíricos que, mediante aproximaciones, evitan el cálculo de algunas integrales y que utilizan datos experimentales para evaluar otras. Sólo se puntualizan las aproximaciones que involucra cada uno de los métodos semiempíricos que se utilizaron en este trabajo.

En los cálculos LCAO de orbitales moleculares autoconsistentes resulta muy engorroso el gran número de integrales de repulsión electrónica a cal-

cular. Muchas de estas integrales tienen valores aproximadamente nulos, especialmente aquellas que involucran la distribución de solapamiento $\phi_\mu(1) \phi_\nu(1)$ con $\mu \neq \nu$. Una aproximación muy común en los métodos semiempíricos es la de despreciar directamente estas integrales: la aproximación zero-differential-overlap (ZDO)⁽⁹²⁾. En esta aproximación se desprecian las integrales de repulsión electrónica que involucran distribuciones de traslapeo o solapamiento de orbitales. Así se obtiene:

$$i) \quad (\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (111.42)$$

$$ii) \quad S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (111.43)$$

$S_{\mu\nu}$ se desprecia en la normalización de orbitales moleculares.

$$iii) \quad H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) H^{\text{core}} \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (111.44)$$

Las integrales $H_{\mu\nu}$ no se desprecian pero se tratan en forma semiempírica.

En la aproximación ZDO las ecuaciones de Roothaan se simplifican en la siguiente forma:

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i C_{\mu i} \quad (111.45)$$

y los elementos de la matriz de Fock son

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\nu\nu) + \sum_\lambda P_{\lambda\lambda} (\mu\mu/\lambda\lambda) \quad (111.46)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu); \quad \mu \neq \nu \quad (111.47)$$

III.3.1 CNDO⁽¹⁴⁾ (Complete Neglect of Differential Overlap)

i) Sólo los electrones de valencia se tratan en forma explícita.
 ii) La aproximación ZDO se usa para todos los productos entre orbitales atómicos distintos ϕ_μ, ϕ_ν . Por lo tanto valen las ecuaciones (III.45) a (III.47).

iii) Los productos $\phi_\mu \phi_\nu$ no son invariantes ante rotaciones del sistema de ejes. Por eso se hace la aproximación adicional de que las integrales bielectrónicas dependen sólo de la naturaleza de los átomos A y B a los cuales pertenecen ϕ_μ y ϕ_λ :

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (\mu \in A; \lambda \in B) \quad (III.48)$$

γ_{AB} representa la repulsión electrostática promedio entre cualquier electrón en A y cualquier electrón en B.

Los elementos de matriz del operador de Fock en la aproximación CNDO, son entonces:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB} ; \phi_\mu \text{ en A} \quad (III.49)$$

y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} ; \phi_\mu \text{ en A} \quad (III.50)$$

$$\phi_\nu \text{ en B}$$

con

$$P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda} \quad (III.51)$$

iv) Se aplica una serie de aproximaciones para calcular los elementos $H_{\mu\nu}$ del operador

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_B V_B \quad (111.52)$$

donde $-V_B$ es el potencial debido al núcleo y a las capas internas del núcleo \hat{B} .

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|V_B|\mu) \quad ; \quad \mu \text{ en } A \quad (111.53)$$

con

$$U_{\mu\mu} = (\mu|-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A|\mu) \quad (111.54)$$

$U_{\mu\mu}$ es un número que se obtiene en forma semiempírica de datos atómicos y:

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|V_B|\nu) \quad ; \quad \phi_\mu \text{ y } \phi_\nu \text{ en } A \quad (111.55)$$

Por razones similares a las que condujeron a la ec.(111.48), la integral $(\mu|V_B|\nu)$ se aproxima en la siguiente forma:

$$(\mu|V_B|\nu) = \delta_{\mu\nu} V_{AB} \quad (111.56)$$

v) Los elementos no diagonales de la matriz del operador H^{core} se aproximan por:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \quad ; \quad \phi_\mu \text{ en } A, \phi_\nu \text{ en } B \quad (111.57)$$

Los β_{AB} son parámetros que se determinan en forma semiempírica.

Usando las aproximaciones i) a v) los elementos de matriz del operador de Fock son:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad (III.58)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad ; \quad \mu \neq \nu \quad (III.59)$$

III.3.2 CNDO/2 (54(b))

Para evitar el problema de invariancia ante rotaciones del sistema de ejes, en la parametrización CNDO/2 los elementos de matriz V_{kk}^B y $\gamma_{k\ell}$, que se definen por las ecs. (III.60) y (III.61), se evalúan sólo entre orbitales de simetría esférica. Estos elementos dependen solamente de la distancia entre los átomos a los que pertenecen los orbitales atómicos representados por los índices k y ℓ

$$\gamma_{k\ell} = \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle = \gamma_{AB} \quad ; \quad k \text{ en } A, \ell \text{ en } B \quad (III.60)$$

$$V_{kk}^B = Z_B^* \langle s_A | \frac{1}{r_B} | s_B \rangle = V_A^B \quad (III.61)$$

Para el cálculo de U_{kk} se utilizan los siguientes conceptos:

La energía de un átomo o ión A cuya capa de valencia tiene m electrones s y n electrones p (configuración $2s^m 2p^n$) está dada por:

$$E^A(s^m, p^n) = mU_{ss} + nU_{pp} + \frac{1}{2} (m+n)(m+n-1) \gamma_{AA} \quad (111.62)$$

El potencial de ionización atómico para, por ejemplo, el orbital 2p es:

$$PI_p = E^A(s^m, p^{n-1}) - E^A(s^m, p^n) \quad (111.63)$$

y la afinidad electrónica ΔE_p , es:

$$\Delta E_p = E^A(s^m, p^n) - E^A(s^m, p^{n+1}) \quad (111.64)$$

Para tener en cuenta la tendencia de un orbital atómico para adquirir o perder electrones, el método CNDO/2 calcula U_{kk} en la forma:

$$U_{kk} = -\frac{1}{2} (PI_k + \Delta E_k) - (Z_A^* - \frac{1}{2}) \gamma_{AA} \quad \text{para } k = s \text{ ó } p \quad (111.65)$$

Además, los parámetros β_{AB} se toman como:

$$\beta_{k\ell} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B) \quad ; \quad \begin{array}{l} k \text{ en } A \\ \ell \text{ en } B \end{array} \quad (111.66)$$

Los β_A y β_B se eligen para cada átomo y Z_A^* es la carga de "core" del átomo A.

111.3.3 CNDO/S⁽⁷⁰⁾

Esta parametrización difiere de la CNDO/2 en los valores que asigna a las integrales $\gamma_{k\ell}$ y $H_{k\ell}$. Aquí se listan las aproximaciones que involucra:

$$i) \gamma_{AA} = PI - \Delta E \quad (III.67)$$

$$ii) \gamma_{kl} = \frac{1}{2r_{AB}} (1 + \rho) \quad ; \quad \begin{array}{l} k \text{ en } A \\ l \text{ en } B \neq A \end{array} \quad (III.68)$$

$$F_{kl} = H_{kl} - \frac{1}{2} P_{kl} \gamma_{AB} \quad (III.69)$$

$$iii) H_{kl} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B) S_{kl} \quad (III.70)$$

con:

PI: potencial de ionización

ΔE : afinidad electrónica

ρ : parámetro que provee el método

$k=1.0$ cuando los átomos a los que pertenecen k y l están unidos en un enlace σ .

$k=0.585$ cuando los átomos a los que pertenecen k y l están unidos en un enlace π .

III.3.4 INDO⁽¹³⁾ (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

Este método conserva todas las integrales bielectrónicas que involucren un solo centro. La aproximación ZDO se hace sólo en integrales que involucran más de un centro.

Los elementos de matriz del operador de Fock son

$$F_{kk} = U_{kk} + \sum_{(\lambda, \sigma) \in A} P_{\lambda\sigma} [(kk|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (k\lambda|k\sigma)] + \sum_{(B \neq A)} (P_{BB} - Z_B^*) \gamma_{AB} \quad (III.71)$$

$$F_{k\ell} = U_{k\ell} + \sum_{(\lambda, \sigma) \in A} P_{\lambda\sigma} [(k\ell|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(k\lambda|\ell\sigma)]; \quad k \neq \ell \text{ ambos en A} \quad (III.72)$$

$$F_{k\ell} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B) S_{k\ell} - \frac{1}{2} P_{k\ell} \gamma_{AB} \quad (III.73)$$

Si la base es s, p, d (no híbrida), los $U_{k\ell}$ desaparecen por simetría y también varias integrales monocéntricas. Los únicos tipos de integrales bielectrónicas de un centro no nulas, son las del tipo $(\mu\mu|\mu\mu)$, $(\mu\mu|\nu\nu)$ y $(\mu\nu|\mu\nu)$ con $\mu \neq \nu$.

Usando la notación de Slater y considerando que los orbitales 2s y 2p tienen la misma parte radial, las integrales no nulas son:

$$(ss|ss) = (ss|xx) = F^0 = \gamma_{AA}$$

$$(sx|sx) = \frac{1}{3} G^1$$

$$(xy|sy) = \frac{3}{25} F^2$$

$$(xx|xx) = F^0 + \frac{4}{25} F^2$$

$$(xx|yy) = F^0 - \frac{2}{25} F^2$$

Los parámetros de Slater-Condon⁽¹¹³⁾ F^0 , G^1 y F^2 son integrales bielectrónicas que involucran la parte radial de los orbitales atómicos.

Los U_{kk} se calculan igual que en CNDO, pero hay otras expresiones para la energía asociada a una configuración dada.

III.3.5 MINDO/1⁽⁵⁹⁾

Los métodos MINDO que se tratan en esta sección y en las III.3.6 y III.3.7 son versiones modificadas del método INDO resumido en la sección III.3.4.

El formalismo es esencialmente idéntico al del INDO. Difiere en el cálculo de las integrales de dos centros $\gamma_{k\ell}$ y $H_{k\ell}$:

$$\gamma_{k\ell} = \gamma_{AB} = \left[R_{AB}^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad \text{con } k \text{ en } A \text{ y } \ell \text{ en } B \quad (III.7)$$

R_{AB} es la distancia internuclear. La integral de resonancia $H_{k\ell}$ fue elegida de forma tal de minimizar los errores debidos a despreciar el recubrimiento diferencial entre dos centros. Baird y Dewar⁽⁵⁹⁾ eligieron dicha integral proporcional a los potenciales de ionización y a una función de la distancia internuclear. La expresión es:

$$H_{k\ell} = S_{k\ell} \left((IP_k + IP_\ell) \beta' + \frac{\beta''}{R_{AB}^2} \right) \quad (III.7)$$

con β' y β'' parámetros ajustables.

III.3.6 MINDO/2⁽¹¹⁴⁾

Con el objeto de mejorar el cálculo de estructuras geométricas y constantes de fuerza Dewar y Haselbach⁽¹¹⁴⁾ reparametrizaron el MINDO/1.

La integral $H_{k\ell}$ fue alterada anulando su dependencia con la distancia internuclear.

$$H_{k\ell} = \beta_{AB} S_{k\ell} (IP_k + IP_\ell) \quad (III.77)$$

En la ec.(III.77) β_{AB} es un parámetro característico de pares de átomos.

Para la integral de repulsión internuclear eligieron la expresión:

$$RIN = Z_A^* Z_B^* \left[\gamma_{AB} + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \gamma_{AB} \right) e^{-(\alpha_{AB} R_{AB})} \right] \quad (III.78)$$

α es un parámetro ajustable que es sólo función de la naturaleza de los átomos A y B.

III.3.7 MINDO/3⁽⁷⁷⁾

Este método ha sido el más exitoso en la serie de los MINDO, y su principal diferencia con el MINDO/1 y MINDO/2 está en el cálculo de la integral de resonancia $H_{k\ell}$.

La expresión para $H_{k\ell}$ es la de la ec.(III.77) pero la innovación consiste en tratar los exponentes de los orbitales k y ℓ como parámetros en lugar de usar los valores de Slater-Zener.

Otra modificación es que las integrales monocéntricas de las ecs. (III.74) se obtienen haciendo un ajuste sobre las energías de los estados de valencia de varios átomos.

III.3.8 INDO/S⁽¹⁵⁾

El INDO/S es una modificación del método INDO presentado en la sección III.3.4 que incorpora el apantallamiento del sistema π .

La versión INDO/S que se utilizó en este trabajo es la propuesta por Jespersen y Ratner⁽¹⁵⁾.

Estos autores parametrizaron el método INDO para describir propiedades dinámicas (fotoemisión y espectro óptico), teniendo como objetivo obtener un modelo de hamiltoniano aplicable a un amplio rango de problemas: espectro óptico y fotoelectrónico, separación de multipletes, cargas de estados excitados, matriz de "bond order", etc.

Las modificaciones que este método incorpora al INDO son las que se resumen a continuación:

i) La integral de Coulomb monocéntrica se aproxima por:

$$(\mu_A \mu_A | s_A s_A) = I_A - E_A = \gamma_{AA} \quad (III.79)$$

donde I_A y E_A representan el potencial de ionización y la electroafinidad del átomo A, respectivamente.

ii) La integral de dos centros

$$(\mu_A \mu_A | s_A s_B) = \gamma_{AB} \quad (III.80)$$

se calcula utilizando la fórmula de interpolación de Mataga-Nishimoto⁽¹¹⁵⁾.

iii) Los términos del hamiltoniano de un electrón se desarrollan

como

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB} \quad (III.81)$$

donde Z_B es la carga de "core" del núcleo B.

Los elementos de matriz $U_{\mu\mu}$ contienen $(I_A + E_A)$, γ_{AA} y los parámetros

de Slater-Condon F_A^2 y G_A^1 .

Las integrales de intercambio de un centro ($\mu_A s_A | s_A \mu_A$) se expresan, como en el método INDO, en términos de las parámetros de Slater-Condon.

iv) La reducción de las interacciones tipo π se efectúa mediante la inclusión de un parámetro de apantallamiento k en la contribución π a la integral de recubrimiento $S_{\mu\nu}$.

Así, las integrales de resonancia se calculan en la forma:

$$\beta_{\mu\nu} = 0.5(\beta_A^0 + \beta_B^0)(S_{\mu\nu}^\sigma + k S_{\mu\nu}^\pi) \quad (111.8)$$

k se trata como un parámetro k_{AB} que depende de los átomos en cuestión. Los valores standard de los exponentes de Slater se usan para el cálculo de $S_{\mu\nu}$ junto con los β_A^0 reparametrizados del CNDO/S⁽¹¹⁶⁾.

Para obtener los valores de k_{AB} los autores realizaron numerosos cálculos en una variedad de moléculas.

Los valores resultantes son: $k_{CC} = 0.57$; $k_{CC} = 0.75$ v $k_{CN} = 0.585$ para el grupo ciano en capa cerrada. No se realizaron cálculos para optimizar el valor de k_{NN} , por lo tanto se usa el de 0.585 del CNDO/S.

111.3.9 MNDO⁽¹⁶⁾

En este método aproximado los distintos términos de la matriz de Fock no se evalúan analíticamente. Se determinan a partir de datos experimentales o expresiones semiempíricas que contienen parámetros numéricos que pueden ajustarse con datos experimentales.

Las aproximaciones que introduce el MNDO son:

i) Los términos monocéntricos $U_{\mu\mu}$, $(\mu\mu|\nu\nu)$ y $(\mu\nu|\mu\nu)$ se evalúan como el MINDO/3⁽⁷⁷⁾ utilizando el método de Oleari⁽¹¹⁷⁾, en el cual, las energías teóricas de los distintos estados de valencia del átomo y sus iones se ajustan a los correspondientes valores espectroscópicos.

Al obtener las integrales de repulsión monocéntricas $(\mu\nu|\mu\nu)$ de datos experimentales se incluyen automáticamente efectos de correlación que se desprecian en la aproximación de orbitales moleculares.

ii) Las integrales de repulsión electrónica bicéntricas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ no se calculan a partir de fórmulas analíticas. Los autores desarrollaron un modelo semiempírico para estas integrales que toma en cuenta los efectos de correlación. La integral de repulsión electrónica bicéntrica $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ representa la energía de interacción entre la distribución de carga $e\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ en el átomo A y $e\phi_{\lambda}\phi_{\sigma}$ en el átomo B. Clásicamente, esta es igual a la suma sobre todas las interacciones entre los momentos multipolares $M_{\ell m}$ entre las dos distribuciones de carga (ℓ y m especifican el orden y la orientación de los multipolos). Basado en este concepto clásico las integrales en cuestión se desarrollan en términos de interacciones multipolo-multipolo $[M_{\ell_1 m_1}^A, M_{\ell_2 m_2}^B]$:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_m [M_{\ell_1 m}^A, M_{\ell_2 m}^B] \quad (111.8)$$

El modelo semiempírico debe mostrar el comportamiento correcto para $R_{AB} \rightarrow \infty$ (converger a los valores clásicos de la interacción) y $R_{AB} \rightarrow 0$ (reproducir los valores semiempíricos de las integrales de repulsión monocéntricas).

Cada multipolo $M_{\ell m}$ se representa por medio de una configuración ade-

cuada de cargas puntuales. La interacción multipolo-multipolo de la configuración resulta:

$$[M_{\ell_1 m}^A, M_{\ell_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{\ell_1 + \ell_2}} \sum_{i=1}^{2\ell_1} \sum_{j=1}^{2\ell_2} f_1(R_{ij}) \quad (III.84)$$

donde i y j representan cargas puntuales.

$f_1(R_{ij})$ es una función semiempírica que se comporta apropiadamente en los límites $R_{AB} \rightarrow \infty$ y $R_{AB} \rightarrow 0$. Los autores eligieron para $f_1(R_{ij})$ la expresión basada en la aproximación de Dewar-Sabelli-Klopman⁽¹¹⁸⁾ (DSK):

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{\ell_1}^A + \rho_{\ell_2}^B)^2]^{-1/2} \quad (III.85)$$

$\ell = 0, 1, 2$ indica monopolo, dipolo, cuadrupolo para una base sp. Los términos ρ_ℓ se eligieron para dar el límite semiempírico correcto para la interacción entre dos monopolos, dos dipolos y dos cuadrupolos.

iii) Las integrales de atracción core-electrón $V_{\mu\nu, B}$ y de repulsión core-core E_{AB}^{core} se calculan utilizando las siguientes funciones

$$V_{\mu\nu, B} = -Z_B (\mu^A \nu^A | s^B s^B) \quad (III.86)$$

$$E_{AB}^{\text{core}} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) + f_3(R_{AB}) \quad (III.87)$$

En ambas expresiones se simula el efecto del "core" atómico por la distribución de carga ss en la capa de valencia que, al igual que el "core"

no tiene momento multipolar superior al monopolo.

Para la repulsión internuclear neta entre dos átomos neutros eligieron:

$$f_3(R_{AB}) = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) [e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] \quad (111.88)$$

siendo α un parámetro atómico ajustable.

iv) Las integrales de resonancia de un electrón $\beta_{\mu\lambda}$ se toman proporcionales a la correspondiente integral de recubrimiento $S_{\mu\lambda}$:

$$\beta_{\mu\lambda} = f_4(R_{AB}) S_{\mu\lambda} \quad (111.89)$$

La expresión elegida para $f_4(R_{AB})$ es:

$$f_4(R_{AB}) = \frac{(\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B)}{2} \quad (111.90)$$

donde β_{μ}^A es un parámetro ajustable característico del orbital atómico ϕ_{μ} en el átomo A.

En la referencia (16) se listan los parámetros optimizados del método MNDO para los elementos H, B, C, N, O y F. El número de parámetros ajustables para estos elementos se reduce de 61 en MINDO/3 a 31 en MNDO. Además de este listado el MNDO utiliza algunos parámetros derivados de datos experimentales y otros calculados a partir de parámetros optimizados.

CAPITULO IV

INVARIANCIA DE MEDIDA DE PROPIEDADES MAGNETICAS:
TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO

IV. INVARIANCIA DE MEDIDA DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS: TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNÉTICO

IV.1 Introducción

La descripción teórica de propiedades magnéticas como la susceptibilidad magnética y la constante de apantallamiento adolece de serias dificultades relacionadas con la invariancia de medida cuando se usa una base finita para describir las soluciones de Hartree-Fock, como sucede por ejemplo, con el enfoque de Roothaan^(86,119,120).

Cuando un campo magnético externo \bar{B} es el causante de la perturbación debe emplearse su potencial vectorial \bar{A} . La propiedad que se calcula no es en general invariante frente a traslaciones del sistema de referencia si las funciones de la base forman un conjunto finito. Es necesario tener en cuenta que el potencial vectorial que describe al campo magnético ($\bar{B} = \bar{\nabla} \times \bar{A}$) está determinado a menos del gradiente de una función escalar.

Para resolver este problema existen dos opciones. La primera implica extender el conjunto de funciones de la base para incluir un gran número de orbitales atómicos independientes. Esta opción involucra evaluar un número enorme de integrales, y por lo general los resultados no son buenos, aún cuando se incremente en varias veces el tamaño de la base respecto de la "mínima".

La segunda opción es utilizar una base de orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO), que ya habían sido propuestos por London⁽¹²⁾ en 1937. En este trabajo se utiliza este criterio, el que se justifica como corolario de una descripción de distintos trabajos publicados por otros autores sobre invariancia de medida en el cálculo de propiedades magnéticas. Esta descripción

se realiza en las secciones subsiguientes a este capítulo.

Es útil comenzar por la derivación del tensor de apantallamiento magnético por medio de métodos variacionales como lo hizo Hameka⁽¹²¹⁾.

IV.2 Método variacional

Cuando se aplica el método variacional interesa calcular el autovalor más bajo E'_0 de la ecuación:

$$H_{op} \phi = E \phi \quad (IV.1)$$

donde el operador hamiltoniano para el cálculo del tensor de apantallamiento es:

$$H_{op} = \frac{1}{2m} \sum_j^N (\bar{p}_j + \frac{e}{c} \bar{A}_j)^2 + V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (IV.2)$$

para un sistema de N electrones. V es la función energía potencial y \bar{A}_j es el potencial vectorial sobre el electrón j.

$$\bar{A}_j = \bar{A}_j^I + \bar{A}_j^{II} \quad (IV.3)$$

con

$$\begin{aligned} \bar{A}_j^I &= \frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{r}_j \\ \bar{A}_j^{II} &= \frac{\bar{\mu}_a \times \bar{r}_{aj}}{r_{aj}^3} \end{aligned} \quad (IV.4)$$

En las ecs.(IV.4) \vec{B} es el campo magnético externo uniforme; $\vec{\mu}_a$ es el momento dipolar magnético nuclear del núcleo a y \vec{r}_{aj} es la posición del electrón j respecto del núcleo a.

En la mayoría de los cálculos se supone que las autofunciones Ψ_k y los autovalores E_k de

$$H_{op}^{(0)} \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (IV.5)$$

$$\text{con } H_{op}^{(0)} = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N p_j^2 + V \quad (IV.6)$$

se conocen exactamente. Por la teoría de perturbaciones de segundo orden⁽¹²²⁾ se obtiene entonces:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} = & \frac{e^2}{2mc^2} \langle \Psi_0 | \sum_j (\vec{r}_j \cdot \vec{r}_{aj} \delta_{\alpha\beta} - r_{aj\alpha} r_{j\beta}) / r_{aj}^3 | \Psi_0 \rangle \\ & - \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_k (E_k - E_0)^{-1} \langle \Psi_0 | L_\alpha | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \frac{L_{a\beta}}{r_a^3} | \Psi_0 \rangle \\ & + \langle \Psi_0 | \frac{L_{a\alpha}}{r_a^3} | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | L_\beta | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (IV.7)$$

con:

$\alpha, \beta =$ componentes cartesianas x, y, z

$$\begin{aligned} L_\alpha &= \sum_j (\vec{r}_j \times \vec{v})_\alpha \\ L_{a\alpha} &= \sum_j (\vec{r}_{aj} \times \vec{v})_\alpha / r_{aj}^3 \end{aligned} \quad (IV.8)$$

La misma expresión se puede derivar por medio de un tratamiento variacional.

La función ϕ de la ec. (IV.1) se puede desarrollar en el conjunto completo de autofunciones ψ_k de la ec. (IV.5).

$$\phi = \sum_k A_k \psi_k \quad (IV.9)$$

En las ecs. (IV.7) y (IV.9) la sumatoria sobre los estados k incluye también la integración sobre el continuo, y en la ec. (IV.9) los coeficientes A_k dependen de \bar{B} y $\bar{\mu}$. Si se toma la función ϕ de la ec. (IV.9) como función de prueba y se varían todos los coeficientes A_k simultáneamente se obtienen las autofunciones exactas de H_{op} (ecs. IV.1 y IV.2).

E'_0 es entonces el autovalor más bajo de

$$|H_{k\ell} - E \delta_{k\ell}| = 0 \quad (IV.10)$$

con $H_{k\ell} = \langle \psi_k | H_{op} | \psi_\ell \rangle \quad (IV.11)$

Es imposible resolver en forma cerrada la ec. (IV.10), pero ello no es necesario. Si se desarrolla E'_0 en serie de potencias de \bar{B} y $\bar{\mu}$ es suficiente cortar el desarrollo en el término bilineal de primer orden en \bar{B} y $\bar{\mu}$ para efectuar el cálculo de las componentes del tensor de apantallamiento.

Por lo tanto

$$E'_0 \cong H_{00} - \sum_k H_{0k} H_{k0} / (E_k - E_0) \quad (IV.12)$$

Esta expresión conduce directamente a la ec. (IV.7) si se tiene en cuenta que el tensor de apantallamiento aparece en la energía en el término

bilineal en $\bar{\mathbf{B}}$ y $\bar{\boldsymbol{\mu}}$:

$$E'(\bar{\boldsymbol{\mu}}, \bar{\mathbf{B}}) = \bar{\boldsymbol{\mu}} \cdot \vec{\sigma} \cdot \bar{\mathbf{B}} \quad (\text{IV.13})$$

La derivación variacional es útil para investigar la invariancia de medida de la ec.(IV.7).

Como las funciones Ψ_k forman un conjunto completo el siguiente desarrollo es válido:

$$\phi \exp \left[(-ie/\hbar c) \sum_j \phi_j(\bar{\mathbf{r}}_j) \right] = \sum_k B_k \Psi_k \quad (\text{IV.14})$$

donde ϕ_j son funciones de las coordenadas (x_j, y_j, z_j) y de $\bar{\mathbf{B}}$ y $\bar{\boldsymbol{\mu}}$. La ec.(IV.14) se puede reescribir en la forma:

$$\phi = \sum_k B_k \Psi_k' \quad (\text{IV.15})$$

$$\text{con } \Psi_k' = \Psi_k \exp \left[(ie/\hbar c) \sum_j \phi_j(\bar{\mathbf{r}}_j) \right] \quad (\text{IV.16})$$

Las funciones Ψ_k' de la ec. (IV.16) forman un conjunto completo y las ϕ_j pueden ser todas diferentes.

El autovalor más bajo E'_0 , se obtiene ahora como la raíz más baja de

$$|H'_{k\ell} - E \delta_{k\ell}| = 0 \quad (\text{IV.17})$$

con

$$H'_{k\ell} = \langle \Psi_k' | H_{op} | \Psi_\ell' \rangle \quad (\text{IV.18})$$

y por analogía con la ec.(IV.12):

$$E'_0 = H'_{00} - \sum_k H'_{0k} H'_{k0} / (E_k - E_0) \quad (\text{IV.19})$$

Es fácil verificar que⁽¹²³⁾

$$\langle \psi_k^I | H_{op}^I | \psi_l^I \rangle = \langle \psi_k | H_{op}^I | \psi_l \rangle \quad (IV.20)$$

con

$$H_{op}^I = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\hbar}{i} \bar{\nabla}_j + \frac{e}{c} \{ \bar{A}_j^I + \bar{A}_j^{II} + \text{grad}_j \phi_j(\bar{r}_j) \} \right)^2 + V(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) \quad (IV.21)$$

Esto significa que en las ecs. (IV.4) se puede efectuar el siguiente reemplazo

$$\bar{A}_j^I \rightarrow \bar{A}_j^I + \bar{\nabla}_j \phi_j \quad (IV.22)$$

$$\bar{A}_j^{II} \rightarrow \bar{A}_j^{II} + \bar{\nabla}_j \phi_j \quad (IV.23)$$

Estos resultados se esperan ya que la constante de apantallamiento que se deriva del tensor de apantallamiento es un observable físico y por lo tanto debe ser invariante de medida.

IV.3 Cálculo de tensor de apantallamiento con base limitada

Como la teoría de Hartree-Fock perturbado ya se delineó⁽⁶⁾, (124-128) y se volverá sobre la misma en los Capítulos V y VI de este trabajo de tesis, sólo se transcribirán aquí las ecuaciones más importantes para cálculos de propiedades magnéticas en sistemas de capa cerrada.

Sea

$$h = \sum_{\alpha} \alpha h^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \alpha\alpha' h^{\alpha\alpha'} \quad (IV.24)$$

el operador de perturbación de un electrón.

La corrección ψ_j^{α} al orbital molecular no perturbado $\psi^{(0)}$ satisface

la ecuación perturbativa de primer orden .

$$(F^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}) \psi_j^\alpha = (\epsilon_j^\alpha - h^\alpha - G^\alpha) \psi_j^{(0)} \quad (IV.25)$$

con $F^{(0)}$ = operador de Fock no perturbado

$G^{(\alpha)}$ = potencial electrónico perturbado

Si $\{X\}$ es el conjunto de funciones atómicas de la base, en la aproximación LCAO, el orbital molecular ψ_j se desarrolla en la forma:

$$\psi_j = \sum_{p=1}^m \chi_p c_{pj} \equiv \psi_j^{(0)} = \{X\} C_{,j}^0 \quad (IV.26)$$

y los coeficientes de primer orden $C_{,j}^\alpha$ se pueden evaluar como

$$C_{,j}^\alpha = \sum_v^{\text{vac}} \frac{C_{,j}^{0+} (H^\alpha + G^\alpha) C_{,v}^0}{(\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_v^{(0)})} \quad (IV.27)$$

donde H^α y G^α son las representaciones matriciales de los operadores h^α y G^α en la base atómica $\{X\}$.

La ec. (IV.27) se resuelve iterativamente porque G^α depende de $C_{,j}^\alpha$.

Cuando aparecen dos o más perturbaciones simultáneas: $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ etc., los términos bilineales en el desarrollo de la energía son:

$$E^{\alpha\beta} = 2 \sum_j^{\text{oc}} [(C_{,j}^{0+} H^\alpha C_{,j}^\beta + c.c.) + C_{,j}^{0+} H^{\alpha\beta} C_{,j}^0] \quad (IV.28)$$

Para el caso del cálculo del tensor de apantallamiento las perturbaciones involucradas son $\alpha = \mu_g^{(N)}$ (componente cartesiana g del momento magnético nuclear $\bar{\mu}$ del núcleo N) y $\beta = B_{g'}$ (componente cartesiana g' del campo externo uniforme \bar{B}).

Los potenciales vectoriales asociados a estas dos perturbaciones son:

$$\bar{A}' = \frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{r} \quad (IV.29)$$

$$\bar{A}'' = \frac{\bar{\mu} \times (\bar{r} - \bar{R}_N)}{|\bar{r} - \bar{R}_N|} \quad (IV.30)$$

El potencial vectorial está determinado a menos del gradiente de una función escalar. Para ver qué es lo que sucede ante una traslación del origen del potencial vectorial en una cantidad \bar{r}_0 , se puede elegir como función escalar $f(r) = -\frac{1}{2} (\bar{B} \times \bar{r}_0) \cdot \bar{r}$ para \bar{A}' . Obviamente \bar{A}'' no varía ante una traslación del origen de coordenadas.

Para interpretar esta traslación del origen de coordenadas es muy útil recordar brevemente cómo se demuestra la invariancia de medida de las cantidades que interesan en Física, partiendo de la ecuación de Schrödinger completa.

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} - \frac{e}{c} \bar{A} \right)^2 \Psi + (e \phi + V) \Psi \quad (IV.31)$$

En presencia de una transformación de medida

$$\bar{A} \rightarrow \bar{A}' - \bar{\nabla} f \quad (IV.32)$$

$$\phi \rightarrow \phi' + \frac{1}{e} \frac{\partial f}{\partial t} \quad (IV.33)$$

la ecuación de Schrödinger es

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} + \frac{e}{c} \bar{\nabla} f - \frac{1}{c} \bar{A}' \right)^2 \Psi + (e \phi' + V) \Psi + \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \Psi \quad (IV.34)$$

La ec. (IV.34) es equivalente a

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (e^{(ief)/\hbar} \psi) = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} - \frac{e}{c} \bar{A}' \right)^2 (e^{(ief)/\hbar} \psi) + (e\phi' + V) (e^{(ief)/\hbar} \psi) \quad (\text{IV.35})$$

Por lo tanto, en términos de los nuevos potenciales \bar{A}' y ϕ' de las ecs. (IV.32) y (IV.33), la nueva función de onda es:

$$\psi' = e^{(ief)/\hbar} \psi \quad (\text{IV.36})$$

ψ' satisface la misma ecuación de Schrödinger que satisface ψ . La corriente de probabilidad tiene la misma expresión en términos de ψ' , \bar{A}' y ϕ' que tenía en términos de ψ , A y ϕ , y por lo tanto los observables evaluados son invariantes de medida.

Sea \bar{r}_0 un origen arbitrario para la medida del potencial vector. Es decir:

$$\bar{A}' = \frac{1}{2} \bar{B} \times (\bar{r} - \bar{r}_0) \quad (\text{IV.37})$$

$$\bar{A}'' = \frac{\bar{\mu} \times (\bar{r} - \bar{R}_N)}{|\bar{r} - \bar{R}_N|} \quad (\text{IV.38})$$

Para esta elección del origen de medida se obtienen las siguientes expresiones (en unidades atómicas) para las perturbaciones citadas más arriba:

$$h^{\mu g(N)} = \frac{1}{c} \frac{L_g(\bar{R}_N)}{|\bar{r} - \bar{R}_N|^3} = \frac{1}{c} \frac{[(\bar{r} - \bar{R}_N) \times \bar{p}]_g}{|\bar{r} - \bar{R}_N|^3} \quad (\text{IV.39})$$

$$h_{g'}^B = \frac{1}{2c} L_{g'}(\vec{r}_0) = \frac{1}{2c} [(\vec{r} - \vec{r}_0) \times \vec{p}]_{g'} \quad (IV.40)$$

$$h_{g'}^{\mu(N)B} = \frac{1}{2c^2} [(\vec{r} - \vec{R}_N) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0) \delta_{gg'} - (\vec{r} - \vec{R}_N)_{g'} (\vec{r} - \vec{r}_0)] / |\vec{r} - \vec{R}_N|^3 \quad (IV.41)$$

donde \vec{p} y \vec{L} son, respectivamente, los operadores momento lineal y momento angular; g y g' son las coordenadas cartesianas x, y, z .

El operador de la ec. (IV.24) es:

$$h = \frac{1}{c} \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{L}(\vec{R}_N)}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^3} + \frac{1}{2c} \vec{B} \cdot \vec{L}(\vec{r}_0) + \frac{1}{2c^2} \vec{\mu} \cdot \left[\frac{(\vec{r} - \vec{R}_N) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0) \vec{1} - (\vec{r} - \vec{R}_N)(\vec{r} - \vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^3} \right] \cdot \vec{B} \quad (IV.42)$$

con

$$\vec{L}(\vec{R}_N) = (\vec{r} - \vec{R}_N) \times \vec{p} \quad (IV.43)$$

$$\vec{L}(\vec{r}_0) = (\vec{r} - \vec{r}_0) \times \vec{p} \quad (IV.44)$$

De las ecs. (IV.28) y (IV.42) se obtiene entonces la expresión para la contribución diamagnética al tensor de apantallamiento:

$$\sigma_{gg}^d(\vec{r}_o) = \sigma_{gg}^d(\vec{R}_N) - \frac{1}{2c^2} [(\vec{r}_o - \vec{R}_N)_{g'} \langle (\vec{r} - \vec{R}_N)_{g'} / r_N^3 \rangle + (\vec{r}_o - \vec{R}_N)_{g''} \langle (\vec{r} - \vec{R}_N)_{g''} / r_N^3 \rangle] \quad (IV.45)$$

$$\sigma_{gg'}^d(\vec{r}_o) = \sigma_{gg'}^d(\vec{R}_N) + \frac{1}{2c^2} (\vec{r}_o - \vec{R}_N)_g \langle (\vec{r} - \vec{R}_N)_{g'} / r_N^3 \rangle \quad (IV.46)$$

con $g \neq g'$ y

$$\langle 0 \rangle = 2 \sum_j^{oc.} c_{,j}^{0+} c_{,j}^0 \quad (IV.47)$$

Para la contribución paramagnética se obtiene

$$\sigma_{gg}^P(\vec{r}_o) = \sigma_{gg}^P(\vec{R}_N) - \frac{1}{2c^2} \{ (\vec{r}_o - \vec{R}_N)_{g'} \left(\frac{L_g}{r^3}, P_{g''} \right) - (\vec{r}_o - \vec{R}_N)_{g''} \left(\frac{L_g}{r^3}, P_{g'} \right) \} \quad (IV.48)$$

$$\sigma_{gg'}^P(\vec{r}_o) = \sigma_{gg'}^P(\vec{R}_N) + \frac{1}{2c^2} (\vec{r}_o - \vec{R}_N)_g \left(\frac{L_g}{r^3}, P_{g''} \right) \quad (IV.49)$$

donde

$$\left(\frac{L_g}{r^3}, P_{g'} \right) = 2c^2 \sum_j^{oc.} [c_{,j}^{0+} H^{\mu g} c_{,j} (\vec{r}_o \times \vec{B})_{g'} + c.c.] \quad (IV.50)$$

$\vec{\sigma}(\vec{R}_N)$ indica el observable calculado con origen para el potencial vector en el núcleo N.

Para una elección \bar{r}_0 del origen de $\bar{A}(\bar{r})$ el segundo término en la ec. (IV.42) es:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2c} \bar{B} \cdot \bar{L}(\bar{r}_0) &= \frac{1}{2c} \bar{B} \cdot (\bar{r} - \bar{r}_0) \times \dot{\bar{p}} = \\ &= \frac{1}{2c} \bar{B} \cdot (\bar{r} \times \dot{\bar{p}}) - \frac{1}{2c} \bar{B} \cdot \bar{r}_0 \times \dot{\bar{p}} = \\ &= \frac{1}{2c} \bar{B} \cdot \bar{L} + \frac{1}{2c} (\bar{r}_0 \times \bar{B}) \cdot \dot{\bar{p}} \end{aligned} \quad (IV.51)$$

Por lo tanto la perturbación, hasta el primer orden en el parámetro $(\bar{r}_0 \times \bar{B})$, cambia en $\frac{1}{2c} (\bar{r}_0 \times \bar{B}) \cdot \dot{\bar{p}}$ con respecto al valor correspondiente a elegir dicho origen coincidente con el origen de coordenadas del sistema.

En consecuencia, la corrección de primer orden a los orbitales ψ_j de la ec. (IV.26) es suma de dos contribuciones, la primera proviene del operador $\frac{1}{2c} L_g$ y la segunda del operador $\frac{1}{2c} p_g$. Estas correcciones se pueden expresar como:

$$B_g \psi_j^{B_g} \quad \text{y} \quad (\bar{r}_0 \times \bar{B})_g \psi_j^{(\bar{r}_0 \times \bar{B})_g} \quad (IV.52)$$

con $g = x, y, z$ (coordenadas cartesianas).

Sea $\psi_j(\bar{r}, \bar{B}, 0)$ un orbital molecular solución de Hartree-Fock en presencia del campo \bar{B} para la elección de origen del potencial vector coincidente con el origen de coordenadas.

Para la elección arbitraria \bar{r}_0 de origen para el potencial vector el orbital molecular ψ_j se transforma en:

$$\psi_j(\bar{r}, \bar{B}, \bar{r}_o) \cong \psi_j(\bar{r}, \bar{B}, o) \exp. \left(\frac{ie}{2\hbar c} (\bar{r}_o \times \bar{r}) \cdot \bar{B} \right) \quad (IV.53)$$

de acuerdo con lo visto en las ecs. (IV.31) a (IV.36).

Si se desarrolla la ec. (IV.53) hasta primer orden en \bar{B} , se obtiene:

$$\begin{aligned} \psi_j(\bar{r}, \bar{B}, \bar{r}_o) &= \psi_j(\bar{r}, o, o) + B_g \psi_j^g(\bar{r}, o, o) \\ &+ \frac{ie}{2\hbar c} B_g (\bar{r}_o \times \bar{r})_g \psi_j(\bar{r}, o, o) + O(B^2) \end{aligned} \quad (IV.54)$$

donde $\psi_j(\bar{r}, o, o) = \psi_j^{(o)}(\bar{r})$ es el orbital molecular en ausencia de perturbación; y ψ_j^g es la corrección de primer orden al orbital molecular j en presencia del campo externo \bar{B} .

De acuerdo con la ec. (IV.52), $\psi_j(\bar{r}, \bar{B}, \bar{r}_o)$ se puede desarrollar en la forma:

$$\psi_j(\bar{r}, \bar{B}, \bar{r}_o) \cong \psi_j^{(o)}(\bar{r}) + B_g \psi_j^g(\bar{r}, o, o) + (\bar{r}_o \times \bar{B})_g \psi_j^{(\bar{r}_o \times \bar{B})g} \quad (IV.55)$$

Por lo tanto debe verificarse que:

$$\frac{ie}{2\hbar c} B_g (\bar{r}_o \times \bar{r})_g \psi_j^{(o)} = (\bar{r}_o \times \bar{B})_g \psi_j^{(\bar{r}_o \times \bar{B})g} \quad (IV.56)$$

para asegurar invariancia de medida. Dicho en pocas palabras debe verificarse que

$$r \psi_j^{(o)}(\bar{r}) = \psi_j^{(\bar{r}_o \times \bar{B})} \quad (IV.57)$$

Este resultado, que se obtiene de consideraciones generales, vale rigurosamente sólo para la solución exacta de Hartree-Fock. Por lo tanto, el alejamiento de la ec. (IV.57) para cálculos con base limitada, da una medida de la falta de capacidad de la base para asegurar invariancia de medida. Luego, es razonable⁽⁴¹⁾ extender la base $\{\chi\}$ de forma tal que incluya las funciones $r\{\chi\}$. Esto, implica una subsecuente adición de funciones $rr\{\chi\}$, y así siguiendo. Las sucesivas adiciones serán de importancia decreciente.

Por otro lado, para lograr invariancia de medida en las ecs. (IV.45), (IV.46), (IV.48) y (IV.49) debe verificarse:

$$\sigma_{gg}(\bar{r}_0) = \sigma_{gg}(\bar{R}_N) \quad (IV.58)$$

y

$$\sigma_{gg'}(\bar{r}_0) = \sigma_{gg'}(\bar{R}_N) \quad (IV.59)$$

para la suma de ambas contribuciones, diamagnética y paramagnética. Entonces debe verificarse:

$$\langle (\bar{r} - \bar{R}_N)_{g'} / r_N^3 \rangle = - \left(\frac{L_g}{r_N^3}, P_{g''} \right) \quad (IV.60)$$

$$\left(\frac{L_g}{r_N^3}, P_{g'} \right) = - \left(\frac{L_g}{r_N^3}, P_g \right) \quad (IV.61)$$

Estas relaciones son ciertas sólo para las soluciones exactas de Hartree-Fock y también se verifican⁽¹²⁹⁾ en el método de Hartree-Fock acoplado.

Arrighini, Maestro y Moccia⁽⁴¹⁾ compararon para una serie de moléculas los resultados experimentales con los obtenidos a partir de las ecs. (IV.45), (IV.46), (IV.48) y (IV.49) para distintas elecciones del origen \bar{r}_0 , efectuando cálculos con base limitada. Por lo tanto, las conclusiones de estos autores se refieren a una serie de discusiones sobre cuál es la mejor elección del origen para el potencial vector para cada molécula en particular.

Para cálculos con base limitada, entonces, la dificultad estriba en elegir el mejor origen, incrementar el tamaño de la base y seguir probando en estas direcciones sin obtener, en la mayoría de los casos, resultados realmente satisfactorios.

IV.4 Base de orbitales atómicos invariantes de medida

Una aproximación diferente para el cálculo de constantes de apantallamiento magnético, consiste en el uso de orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO)⁽¹²⁾.

Los orbitales atómicos GIAO $\{\chi\}$ se construyen a partir de una base de orbitales atómicos $\{\phi\}$ que son justamente los orbitales atómicos en ausencia de campo:

$$\chi_{\mu} = \phi_{\mu} \exp. \left[\frac{ie}{\hbar c} \bar{A}_{\mu} \cdot \bar{r} \right] \quad (IV.62)$$

donde $\bar{A}_{\mu} = \frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{R}_{\mu}$ es el valor del vector potencial \bar{A} en la posición nuclear \bar{R}_{μ} en que está centrado el orbital atómico ϕ_{μ} .

En presencia del campo magnético los orbitales moleculares se escriben

como combinación lineal de los orbitales atómicos $\{\chi_\mu\}$.

Esta elección asegura que los elementos de matriz del hamiltoniano de un electrón involucran solamente "diferencias" de vector potencial y son por lo tanto invariantes respecto de la elección del origen de coordenadas. Mc Weeny⁽¹³⁰⁾ analizó el problema de invariancia de medida cuando se usa base atómica GIAO.

El hamiltoniano de un electrón tiene elementos de matriz del tipo

$$\langle \chi_p | h | \chi_q \rangle = \int [\exp(i \alpha (\bar{A}_p - \bar{A}_q) \cdot \bar{r})] \phi_p^* \left\{ \frac{1}{2} \left[\bar{p} + \frac{e}{c} (\bar{A} - \bar{A}_q) \right]^2 + V \right\} \phi_q \, d\tau \quad (IV.63)$$

donde el hamiltoniano de un electrón es

$$h = \frac{1}{2m} \left(-i \hbar \bar{\nabla} + \frac{e}{c} \bar{A} \right)^2 + V \quad (IV.64)$$

y se verifica la propiedad:

$$\left(-i \hbar \bar{\nabla} + \frac{e}{c} \bar{A} \right)^2 \chi_q = [\exp(-i \alpha \bar{A}_q \cdot \bar{r})] \left\{ \left[-i \hbar \bar{\nabla} + \frac{e}{c} (\bar{A} - \bar{A}_q) \right]^2 + V \right\} \phi_q \quad (IV.65)$$

Un cambio del potencial vector a

$$\bar{A}' = \frac{1}{2} \bar{B} \times (\bar{r} - \bar{r}_0) \quad (IV.66)$$

implica una traslación en el origen de coordenadas o un cambio de medida en el origen del potencial vector. La primera interpretación corresponde a un cambio

de origen, corrimiento o traslación de la molécula. Es decir, si se hace una traslación \bar{r}_0 del origen de coordenadas, se verifica:

$$\begin{aligned}\bar{r} &\rightarrow \bar{r}' = \bar{r} - \bar{r}_0 \\ \bar{A}_p - \bar{A}_q &= \bar{A}'_p - \bar{A}'_q\end{aligned}\tag{IV.67}$$

En la segunda interpretación, es decir un cambio de medida o de origen del potencial vector se obtiene:

$$\langle \chi'_p | h' | \chi'_q \rangle = \{ \exp [-i \alpha \bar{r}_0 \cdot (\bar{A}_p - \bar{A}_q)] \langle \chi_p | h | \chi_q \rangle \tag{IV.68}$$

O sea que h sufre una transformación unitaria que se esquematiza en la forma:

$$h \rightarrow h' = U h U^\dagger \tag{IV.69}$$

donde U es una matriz diagonal con elementos

$$U_{pp} = \exp (-i \alpha \bar{r}_0 \cdot \bar{A}_p) \tag{IV.70}$$

Los autovalores de h' y h (ambos en presencia del campo \bar{B}), están relacionados en forma correspondiente. Los coeficientes que describen los orbitales moleculares ocupados componen una matriz T y, claramente, se cumple que

$$T' = U T \tag{IV.71}$$

Tanto la carga como la matriz densidad se transforman de acuerdo con:

$$P' = 2(U T) (U T)^\dagger = 2 U T T^\dagger U = U P U^\dagger \tag{IV.72}$$

y los elementos primados se diferencian de los no primados, sólo por un factor de fase:

$$P_{qp}^{\prime} = P_{qp} \exp \{-i \alpha \bar{r}_0 \cdot (\bar{A}_p - \bar{A}_q)\} \quad (\text{IV.73})$$

Para el modelo de partícula "independiente", la energía en presencia del campo es:

$$E = \text{tr } h P = \sum_{pq} h_{pq} P_{qp} \quad (\text{IV.74})$$

tr = traza

La ec.(IV.74) es invariante de medida frente a traslaciones o cambio de origen en virtud de las ecs.(IV.68) y (IV.73).

Formalmente se encuentra un resultado similar al extenderse sobre la teoría LCAO-SCF, en la que el hamiltoniano h se reemplaza por el hamiltoniano de Fock F :

$$F = h + G(P) \quad (\text{IV.75})$$

Los elementos de la matriz G dependen de la matriz P y sufren exactamente la misma transformación (ec.(IV.68)) que los elementos de h .

Epstein⁽¹²⁹⁾ puntualizó que el uso de los orbitales GIAO asegura invariancia traslacional si se evalúan propiedades de primer orden en el campo externo uniforme y $\{\phi_{\mu}\}$ es la solución exacta para campo nulo. Epstein también señaló que sería más correcto efectuar una determinación variacional de los vectores \bar{R}_{μ} que aparecen en los factores de fase en lugar de elegirlos directamente iguales a las posiciones nucleares en las que están centrados los orbitales atómicos ϕ_{μ} .

Dalgaard⁽¹³¹⁾ mostró algunos argumentos interesantes en favor del uso de los GIAO que se comentan a continuación.

Si se parte de la ecuación de Schrödinger para un electrón:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\bar{r} - \bar{R}_g) \right] \phi_s(\bar{r} - \bar{R}_g) = \epsilon_s^0 \phi_s^0(\bar{r} - \bar{R}_g) \quad (IV.76)$$

(donde $V(\bar{r} - \bar{R}_g)$ es la función energía potencial) y se incluye formalmente el campo magnético, la ec.(IV.76) se transforma en:

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left[-i \hbar \bar{\nabla} - \frac{e}{c} \bar{A}(\bar{r}) \right]^2 + V(\bar{r} - \bar{R}_g) \right\} \chi_s(\bar{r}) = \epsilon_s^0 \chi_s(\bar{r}) \quad (IV.77)$$

La energía orbital es la misma para las ecs.(IV.76) y (IV.77). Por la invariancia de la densidad de la función de onda se cumple:

$$|\phi_s|^2 = |\chi_s|^2 \quad (IV.78)$$

y esta ecuación sugiere la forma

$$\chi_s = \phi_s \exp(i f) \quad (IV.79)$$

Sakurai⁽¹³²⁾ obtuvo que la solución deseada es:

$$\chi_{sg}(\bar{r}) = \phi_s(\bar{r} - \bar{R}_g) \exp \left[\frac{ie}{\hbar c} \int_{\bar{r}_g}^{\bar{r}} \bar{A}(\bar{r}') \cdot d\bar{r}' \right] \quad (IV.80)$$

donde el camino de integración es arbitrario, pues $\bar{\nabla} \times \bar{A} = 0$.

Una transformación de medida:

$$\begin{aligned}\bar{A} &\rightarrow \bar{A} + \bar{\nabla} \psi \\ \nabla^2 \psi &= 0\end{aligned}\tag{IV.81}$$

implica la siguiente transformación en los orbitales

$$\chi_{\mu} \rightarrow \chi_{\mu} \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} [\psi(\bar{r}) - \psi(\bar{l}_g)] \right\}\tag{IV.82}$$

Si ahora se relaja la condición $\bar{\nabla} \times \bar{A} = 0$, el camino de integración en la ec. (IV.80) debe estar bien definido. Para tener en cuenta qué es lo que sucede para campo externo no nulo ($\bar{B} = \bar{\nabla} \times \bar{A} \neq 0$), Dalgaard utilizó la representación de la Química Cuántica⁽¹³³⁾ de operadores que actúan sobre un espacio de referencia formado por estados del tipo

$$\{ | \rangle = \pi_{gs} a_{gs}^+ |q v \rangle \}\tag{IV.83}$$

que son productos de operadores de creación que actúan sobre el cuasivacío. Este autor encontró que el operador densidad de corriente para la transformación (IV.81) es:

$$J(\bar{r}, \bar{A} + \bar{\nabla} \psi) = \exp(i\varphi) J(\bar{r}, \bar{A}) \exp(-i\varphi)\tag{IV.84}$$

donde

$$\varphi = \frac{e}{\hbar c} \sum_{gs} \psi(\bar{l}_g) a_{gs}^+ a_{gs}\tag{IV.85}$$

Los otros operadores se transforman similarmente y se concluye que siempre que los orbitales atómicos puedan expresarse en la forma (IV.80) hay invariancia

exacta de medida.

En cálculos prácticos hay que especificar el camino a través del cual se calcula el factor de fase en la ec.(IV.80).

Para un campo externo homogéneo \bar{B} el potencial vectorial es:

$$\bar{A}(\bar{r}) = \frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{r} \quad (IV.86)$$

Si se elige un camino recto

$$s(t) = \ell + (r - \ell) t; \quad t \in [0, 1] \quad (IV.87)$$

para efectuar la integración en la ec.(IV.84), se obtiene que el factor de fase es:

$$\exp \left[\frac{ie}{2\hbar c} \bar{B} \times \bar{\ell}_g \cdot \bar{r} \right] \quad (IV.88)$$

para el orbital atómico $\chi_{sg}(\bar{r})$. Si se calcula $\bar{\ell}_g$ variacionalmente para cada orbital atómico χ_{sg} con el hamiltoniano que aparece en la ec.(IV.77) se obtiene que el valor óptimo de $\bar{\ell}_g$ es:

$$\bar{\ell}_g = \bar{R}_g \quad (IV.89)$$

o sea la elección de London⁽¹²⁾. Dalgaard concluyó entonces que estos orbitales son los correctos para el cálculo de propiedades que involucran el primer orden en el campo externo y no órdenes superiores.

Para el cálculo del tensor de apantallamiento hay que sumar al potencial vectorial $\bar{A}(\bar{r})$ el correspondiente a un momento dipolar magnético nuclear $\bar{\mu}$ en la posición nuclear \bar{R} .

$$\bar{A}_\mu = \frac{\bar{\mu} \times (\bar{r} - \bar{R})}{|\bar{r} - \bar{R}|^3} \quad (IV.90)$$

Este potencial vector \bar{A}_μ sólo depende de diferencias de vectores posición. La requerida invariancia traslacional ya está asegurada por la invariancia de la distribución de corrientes inducidas ímplicita en la solución de campo uniforme.

Por lo tanto, no es necesario hacer nuevas modificaciones en la función de onda por "factores de medida". Es suficiente obtener la energía en presencia de un dipolo de prueba infinitesimal por perturbaciones de primer orden usando como funciones de onda no perturbadas, la solución con el campo uniforme ya obtenida.

La perturbación debida al dipolo tiene elementos de matriz:

$$\langle \chi_p | h_{dip} | \chi_q \rangle = \frac{e^2}{mc^2} \langle \chi_p | \bar{A} \cdot \bar{A}_\mu | \chi_q \rangle + \frac{e}{mc} \langle \chi_p | \bar{A}_\mu \cdot \bar{p} | \chi_q \rangle \quad (IV.91)$$

y, nuevamente, la traslación a través del campo uniforme induce una transformación en la cual

$$\langle \chi'_p | h'_{dip} | \chi'_q \rangle = \{ \exp[-i \alpha \bar{r}_0 \cdot (\bar{A}_p - \bar{A}_q)] \} \langle \chi_p | h_{dip} | \chi_q \rangle \quad (IV.92)$$

La energía debida a la perturbación es, entonces:

$$E_{dip} = \text{tr}(h_{dip})^P = \sum_{pq} (h_{dip})_{pq} P_{qp} \quad (IV.93)$$

que por las ecs. (IV.73) y (IV.91) es invariante.

Si se desarrolla P en potencias del campo externo y uniforme \bar{B} :

$$P = P^0 + (iB)P^1 + (iB)^2P^2 + \dots \quad (IV.94)$$

el término en la ec.(IV.93) que es bilineal en \bar{B} y $\bar{\mu}$ determina las componentes del tensor de apantallamiento.

La conclusión entonces es que, mediante el uso de GIAO's se obtienen resultados invariantes de medida aún cuando se use una base mínima de valencia para describir la función de onda.

IV.5 Otros métodos de cálculo del tensor de apantallamiento magnético invariantes de medida

El método propuesto por Ditchfield^{(11(b)), (34)} utiliza orbitales atómicos GIAO para describir la base en la aproximación LCAO de la Teoría de Orbitales Moleculares y constituye una, de varias aproximaciones para lograr cálculos independientes de la medida. Los métodos que se citan más abajo son independientes de medida en el siguiente sentido: a) los orígenes del potencial vectorial están predeterminados; b) no se elige un único origen sino que hay varios. Las distintas aproximaciones de este tipo son:

- 1) distintos orígenes para distintos orbitales atómicos GIAO (Ditchfield^{(11(b),34)});
- 2) distintos orígenes para distintos orbitales moleculares localizados: IGLO (Schindler y Kutzelnigg⁽¹³⁴⁾);
- 3) distintos orígenes para distintos pares de orbitales (pares de orbitales atómicos o pares de orbitales moleculares) (Levy y Ridard⁽⁴⁷⁾).

El primero de estos métodos es bien conocido por sus aplicaciones a varias moléculas pequeñas y es el que se eligió en el desarrollo de esta tesis. Las dos restantes son mucho más recientes y sus beneficios en cálculos CHF standard no ha sido demostrado aún.

Las mejoras que podrían introducir estos dos métodos 2) y 3), probablemente radiquen en el hecho de que una elección apropiada del origen de medida reduce las contribuciones diamagnética y paramagnética al apantallamiento y, por lo tanto, se minimiza la contribución paramagnética, que es la más difícil de calcular.

En el método 2) se eligen diversos orígenes para orbitales moleculares localizados y en consecuencia se obtienen las contribuciones diamagnética y paramagnética "locales" al apantallamiento, siendo la segunda bastante pequeña. La ventaja de tener términos "locales" con pequeños errores con respecto al cálculo CHF standard se realiza a expensas de calcular muchos términos adicionales.

En el tercer método, el de Levy y Ridard⁽⁴⁷⁾, se eligen distintos orígenes para distintos pares de orbitales (atómicos o moleculares). La energía de segundo orden se escribe entonces en términos de contribuciones de pares, que no son observables físicos y por lo tanto, la teoría no es necesariamente invariante de medida.

CAPITULO V

CALCULO TEORICO DEL CORRIMIENTO QUIMICO
APROXIMACION HARTREE-FOCK NO ACOPLADO

V. CALCULO TEORICO DEL CORRIMIENTO QUIMICO. APROXIMACION HARTREE-FOCK
NO ACOPLADO

V.1 Introducción

En esta sección se recuerda brevemente cómo se determina el corrimiento químico en la espectroscopía de R.M.N.

Si se aplica un campo magnético externo y uniforme a un sistema de núcleos con momentos magnéticos, éstos tienden a alinearse paralelos al campo magnético.

Bajo condiciones apropiadas es posible que los núcleos absorban energía de un campo magnético secundario y oscilante con frecuencias en la región de la radiofrecuencia. Estas absorciones dan lugar al fenómeno de R.M.N.

Las propiedades magnéticas de un núcleo se pueden describir mejor en términos del momento angular asociado a su spin. Este se puede representar por medio de un operador vectorial \vec{I} que obedece las relaciones de momento angular en mecánica cuántica.

El estado de spin de un núcleo N se describe por medio de dos números cuánticos I_N y M_{I_N} .

$$I_N^2 |I_N, M_{I_N}\rangle = I_N(I_N + 1) |I_N, M_{I_N}\rangle \quad (V.1)$$

$$I_{Nz} |I_N, M_{I_N}\rangle = M_{I_N} |I_N, M_{I_N}\rangle$$

con $I_N \geq 0$, entero o semientero y

$$M_{I_N} = -I_N, -(I_N - 1), \dots, 0, \dots, (I_N - 1), I_N$$

Los momentos magnético angular y nucleares se comportan como vectores paralelos.

Se cumple:

$$\bar{\mu}_N = \gamma_N \hbar \bar{I}_N \quad (V.2)$$

La energía de interacción entre este momento magnético y el campo magnético externo y uniforme \bar{B}_0 es

$$E_B = -\bar{\mu}_N \cdot \bar{B}_0 = \mu_{N_z} B_0 = \gamma_N \hbar I_{N_z} B_0 \quad (V.3)$$

si se supone que el eje z coincide con la dirección del campo B_0 . El campo externo separa los $2I_N + 1$ niveles de energía con separación $\gamma_N \hbar B_0$ entre niveles consecutivos. Un campo secundario oscilante de frecuencia apropiada induce transiciones entre los niveles Zeeman sujetas a la regla de selección $\Delta M_{I_N} = \pm 1$. Por lo tanto la condición de resonancia es

$$\hbar \nu_N = \gamma_N \hbar B_0 \quad (V.4)$$

En consecuencia un núcleo N de la molécula da lugar a una sola señal de resonancia de frecuencia ν_N .

El entorno molecular incorpora campos magnéticos que se superponen al externo y que son, además, proporcionales a este. Al colocar una molécula en un campo externo los electrones se mueven formando corrientes que producen este campo inducido sobre cada uno de los núcleos presentes. El campo magnético

en la posición de un determinado núcleo es:

$$\bar{B}^N = \bar{B}_o + \bar{B}_{ind}^{(N)} = \bar{B}_o - \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_N \bar{B}_o \quad (V.5)$$

y por lo tanto el campo local es:

$$\bar{B}^N = (\mathbf{1} - \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_N) \bar{B}_o \quad (V.6)$$

Este campo local depende de la orientación de la molécula relativa al campo externo y en consecuencia $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_N$ es un tensor de nueve componentes llamado "tensor de apantallamiento magnético". En líquidos y gases las moléculas se mueven rápidamente y por lo tanto es la traza de este tensor, σ_N , lo que se relaciona con las mediciones experimentales de corrimientos químicos.

$$\sigma_N = \frac{1}{3} (\sigma_{N_{xx}} + \sigma_{N_{yy}} + \sigma_{N_{zz}}) \quad (V.7)$$

Para un tipo dado de núcleo con distintos entornos electrónicos hay un σ_N asociado a cada uno de ellos. Por lo tanto hay una señal de resonancia para cada posición químicamente distinta. La condición de resonancia incluyendo el apantallamiento es:

$$\nu_N = \frac{\gamma \overset{\cdot}{\sigma}_N B_o}{2\pi} (1 - \sigma_N) \quad (V.8)$$

El desplazamiento de la señal de resonancia debido a variaciones en el apantallamiento magnético es el "corrimiento químico" δ :

$$\delta = \frac{\nu_N - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \quad (V.9)$$

En la ec.(V.9) ν_{ref} es la posición de la señal de resonancia de esa especie nuclear en un determinado compuesto que se considera como referencia. La definición de corrimiento químico en la ec.(V.9) es adimensional y lo expresa en ppm.

En este trabajo de tesis las constantes de apantallamiento se calcularon en ppm. y por lo tanto la expresión equivalente a la ec.(V.9) para los corrimientos químicos es:

$$\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_N \quad | - \text{ppm} \quad (V.10)$$

V.2 Formulación teórica del cálculo del tensor de apantallamiento magnético

El hamiltoniano electrónico que describe una molécula de capa cerrada en el campo magnético debido a la combinación del campo externo y los momentos magnéticos $\bar{\mu}_N, \bar{\mu}_{N'}$, es:

$$H(\bar{B}, \bar{\mu}) = \frac{1}{2m} \sum_j [\bar{p}_j + \frac{e}{c} \bar{A}(\bar{r}_j)]^2 - 2 \sum_N^{\text{átomos}} \frac{e^2 z_N}{r_{jN}} + \sum_{j \neq l} \sum \frac{e^2}{r_{jl}} + \sum_{N \neq N'} \sum \frac{e^2 z_N z_{N'}}{R_{NN'}} \quad (V.11)$$

donde:

c = velocidad de la luz

$\sum_{j \neq l} \sum$ = indica sumatoria sobre los electrones

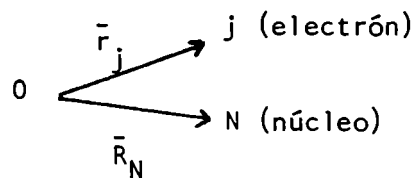
Σ_N = indica sumatoria sobre todos los núcleos

m = masa del electrón

$\bar{p}_j = -i\hbar\bar{\nabla}_j$: momento lineal asociado al electrón j ; y:

$$\bar{A}(\bar{r}_j) = \frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{r}_j + \sum_N^{\text{átomos}} \frac{\bar{\mu}_N \times \bar{r}_{jN}}{r_{jN}^3} \quad (\text{V.12})$$

es el vector potencial debido al campo externo \bar{B} y los momentos magnéticos de los núcleos N que están ubicados en las posiciones \bar{R}_N .



En el esquema anterior \bar{r}_j es el vector distancia del electrón j a un origen arbitrario 0 que coincide con el origen del potencial vector;

$$\bar{r}_{jN} = \bar{r}_j - \bar{R}_N$$

$$\bar{r}_{j\ell} = \bar{r}_j - \bar{r}_\ell$$

$$\bar{R}_{NN'} = \bar{R}_N - \bar{R}_{N'}$$

Si en la ec.(V.11) se considera, por simplicidad, un solo momento magnético y se utiliza la expresión (V.12) para el potencial vectorial, se obtiene:

$$\begin{aligned}
H(\vec{B}, \vec{\mu}_N) = & H^0 + \sum_{\alpha} B_{\alpha} H_{\alpha}^{10} + \sum_{\alpha} \mu_{N\alpha} H_{N\alpha}^{01} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} H_{\alpha\beta}^{20} B_{\beta} + \\
& + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} H_{N\alpha\beta}^{11} \mu_{N\beta} + \dots
\end{aligned} \tag{V.13}$$

donde B_{α} y B_{β} son las componentes cartesianas α y β del campo externo.

En la ec.(V.13) aparecen distintas contribuciones al desarrollo en serie del hamiltoniano:

$$H^0 = \sum_j \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_N \frac{e^2 z_N}{r_{jN}} \right] + \sum_{j \neq \ell} \sum \frac{e^2}{r_{j\ell}} + \sum_{N \neq N'} \sum \frac{e^2 z_N z_{N'}}{R_{NN'}} \tag{V.14}$$

$$H_{\alpha}^{10} = \frac{-ie\hbar}{2mc} \sum_j L_{j\alpha} = \frac{-ie\hbar}{2mc} \sum_j (\vec{r}_j \times \vec{v})_{\alpha} \tag{V.15}$$

$$H_{\alpha\beta}^{20} = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_j (r_j^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{j\alpha} r_{j\beta}) \tag{V.16}$$

$$H_{N\alpha}^{01} = \frac{-ie\hbar}{mc} \sum_j L_{jN\alpha} r_{jN}^{-3} = \frac{-ie\hbar}{mc} \sum_j \frac{(\vec{r}_{jN} \times \vec{v})_{\alpha}}{r_{jN}^3} \tag{V.17}$$

$$H_{N\alpha\beta}^{11} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j (\vec{r}_j \cdot \vec{r}_{jN} \delta_{\alpha\beta} - r_{j\alpha} r_{jN\beta}) / r_{jN}^3 \tag{V.18}$$

H^0 es el hamiltoniano en ausencia de campo magnético. Al resolver la ecuación de Schrödinger para H^0

$$H^0 \Psi = E \Psi \quad (V.19)$$

se obtiene un conjunto de funciones de onda no perturbadas $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_n$ correspondientes a cada uno de los autovalores de la energía $E_0 < E_1 < \dots < E_n$. Ψ_0 es la función de onda correspondiente al estado fundamental.

En presencia del campo magnético externo y del momento magnético $\bar{\mu}_N$, la energía es:

$$E(\bar{B}, \bar{\mu}_N) \approx E_0 - \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} B_{\alpha} - \sum_{\alpha} \mu_{N_{\alpha}} B_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} \sigma_{N_{\alpha\beta}} \mu_{N_{\beta}} + \dots \quad (V.20)$$

donde:

γ : momento magnético permanente de la molécula que vale cero para una configuración de capa cerrada.

$\sum_{\alpha} \mu_{N_{\alpha}} B_{\alpha}$: representa la interacción directa entre el momento magnético y el campo externo.

$\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta}$: describe la polarización diamagnética de la molécula. El momento magnético total (en dirección α) asociado a las corrientes inducidas por el campo magnético externo es $\sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta}$; $\chi_{\alpha\beta}$ es la componente $\alpha\beta$ del tensor de susceptibilidad magnética molecular.

El quinto término en la ec. (V.20) representa la interacción entre el campo externo \bar{B} y el campo magnético secundario (en dirección α) en el núcleo N

debido a las corrientes inducidas. Este campo magnético inducido es $\sum_{\beta} \sigma_{N\alpha\beta} B_{\beta}$, y $\sigma_{N\alpha\beta}$ es la componente $\alpha\beta$ del tensor de apantallamiento magnético en el núcleo N.

Las componentes del tensor de apantallamiento magnético $\vec{\sigma}$, se pueden obtener como la derivada parcial segunda de la energía con respecto a las componentes cartesianas, α y β , del campo magnético externo \vec{B} y del momento magnético $\vec{\mu}_N$ del núcleo N, respectivamente:

$$\sigma_{N\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 E(\vec{B}, \vec{\mu}_N)}{\partial \vec{B}_{\alpha} \partial \vec{\mu}_{N\beta}} \right]_{\vec{\mu}_N = \vec{B} = 0} \quad (V.21)$$

En la ec.(V.20) se observa que lo que interesa es calcular el término de la energía que es bilineal en el campo magnético.

La función de onda del estado fundamental, Ψ_0 , se transforma ahora en $\Psi(\vec{B}, \vec{\mu}_N)$, y la energía correspondiente es:

$$E(\vec{B}, \vec{\mu}_N) = \langle \Psi(\vec{B}, \vec{\mu}_N) | H(\vec{B}, \vec{\mu}_N) | \Psi(\vec{B}, \vec{\mu}_N) \rangle \quad (V.22)$$

Si se utiliza la teoría de perturbaciones para calcular el tensor de apantallamiento se debe suponer que tanto \vec{B} como $\vec{\mu}_N$ son pequeños y entonces es válido el desarrollo en serie de la función de onda y la energía alrededor de los valores de campo nulo:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{B}, \vec{\mu}_N) &= \Psi_0 + \sum_{\alpha} \frac{\partial \Psi(\vec{B}, \vec{\mu}_N)}{\partial B_{\alpha}} \Big|_0 B_{\alpha} + \sum_{\alpha} \frac{\partial \Psi(\vec{B}, \vec{\mu}_N)}{\partial \mu_{N\alpha}} \Big|_0 \mu_{N\alpha} + \dots = \\ &= \Psi_0 + \sum_{\alpha} \Psi_0^{10} B_{\alpha} + \sum_{\alpha} \Psi_0^{01} \mu_{N\alpha} + \dots \end{aligned} \quad (V.23)$$

$$E(\bar{B}, \bar{\mu}_N) = E_0 + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{10} B_{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} E_{N_{\alpha\beta}}^{11} \mu_{N_{\beta}} + \dots \quad (V.24)$$

De las ecs.(V.13), (V.22) y (V.23) se obtiene que el término de la energía que es bilineal en \bar{B} y $\bar{\mu}_N$ es:

$$E_{N_{\alpha\beta}}^{11} = \langle \Psi_0 | H_{N_{\alpha\beta}}^{11} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H_{N_{\alpha}}^{01} | \Psi_0^{10} \rangle + \langle \Psi_0 | H_{\alpha}^{10} | \Psi_{N_{\beta}}^{01} \rangle \quad (V.25)$$

Si ahora se desarrollan Ψ_{β}^{10} y $\Psi_{N_{\beta}}^{01}$ en función del conjunto completo $\{\Psi_k\}$ de soluciones de la ec.(V.19), se obtiene:

$$\Psi_{\beta}^{10} = \sum_{k \neq 0}^{\infty} C_{k\beta}^{10} \Psi_k \quad (V.26)$$

y

$$C_{k\beta}^{10} = -(E_k - E_0)^{-1} \langle \Psi_k | H_B^{10} | \Psi_0 \rangle \quad (V.27)$$

con expresiones similares para $\Psi_{N_{\beta}}^{01}$.

En síntesis, aplicando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger se obtienen dos contribuciones al tensor de apantallamiento magnético:

$$\sigma_{N_{\alpha\beta}} = \sigma_{N_{\alpha\beta}}^d + \sigma_{N_{\alpha\beta}}^p \quad (V.28)$$

$$\sigma_{N_{\alpha\beta}}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \langle \Psi_0 | \sum_j (\bar{r}_j \cdot \bar{r}_{jN} \delta_{\alpha\beta} - r_{j\alpha} r_{jN\beta}) r_{jN}^{-3} | \Psi_0 \rangle \quad (V.29)$$

$$\sigma_{N\alpha\beta}^p = \frac{-e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_{k \neq 0}^{\infty} (E_k - E_0)^{-1} \{ \langle \Psi_0 | \sum_j L_{j\alpha} | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \sum_{\ell} L_{\ell\beta} r_{\ell N}^{-3} | \Psi_0 \rangle \} \quad (V.30)$$

donde $\sigma_{N\alpha\beta}^d$ y $\sigma_{N\alpha\beta}^p$ son las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento. La contribución diamagnética no presenta dificultades para su cálculo, ya que sólo incluye valores medios en el estado fundamental. El término paramagnético en cambio contiene los estados excitados. La ec.(V.30) requiere el conocimiento de los estados excitados discretos e incluye integración sobre el continuo. Las expresiones para $L_{j\alpha}$ y $L_{jN\alpha}$ son:

$$L_{j\alpha} = (\bar{r}_j \times \bar{v})_{\alpha} \quad (V.31)$$

$$L_{jN\alpha} = [(\bar{r}_j - \bar{R}_N) \times \bar{v}]_{\alpha} \quad (V.32)$$

V.3 Teoría de Orbitales Moleculares aplicada al cálculo del tensor de apantallamiento magnético

Como se vio en el Capítulo III, cuando se emplea la Teoría de los Orbitales Moleculares, el estado fundamental Ψ_0 de una molécula de capa cerrada con $2N$ electrones se representa por medio de un determinante de Slater⁽¹⁰⁶⁾:

$$\Psi_0 = | \Psi_1 \bar{\Psi}_1 \dots \Psi_N \bar{\Psi}_N | \quad (V.33)$$

y en la aproximación LCAO cada orbital molecular Ψ_j se escribe como combinación lineal de orbitales atómicos ϕ_{ν} :

$$\Psi_j = \sum_v^m C_{vj} \phi_v \quad (V.34)$$

donde m es el número de orbitales atómicos de la base y los coeficientes C_{vj} se obtienen resolviendo las ecuaciones de Roothaan en forma autoconsistente.

Para obtener las expresiones que definen las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento es necesario evaluar el término bilineal en la energía $E_{N\alpha\beta}^{11}$ (ec.V.25), teniendo en cuenta que el estado fundamental es el determinante de Slater de la ec.(V.33) y que además hay que determinar cuáles son los estados excitados Ψ_k en los que se desarrollan Ψ_β^{10} y $\Psi_{N\beta}^{01}$ (ec.(V.26)).

Es suficiente analizar el operador H_β^{10} definido por la ec.(V.15)

$$H_\beta^{10} = - \left(\frac{ie\hbar}{2mc} \right) \sum_j L_{j\beta} \quad (V.35)$$

ya que las conclusiones resultan válidas también para $H_{N\beta}^{01}$ (ec.(V.17)).

Como $\sum_j \bar{L}_j$ es suma de operadores de un electrón, los únicos estados excitados Ψ_k que pueden dar contribuciones no nulas a los elementos de matriz del tipo $\langle \Psi_0 | \bar{L}_j | \Psi_k \rangle$ que aparecen en el desarrollo de la ec.(V.25), y más explícitamente en las ecs.(V.26) y (V.27), son aquéllos que corresponden a excitaciones simples del determinante de partida Ψ_0 que representa al estado fundamental. Sólo los estados excitados singletes Ψ_ℓ^m dan elementos de matriz no nulos para el operador \bar{L}_j :

$$\langle \Psi_0 | \sum_j \bar{L}_j | \Psi_\ell^m \rangle = \sqrt{2} \{ \langle \Psi_\ell(1) | \bar{L}_1 | \Psi_m(1) \rangle \} \quad (V.36)$$

con

$${}^1\Psi_{\ell}^m = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\Psi_1 \bar{\Psi}_1 \dots \Psi_{\ell} \bar{\Psi}_m \dots| - |\Psi_1 \bar{\Psi}_1 \dots \bar{\Psi}_m \Psi_{\ell} \dots| \} \quad (V.37)$$

Para cualquier operador de un electrón \dot{M}_i se verifica:

$$\langle \Psi_0 | \sum_j M_i | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_j^{oc.} \langle \Psi_j(1) | M_i | \Psi_j(1) \rangle \quad \text{para diamagn} \quad (V.38)$$

y

$$\langle \Psi_0 | \sum_i M_i | {}^1\Psi_j^m \rangle = \sqrt{2} \{ \langle \Psi_j(1) | M_1 | \Psi_m(1) \rangle \} \quad \text{para el paramagn.} \quad (V.39)$$

Utilizando todas estas propiedades es posible obtener las expresiones que corresponden a las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento y que son equivalentes a las ecuaciones más generales (V.29) y (V.30) obtenidas en la sección anterior:

$$\sigma_{N_{\alpha\beta}}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j^{oc.} \langle \Psi_j | (\vec{r} \cdot \vec{r}_{N_{\alpha\beta}} \delta_{\alpha\beta} - r_{\alpha} r_{N_{\beta}}) / r_N^3 | \Psi_j \rangle \quad (V.40)$$

$$\sigma_{N_{\alpha\beta}}^p = - \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_j \sum_m^{oc.vac.} ({}^1E_j^m - E_0)^{-1} \{ \langle \Psi_j | L_{\alpha} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | L_{N_{\beta}} r_N^{-3} | \Psi_j \rangle +$$

$$\langle \Psi_j | L_{N_{\alpha}} r_N^{-3} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | L_{\beta} | \Psi_j \rangle \} \quad (V.41)$$

La energía de transición singlete es:

$${}^1E_j^m - E_0 = \epsilon_m - \epsilon_j - J_{jm} + 2K_{jm} \quad (V.42)$$

donde J_{jm} y K_{jm} son las integrales de Coulomb e Intercambio, respectivamente, que ya fueron definidas en el Capítulo III.

Las expresiones (V.40) y (V.41) corresponden a la aproximación UCHF⁽⁹⁾ (Hartree-Fock no acoplado). En esta aproximación se desprecian los términos extradiagonales en la resolución de las ecuaciones acopladas⁽⁶⁾ de primer orden de Roothaan-Hartree-Fock.

Si se usa la base de orbitales atómicos definida por la ec. (V.34) se obtienen las siguientes expresiones para las contribuciones al tensor de apantallamiento:

$$\sigma_{\alpha\beta}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \phi_\mu | (\bar{r} \cdot \bar{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_{N\beta}) / r_N^3 | \phi_\nu \rangle \quad (V.43)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^p = - \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_j \sum_m^{oc.vac.} (\epsilon_m - \epsilon_j - J_{jm} + 2K_{jm})^{-1}$$

$$\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{j\mu}^* C_{m\nu} C_{m\lambda}^* C_{j\sigma} [\langle \phi_\mu | L_\alpha | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\lambda | L_{N\beta} / r_N^3 | \phi_\sigma \rangle + \quad (V.44)$$

$$\langle \phi_\mu | L_{N\beta} / r_N^3 | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\lambda | L_\alpha | \phi_\sigma \rangle]$$

Barfield y Grant⁽¹⁹⁾ utilizaron las expresiones (V.43) y (V.44) para el cálculo del tensor de apantallamiento magnético en una serie de moléculas.

Las integrales que aparecen en las ecs. (V.43) y (V.44) son de los siguientes tipos:

$$\langle \phi_{\mu}(A) | O_A | \phi_{\nu}(A) \rangle \quad (V.45a)$$

$$\langle \phi_{\mu}(B) | O_A | \phi_{\nu}(B) \rangle \quad (V.45b)$$

$$\langle \phi_{\mu}(A) | O_A | \phi_{\nu}(B) \rangle \quad (V.45c)$$

$$\langle \phi_{\mu}(A) | O_A | \phi_{\nu}(C) \rangle \quad (V.45d)$$

donde O_A es alguno de los operadores, que aparecen en las ecs. (V.43) y (V.44) centrado en el átomo A y, ϕ_{μ} y ϕ_{ν} son orbitales atómicos centrados en los átomos $A \neq B \neq C$.

Barfield y Grant sólo tuvieron en cuenta las integrales monocéntricas (ec. V.45a) y bicéntricas simétricas (ec. V.45b). En consecuencia, las integrales del tipo $\langle A | O_A | B \rangle$ y $\langle B | O_A | C \rangle$ se desprecian en esta aproximación.

Barfield y Grant⁽¹⁹⁾ efectuaron los cálculos de las integrales citadas aplicando el método de Pitzer y colaboradores⁽¹³⁵⁾ para átomos de la primera fila de la tabla periódica. Utilizaron el método semiempírico INDO⁽¹³⁾ de la Teoría de Orbitales Moleculares para describir la función de onda.

En algunos de los resultados que se informan en el Capítulo VIII se utilizó el método descrito extendiendo el cálculo a átomos de la segunda fila de la tabla periódica y utilizando, además de la función de onda INDO, la que provee el método MNDO. Dichos resultados dieron origen a una publicación⁽¹⁷⁾.

Los resultados que se obtienen a partir de las expresiones (V.43) y (V.44) dependen del origen que se elija para describir el potencial vector que define al campo magnético externo. En esta Tesis se utilizaron orbitales atómi-

cos invariantes de medida (GIAO)⁽¹²⁾ para describir la base. En el Capítulo IV se discutieron los beneficios que ofrece esta elección sobre la de incrementar el número de funciones de la base para obtener invariancia de medida.

Entre los antecedentes de cálculo de corrimientos químicos con base GIAO se puede citar el método propuesto por Ditchfield⁽³⁵⁾ que corresponde al esquema Hartree-Fock acoplado; el de Ellis y colaboradores⁽⁵⁷⁾ que utiliza el método semiempírico INDO para describir la función de onda y la teoría de perturbaciones finitas para incluir la perturbación y los de Garber y colaboradores⁽⁷¹⁾ y Dobosh y colaboradores⁽⁷⁹⁾ que también utilizaron el método INDO y la base GIAO para calcular corrimientos químicos de hidrógeno y carbono para una serie de moléculas.

En los cálculos correspondientes a la aproximación perturbativa de Hartree-Fock no acoplado (UCHF) que se informan en esta Tesis, se tuvieron en cuenta, al igual que en el trabajo de Barfield y Grant⁽¹⁹⁾, sólo las integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas. Además, se utilizó la base atómica GIAO para calcular dichas integrales.

En la siguiente sección se describen los pasos por medio de los cuales se obtuvieron las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento utilizando una base atómica de orbitales GIAO.

V.4 Inclusión de una base de orbitales atómicos GIAO

Los orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO) se introdujeron en el cálculo de orbitales moleculares desarrollando cada orbital molecular ψ_j en la base $\{\chi\}$ de orbitales atómicos GIAO.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (V.46)$$

En la ec.(V.46) las funciones de la base están dadas por

$$\chi_{\mu} = f_{\mu} \phi_{\mu} \quad (V.47)$$

donde ϕ_{μ} es el orbital atómico en ausencia de perturbación y f_{μ} es un factor de fase definido por

$$f_{\mu} = \exp\left[-\frac{i}{c} \bar{A}_{\mu} \cdot \bar{r}\right] \quad (V.48)$$

con

$$\bar{A}_{\mu} = \frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{R}_{\mu} \quad (V.49)$$

\bar{A}_{μ} es el valor del potencial vector en la posición nuclear \bar{R}_{μ} correspondiente al átomo en el cual está centrado el orbital atómico ϕ_{μ} , como se describió en el Capítulo IV.

Ahora corresponde ver cómo se modifican las ecs.(V.43) y (V.44) para las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento cuando la base de orbitales atómicos es GIAO.

El hamiltoniano electrónico para una molécula de capa cerrada en presencia del campo externo \bar{B} es, como se vio en la ec.(V.11)

$$H(\bar{B}, \mu_N) = \frac{1}{2m} \sum_j \left[\bar{p}_j + \frac{e}{c} \left(\frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{r}_j + \sum_N \frac{\bar{\mu}_N \times \bar{r}_{jN}}{r_{jN}^3} \right) \right]^2 + V \quad (V.50)$$

donde V representa la función de energía potencial.

Cuando el operador representado por la ec.(V.50) actúa sobre un orbital atómico GIAO, el efecto es el que se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
 \{H(\bar{B}, \bar{\mu}_N)\} f_\mu \phi_\mu &= \left\{ \frac{1}{2m} \sum_j [\bar{p}_j + \frac{e}{c} \left(\frac{1}{2} \bar{B} \times \bar{r}_j + \sum_j \frac{\bar{\mu}_N \times \bar{r}_{jN}}{r_{jN}^3} \right) \right]^2 + V \right\} f_\mu \phi_\mu \\
 &= f_\mu \left\{ \frac{1}{2m} \sum_j [\bar{p}_j + \frac{e}{c} \left(\frac{1}{2} \bar{B} \times (\bar{r}_j - \bar{R}_\mu) \right) + \right. \\
 &\quad \left. \sum_N \frac{\bar{\mu}_N \times \bar{r}_{jN}}{r_{jN}^3} \right]^2 + V \right\} \phi_\mu
 \end{aligned} \tag{V.51}$$

o sea que el efecto del hamiltoniano sobre un orbital atómico GIAO es transformar la dependencia con el origen en la ec.(V.50) (o ec.(V.11)) del vector potencial a un factor de fase.

Si ahora se desarrolla el cuadrado que aparece en la ec.(V.51) se obtienen los siguientes términos en $\{H(\bar{B}, \bar{\mu}_N)\} f_\mu \phi_\mu$:

$$\begin{aligned}
 H(\bar{B}, \bar{\mu}_N) f_\mu \phi_\mu &= f_\mu \{H^0\} \phi_\mu + \sum_\alpha f_\mu B_\alpha \{H_\alpha^{10}\} \phi_\mu + \sum_\alpha \mu_{N_\alpha} f_\mu \{H_{N_\alpha}^{01}\} \phi_\mu + \\
 &\quad \sum_\alpha \sum_\beta B_\alpha f_\mu \{H_{N_{\alpha\beta}}^{11}\} \phi_\mu \mu_{N_\beta} + \dots
 \end{aligned} \tag{V.52}$$

donde

$$f_\mu \{H_\alpha^{10}\} \phi_\mu = f_\mu \left(\frac{-i e \hbar}{2mc} \right) \sum_j [(\bar{r}_j - \bar{R}_\mu) \times \bar{v}]_\alpha \phi_\mu \tag{V.53}$$

$$f_{\mu} \{H_{N_{\alpha}}^{01}\} \phi_{\mu} = f_{\mu} \left(\frac{-i e \hbar}{mc} \right) \sum_j \frac{(\bar{r}_{jN} \times \bar{v})_{\alpha}}{r_{jN}^3} \quad (V.54)$$

$$f_{\mu} \{H_{N_{\alpha\beta}}^{11}\} \phi_{\mu} = f_{\mu} \frac{e^2}{2mc^2} \left\{ \sum_j [(\bar{r}_j - \bar{R}_{\mu}) \cdot \bar{r}_{jN} \delta_{\alpha\beta} - (\bar{r}_j - \bar{R}_{\mu})_{\alpha} \bar{r}_{jN_{\beta}}] r_{jN}^{-3} \right\} \phi_{\mu} \quad (V.55)$$

Si se comparan las ecs.(V.52), (V.53), (V.54) y (V.55) con sus similares (V.15), (V.16), (V.17) y (V.18) se puede ver que el efecto de cada uno de los operadores sobre un orbital GIAO χ_{μ} es la aparición de un factor de fase f_{μ} y además que la coordenada \bar{r}_j del electrón medida a partir de un origen arbitrario debe reemplazarse por $\bar{r}_j - \bar{R}_{\mu}$:

$$1 \rightarrow f_{\mu} = \exp. \left(- \frac{i}{c} \bar{A}_{\mu} \cdot \bar{r} \right) \quad (V.56)$$

$$\bar{r}_j \rightarrow \bar{r}_j - \bar{R}_{\mu} \quad (V.57)$$

Si ahora se siguen los mismos pasos que llevaron a las ecs. (V.43) y (V.44), teniendo en cuenta los efectos mostrados en las ecs.(V.52) a (V.55) se obtienen las siguientes expresiones para las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento:

$$\sigma_{\alpha\beta}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (f_{\mu}^* f_{\nu}) \langle \phi_{\mu} | (\bar{r}_{\nu} \cdot \bar{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu\alpha} r_{N\beta}^3) / r_N^3 | \phi_{\nu} \rangle \quad (V.58)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^P = \frac{-e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_j \sum_m \text{oc.vac.} (\ddot{\epsilon}_m - \epsilon_j - J_{jm} + 2K_{jm})^{-1} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{j\mu}^* C_{m\nu} C_{m\lambda}^* C_{j\sigma}$$

$$(f_\mu^* f_\nu) (f_\lambda^* f_\sigma) [\langle \phi_\mu | L_{\nu\alpha} | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\lambda | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\sigma \rangle + \langle \phi_\mu | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle$$

$$\langle \phi_\lambda | L_{\sigma\beta} | \phi_\sigma \rangle] \quad (V.59)$$

con:

$$\bar{r}_\nu = \bar{r} - \bar{R}_\nu; \quad \bar{r}_N = \bar{r} - \bar{R}_N;$$

$$L_{\nu\alpha} = [(\bar{r} - \bar{R}_\nu) \times \bar{v}]_\alpha \quad (V.60)$$

En esta tesis sólo se tuvieron en cuenta las integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas en la evaluación de las ecs.(V.58) y (V.59), como lo hicieron Barfield y Grant para una base atómica $\{\phi\}$. Por lo tanto, el producto de factores de fase del tipo $f_\mu^* f_\nu$ se puede ignorar, pues $\bar{R}_\mu = \bar{R}_\nu$ y $\bar{R}_\lambda = \bar{R}_\sigma$ en todos los casos.

Las contribuciones monocéntricas a las ecs.(V.58) y (V.59) coinciden con las que se consideraron en la descripción del método de Barfield y Grant. Para las contribuciones bicéntricas al cálculo de las componentes del tensor de apantallamiento, se verifica que:

$$\sigma_{\alpha\beta}^d(\text{GIAO}) = \sigma_{\alpha\beta}^d(\text{Barfield y Grant})$$

$$- \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (f_\mu^* f_\nu) \langle \phi_\mu | \frac{(\bar{R} - \bar{R}_N) \cdot (\bar{r} - \bar{R}_N) \delta_{\alpha\beta} - (\bar{R} - \bar{R}_N)_\alpha (\bar{r} - \bar{R}_N)_\beta}{|\bar{r} - \bar{R}_N|^3} | \phi_\nu \rangle \quad (V.61)$$

$$\begin{aligned}
\langle \chi_\mu | \bar{L} | \chi_\nu \rangle \text{ (GIAO)} &= (f_\mu^* f_\nu) \langle \phi_\mu | (\bar{r} - \bar{R}_\nu) \times \bar{p} | \phi_\nu \rangle \\
&= (f_\mu^* f_\nu) [\langle \phi_\mu | (\bar{r} - \bar{R}_N) \times \bar{p} | \phi_\nu \rangle \\
&\quad + \langle \phi_\mu | (\bar{R}_N - \bar{R}_\nu) \times \bar{p} | \phi_\nu \rangle] \tag{V.62}
\end{aligned}$$

El segundo término en la ec.(V.62) es consecuencia de la base GIAO.

Las expresiones (V.58) y (V.59) son las que se utilizaron en esta tesis para efectuar los cálculos de corrimientos químicos en la aproximación perturbativa UCHF con base atómica GIAO.

CAPITULO VI

CALCULO DE PROPIEDADES DE SEGUNDO ORDEN INCLUYENDO
EXCITACIONES DOBLES: HARTREE-FOCK ACOPLADO,
TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO

VI. CALCULO DE PROPIEDADES DE SEGUNDO ORDEN INCLUYENDO EXCITACIONES DOBLES: HARTREE-FOCK ACOPLADO. TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO.

En este capítulo se describe el método que se utilizó en esta tesis para calcular el tensor de apantallamiento magnético en el esquema de Hartree-Fock acoplado⁽⁶⁾. Nakatsuji⁽²⁰⁾ probó que la energía de segundo orden $E^{(2)}$ de la teoría de Hartree-Fock acoplado puede escribirse en forma exacta como una simple suma sobre los estados cuando se incluyen excitaciones dobles para describir los estados excitados. En las secciones siguientes se describe el método propuesto por Nakatsuji y por último, se desarrolla su aplicación al cálculo del tensor de apantallamiento magnético.

VI.1 Cálculo de $E^{(2)}$ a partir de configuraciones simplemente excitadas

•
Cuando se estudian sistemas de muchos electrones en presencia de una perturbación de un electrón, se pueden evaluar las propiedades de interés usando teoría de perturbaciones.

Si se conoce el conjunto completo de autofunciones $|n\rangle$ y autovalores E_n del hamiltoniano H_0 (hamiltoniano de orden cero) en ausencia de perturbación:

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{VI.1})$$

y

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_v^N p_v^2 + V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{VI.2})$$

para un sistema de N electrones con función potencial $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$, la perturbación se puede representar por medio de un hamiltoniano H_1 y la propiedad de

segundo orden que sea de interés para el caso particular que se trate, se puede calcular a partir de la expresión de la energía de segundo orden expresada como suma sobre los estados ⁽¹³⁶⁾:

$$E^{(2)} = \sum' \frac{\langle 0 | H_1 | n \rangle \langle n | H_1 | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (\text{VI.3})$$

La ec.(VI.3) indica suma sobre un número infinito de estados excitados e incluye, por supuesto, la integración sobre el continuo.

Como es imposible obtener un conjunto exacto de autofunciones que verifiquen la ec.(VI.1), a menudo se reemplaza el estado fundamental $|0\rangle$ por la autofunción de Hartree-Fock Ψ_0 (para un sistema de capa cerrada) y $|n\rangle$ por las configuraciones simplemente excitadas Ψ_{mi} construidas a partir de orbitales moleculares ocupados de Hartree-Fock $\{i\}$, y orbitales moleculares vacantes $\{m\}$. Con esta aproximación se obtiene para E_0 la expresión

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle \quad (\text{VI.4})$$

y E_n se reemplaza por

$$E_{mi} = \langle \Psi_{mi} | H_0 | \Psi_{mi} \rangle \quad (\text{VI.5})$$

Para tener en cuenta la perturbación representada por H_1 , se puede suponer que la función de onda perturbada es:

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{mi} C_{mi} S_{mi}^+ \Psi_0 \quad (\text{VI.6})$$

donde Ψ_0 es el determinante de Slater conocido, compuesto por orbitales moleculares doblemente ocupados; S_{mi}^+ es el operador de excitación definido por:

$$S_{mi}^+ = (a_{m\alpha}^+ a_{i\alpha} + a_{m\beta}^+ a_{i\beta}) / \sqrt{2} \quad (VI.7)$$

para perturbaciones que no dependen del spin :

$$S_{mi}^+ = (a_{m\alpha}^+ a_{i\alpha} - a_{m\beta}^+ a_{i\beta}) / \sqrt{2} \quad (VI.8)$$

para perturbaciones lineales en el spin; $a_{m\alpha}^+$ y $a_{i\alpha}^+$ son los operadores de creación y destrucción que satisfacen las reglas de anticonmutación de fermiones.

Usando el teorema de Brioullin para Ψ_0 se obtiene el valor aproximado $\tilde{E}^{(2)}$ de la energía de segundo orden a partir de la ecuación secular correspondiente a la ec.(VI.6):

$$\tilde{E}^{(2)} = \sum_{mi} \langle 0 | H_1 S_{mi}^+ | 0 \rangle C_{mi} \quad (VI.9)$$

donde los coeficientes C_{mi} son solución de la ecuación de primer orden:

$$(E_0 - E_{mi}) C_{mi} = \langle 0 | S_{mi} H_1 | 0 \rangle + \sum_{\substack{nj \\ (\neq mi)}} \langle 0 | S_{mi} H_0 S_{nj}^+ | 0 \rangle C_{nj} \quad (VI.10)$$

donde

$$|0\rangle = \Psi_0 ; E_0 = \langle 0 | H_0 | 0 \rangle \text{ y}$$

$$E_{mi} = \langle 0 | S_{mi} H_0 S_{mi}^+ | 0 \rangle$$

Si en la ec.(VI.10) se desprecia el término correspondiente al acoplamiento de configuraciones a través de H_0 las expresiones que se obtienen para los coeficientes y la energía de segundo orden son:

$$C_{mi} = \frac{\langle 0 | S_{mi} H_1 | 0 \rangle}{E_0 - E_{mi}} \quad (\text{VI.11})$$

$$\tilde{E}^{(2)} = \sum_{mi} \frac{\langle 0 | H_1 S_{mi}^+ | 0 \rangle \langle 0 | S_{mi} H_1 | 0 \rangle}{E_0 - E_{mi}} \quad (\text{VI.12})$$

La ec.(VI.12) es una forma aproximada de la ec.(VI.3).

En la descripción hecha hasta aquí H_0 no es el hamiltoniano de Hartree-Fock sino el hamiltoniano exacto en ausencia de la perturbación. Si en cambio, se parte del hamiltoniano de Hartree-Fock, H_{00} ($H_{00} \Psi_0 = E_{00} \Psi_0$; $E_{00} = \sum_i^{\text{ocup}} 2 \epsilon_i$) se obtiene la siguiente expresión para la energía de segundo orden:

$$\tilde{E}^{(2)} = \sum_{mi} \frac{\langle 0 | H_1 S_{mi}^+ | 0 \rangle \langle 0 | S_{mi} H_1 | 0 \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_m} \quad (\text{VI.13})$$

donde ϵ_i y ϵ_m son las energías orbitales.

La ec.(VI.13) corresponde a la aproximación UCHF de Dalgarno⁽¹³⁷⁾.

Las ecs.(VI.9) y (VI.10) se pueden escribir en forma matricial:

$$\tilde{E}^{(2)} = \langle 0 | H_1 S^+ | 0 \rangle \Phi \quad (\text{VI.14})$$

$$\langle 0 | S H_1 | 0 \rangle + (A - E_0 \mathbb{1}) \Phi = 0 \quad (\text{VI.15})$$

con

$$A = \langle 0 | S H_0 S^+ | 0 \rangle \quad (\text{VI.16})$$

La ec.(VI.12) se obtuvo despreciando en la ec.(VI.16) los términos no diagonales.

La expresión para $E^{(2)}$ se puede escribir en forma más simple si se diagonaliza A. Sea U la matriz que representa una transformación unitaria que diagonaliza esta matriz que es hermítica (U también diagonaliza la matriz $A - E_0 \mathbb{1}$). Se cumple entonces:

$$U^\dagger A U = D \quad (VI.17)$$

donde D es una matriz diagonal de elementos reales D_{mi} .

S^+ y Φ se transforman en R^+ y Φ' , respectivamente:

$$R^+ = S^+ U \quad \text{y} \quad \Phi' = U^\dagger \Phi \quad (VI.18)$$

La ec.(VI.17) se escribe entonces en la forma:

$$\langle 0 | R_{mi} H_0 R_{nj}^+ | 0 \rangle = \delta_{mm} \delta_{ij} D_{mi} \quad (VI.19)$$

y

$$D_{mi} = \langle 0 | R_{mi} H_0 R_{mi}^+ | 0 \rangle \quad (VI.20)$$

Por lo tanto D_{mi} es la energía asociada a la configuración $R_{mi}^+ \psi_0$.

La ec.(VI.6) se reescribe en la forma:

$$\Psi = \psi_0 + \sum_{mi} C_{mi}' R_{mi}^+ \psi_0 \quad (VI.21)$$

y las ecs.(VI.14) y (VI.15) son ahora:

$$E^{(2)} = \langle 0 | H_1 R^+ | 0 \rangle \Phi' \quad (\text{VI.22})$$

$$\langle 0 | R H_1 | 0 \rangle + (D - E_0) \Phi' = 0 \quad (\text{VI.23})$$

De la comparación de las ecs. (VI.21), (VI.22) y (VI.23) con las ecs. (VI.6), (VI.14) y (VI.15) se puede ver que estas ecuaciones acopladas son invariantes ante transformaciones unitarias. La ec. (VI.23) es equivalente a:

$$C'_{mi} = \frac{\langle 0 | R_{mi} H_1 | 0 \rangle}{E_0 - D_{mi}} \quad (\text{VI.24})$$

sin aproximación, es decir, sin haber eliminado los términos de acoplamiento.

De las ecs. (VI.22) y (VI.24) se obtiene:

$$E^{(2)} = \sum_{mi} \frac{\langle 0 | H_1 R_{mi}^+ | 0 \rangle \langle 0 | R_{mi} H_1 | 0 \rangle}{E_0 - D_{mi}} \quad (\text{VI.25})$$

La ec. (VI.25) incluye todos los términos de acoplamiento a pesar de su similitud con la ec. (VI.12).

VI.2 Cálculo de $E^{(2)}$ incluyendo configuraciones doblemente excitadas.

Hartree-Fock acoplado

La teoría de Hartree-Fock acoplado es esencialmente un método variacional basado en la búsqueda del mejor determinante Ψ_{CHF} que es autofunción del hamiltoniano perturbado $H_0 + H_1$

$$\Psi_{\text{CHF}} = || 1^c 2^c \dots N^c || \quad (\text{VI.26})$$

donde i^c representa el orbital molecular perturbado y se puede escribir como:

$$i^c = i + i_1 + i_2 + \dots \quad (\text{VI.27})$$

En la ec.(VI.27), i es el orbital molecular de Hartree-Fock en ausencia de perturbación, y i_1 e i_2 representan las correcciones de primer y segundo orden, respectivamente, en la perturbación representada por H_1 .

Aquí interesa el cálculo de $E^{(2)}$. Por lo tanto, en la ec.(VI.27) sólo es necesario conocer las correcciones i_1 e i_2 . Pero nuevamente, en virtud del teorema de Brioullin, i_2 no contribuye al cálculo de $E^{(2)}$ (20).

Cuando se reemplaza i^c por $i + i_1$ en el determinante de la ec.(VI.26), y se desarrolla el mismo, se obtiene una suma de determinantes que incluyen: Ψ_0 , i_1 una vez, i_1 dos veces, etc.. Si se hace la simplificación de eliminar aquellos determinantes que incluyen más de tres correcciones orbitales, la función de onda resultante se puede escribir en la forma:

$$\Psi = \pi \left(1 + \sum_{mi} C_{mi} S_{mi}^+ + \frac{1}{2} \sum_{mi} \sum_{nj} C_{mi} C_{nj} S_{mi}^+ S_{nj}^+ \right) \Psi_0 \quad (\text{VI.28})$$

con π constante de normalización.

La energía $E^{(2)}$ que se obtiene variacionalmente a partir de la función de onda que se muestra en la ec.(VI.28) es idéntica a la energía de segundo orden de CHF que se obtendría utilizando la función de onda perturbada que se escribió en la ec.(VI.26).

La ec.(VI.28) incluye la contribución de configuraciones doblemente excitadas en el último término. Esta es una corrección de segundo orden escrita como producto de correcciones de primer orden.

La energía de segundo orden que se obtiene variacionalmente a partir de la función de prueba de la ec.(VI.28) es:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= \sum_{mi} (C_{mi}^* \langle 0 | S_{mi} H_1 | 0 \rangle + \langle 0 | H_1 S_{mi}^+ | 0 \rangle) + \sum_{mi} \sum_{nj} C_{mi}^* C_{nj} \\
 & (\langle 0 | S_{mi} H_0 S_{nj}^+ | 0 \rangle - \delta_{mn} \delta_{ij} E_0) + \frac{1}{2} \sum_{mi} \sum_{nj} (C_{mi}^* C_{nj}^* \langle 0 | S_{mi} S_{nj} H_0 | 0 \rangle \\
 & + C_{mi} C_{nj} \langle 0 | H_0 S_{nj}^+ S_{mi}^+ | 0 \rangle) \quad (VI.29)
 \end{aligned}$$

Las perturbaciones que interesan en el cálculo de propiedades de segundo orden son reales o bien imaginarias puras y, por lo tanto, los C_{mi} son todos reales o todos imaginarios puros. Para sistemas de capa cerrada, además, todas las integrales respecto de H_0 se pueden elegir reales. En consecuencia, la ec.(VI.29) se puede escribir en la forma matricial:

$$E^{(2)} = 2 \Phi^* \langle 0 | S H_1 | 0 \rangle + \Phi^* (A \pm B - E_0 \mathbb{1}) \Phi \quad (VI.30)$$

La matriz A está definida en la ec.(VI.16) y B es:

$$B = \langle 0 | H_0 (S^+)^t S^+ | 0 \rangle = \langle 0 | S S^t H_0 | 0 \rangle \quad (VI.31)$$

$(S^+)^t$ es la traspuesta del vector fila S^+ . Los signos \pm frente a la matriz B, en la ec.(VI.30), corresponden a perturbaciones reales o imaginarias puras, respectivamente. Φ^* es el conjugado hermítico del vector columna Φ (cuando la perturbación es real $\Phi^* = C^t$, y cuando es imaginaria pura $\Phi^* = \Phi^t$).

Sea V una matriz ortogonal que diagonaliza la suma de matrices $A \pm B$, o equivalentemente, $A \pm B - E_0 \mathbb{1}$. Por lo tanto se verifica:

$$V^t(A \pm B)V = T \quad (VI.32)$$

donde T es una matriz diagonal con elementos T_{mi} . Las transformaciones ortogonales correspondientes a S^t y Φ son:

$$Q^+ = S^+V \quad C' = V^tC \quad (VI.33)$$

La ec.(VI.32), se puede reescribir en la forma

$$\langle 0 | Q_{mi}^+ H_o Q_{nj}^+ | 0 \rangle \pm \langle 0 | H_o Q_{mi}^+ Q_{nj}^+ | 0 \rangle = \delta_{mm} \delta_{ij} (D_{mi}^+ \pm K_{mi}^+) \quad (VI.34)$$

con

$$T_{mi} = D_{mi}^+ \pm K_{mi}^+ \quad (VI.35)$$

$$D_{mi}^+ = \langle 0 | Q_{mi}^+ H_o Q_{mi}^+ | 0 \rangle \quad (VI.36)$$

$$K_{mi}^+ = \langle 0 | H_o Q_{mi}^+ Q_{mi}^+ | 0 \rangle$$

D_{mi}^+ es la energía asociada a la configuración $Q_{mi}^+ \Psi_o$. La integral K_{mi}^+ se llama de intercambio generalizada porque si se reemplaza Q_{mi}^+ por S_{mi}^+ corresponde a la integral de intercambio $\pm K_{mi}$ entre los orbitales m e i:

$$K_{mi} = \langle 0 | H_o S_{mi}^+ S_{mi}^+ | 0 \rangle \quad (VI.37)$$

Los signos \pm frente a K_{mi} corresponden a los operadores de excitación singlete y triplete definidos en las ecs.(VI.7) y (VI.8), respectivamente.

Equivalentemente, la energía $E^{(2)}$ de la ec.(VI.30) se reescribe en la forma:

$$E^{(2)} = \Phi^{1*} \langle 0 | Q H_1 | 0 \rangle + \Phi^{1*} (T - E_0^{(1)}) \Phi \quad (VI.38)$$

Estableciendo que esta energía de segundo orden es estacionaria frente a pequeños cambios en C_{mi}^1 , y usando que T es una matriz diagonal, se obtiene la solución variacional

$$C_{mi}^1 = \frac{\langle 0 | Q_{mi} H_1 | 0 \rangle}{E_0 - D_{mi}^1 \mp K_{mi}^1} \quad (VI.39)$$

Por lo tanto la energía $E^{(2)}$ asociada a la función de onda de la ec.(VI.28) es:

$$E^{(2)} = \sum_{mi} \frac{\langle 0 | H_1 Q_{mi}^+ | 0 \rangle \langle 0 | Q_{mi} H_1 | 0 \rangle}{E_0 - D_{mi}^1 \mp K_{mi}^1} \quad (VI.40)$$

donde el signo (-) frente a K_{mi}^1 corresponde a una perturbación real y el signo (+) a una imaginaria pura.

La ec.(VI.39) es equivalente a la ecuación de CHF ordinaria⁽⁶⁾, a pesar de su simplicidad. El cálculo de la ec.(VI.40) no precisa de un procedimiento iterativo, sino sólo de una diagonalización.

En su trabajo⁽²⁰⁾, Nakatsuji probó en forma explícita la identidad entre la energía de segundo orden de la ec.(VI.40) y la correspondiente a la teoría de CHF⁽¹³⁶⁾.

Para mayor claridad se transcriben las ecuaciones de CHF para el cálculo $E^{(2)}$.

Para perturbaciones independientes del spin (como en el cálculo del tensor de apantallamiento), la ecuación acoplada de Hartree-Fock para la corrección orbital de primer orden i_1 de la ec.(VI.27) es:

$$[h_0(\mu) - \epsilon_i^0] i_1(\mu) + [h_1(\mu) + g_1(\mu) - \epsilon_i^1] i(\mu) = 0 \quad (VI.41)$$

donde h_0 es el operador de Fock no perturbado, ϵ_i^0 la energía orbital, h_1 el operador de perturbación de un electrón definido por:

$$H_1 = \sum_{\mu} h_1(\mu) \quad (VI.42)$$

y g_1 es el operador:

$$g_1(\mu) = \sum_j^{oc.} [\int d\tau_{\nu} j_1^*(\nu) r_{\mu\nu}^{-1} (2 - P_{\mu\nu}) j(\nu) + \int d\tau_{\nu} j^*(\nu) r_{\mu\nu}^{-1} (2 - P_{\mu\nu}) j_1(\nu)] \quad (VI.43)$$

En la ec. (VI.43) $P_{\mu\nu}$ es el operador de permutación conocido. El operador g_1 definido en la ec. (VI.43) es el responsable del "término de autoconsistencia". Cuando se desarrolla la corrección hasta el primer orden i_1 en los orbitales vacantes m , la ecuación (VI.41) se reescribe en la forma:

$$(\epsilon_m^0 - \epsilon_i^0) C_{mi} + \langle m | h_1 | i \rangle + \sum_{nj} [C_{nj} (2\langle mj | in \rangle - \langle mj | ni \rangle) + C_{nj}^* (2\langle mn | ij \rangle - \langle mn | ji \rangle)] = 0 \quad (VI.44)$$

donde:

$$\langle mj | in \rangle = \int \int d\tau_1 d\tau_2 m^*(1) j^*(2) r_{12}^{-1} i(1) n(2) \quad (VI.45)$$

y la energía de segundo orden calculada usando la solución de la ec. (VI.44) es:

$$E_{CHF}^{(2)} = \sum_{mi} (C_{mi} \langle i | h_1 | m \rangle + C_{mi}^* \langle m | h_1 | i \rangle) \quad (VI.46)$$

VI.3 Aplicación al cálculo del tensor de apantallamiento

Como se ha visto en los capítulos precedentes, el tensor de apantallamiento magnético está compuesto por dos contribuciones: diamagnética y paramagnética. La primera de ellas se obtiene calculando el operador:

$$H_{N\alpha\beta}^{11} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \frac{(\bar{r}_j \cdot \bar{r}_j N^{\delta_{\alpha\beta}} - r_{j\alpha} r_{jN\beta})}{r_{jN}^3} \quad (VI.47)$$

sobre el estado fundamental. Luego, sólo debe tenerse en cuenta la contribución paramagnética al tensor de apantallamiento porque sólo en ella están involucrados los cálculos sobre estados excitados.

Aquí se describe la aplicación de la ec.(VI.30) a ese cálculo, que corresponde, como ya se ha dicho al cálculo CHF. Como la perturbación es imaginaria pura la energía a segundo orden es:

$$E^{(2)} = 2 \Phi^* \langle 0 | S_{H_1} | 0 \rangle + \Phi^* (A - B - E_0 \mathbb{1}) \Phi \quad (VI.48)$$

y la ecuación de primer orden para obtener los coeficientes Φ es:

$$\langle 0 | S_{H_1} | 0 \rangle + (A - B - E_0 \mathbb{1}) \Phi = 0 \quad (VI.49)$$

Se se reemplaza la ec.(VI.49) en la ec.(VI.48) se obtiene fácilmente:

$$E^{(2)} = - \langle 0 | H_1 S^+ | 0 \rangle (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \langle 0 | S_{H_1} | 0 \rangle \quad (VI.50)$$

si se tiene en cuenta que las matrices A y B son reales y simétricas.

Llamando m y n a los orbitales moleculares vacantes, e i y j a los ocupados, la ec.(VI.50) se reescribe en la forma:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= - \sum_{mi} \langle 0 | H_1 S_{mi}^+ | 0 \rangle \sum_{nj} \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{mi, nj} \langle 0 | S_{nj} H_1 | 0 \rangle = \\
 &= - \sum_{mi} \langle 0 | H_1 S_{mi}^+ | 0 \rangle \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{mi, nj} \langle 0 | S_{nj} H_1 | 0 \rangle
 \end{aligned} \quad (VI.51)$$

Si h_1 es el operador definido por $H_1 = \sum_{\mu} h_1(\mu)$, se obtiene:

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{mi \\ nj}} \langle i | h_1 | m \rangle \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{mi, nj} \langle n | h_1' | j \rangle \quad (VI.52)$$

Para el cálculo de la contribución paramagnética al tensor de apantallamiento los operadores h_1 y h_1' son los operadores H_{α}^{10} (ec.V.15) y $H_{N\alpha}^{01}$ (ec.V.17), respectivamente.

De las consideraciones anteriores se deduce que:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}^P &= - \sum_{\substack{mi \\ nj}} \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{mi, nj} \{ \langle i | H_{\alpha}^{10} | m \rangle \\
 &\quad \langle n | H_{N\beta}^{01} | j \rangle + \langle n | H_{N\beta}^{10} | j \rangle \langle i | H_{N\alpha}^{01} | m \rangle \}
 \end{aligned} \quad (VI.53)$$

donde α y β son las componentes cartesianas x, y, z ; $\{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{mi, nj}$ es el elemento mi, nj de la matriz inversa de $(A - B - E_0 \mathbb{1})$, cuyos elementos son:

$$(A - B - E_0 \mathbb{1})_{mi, nj} = - [(\epsilon_m - \epsilon_i) \delta_{mn} \delta_{ij} - \langle mj | ni \rangle + \langle mn | ji \rangle] \quad (VI.54)$$

En este trabajo de tesis se calculó la matriz $A - B - E_0 \mathbb{1}$ y luego se la invirtió. En la aproximación LCAO con base atómica GIAO la expresión para la contribución paramagnética es:

$$\sigma_{\alpha\beta}^P = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_{\substack{mi \\ nj}} \{ (E_o \mathbb{1} - A + B)^{-1} \}_{mi \\ nj} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{i\mu} C_{m\nu} C_{n\lambda} C_{j\sigma} (f_{\mu}^* f_{\nu}) (f_{\lambda}^* f_{\sigma})$$

$$[\langle \phi_{\mu} | L_{\nu\alpha} | \phi_{\nu} \rangle \langle \phi_{\lambda} | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\sigma} \rangle + \langle \phi_{\mu} | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\nu} \rangle \langle \phi_{\lambda} | L_{\sigma\beta} | \phi_{\sigma} \rangle] \quad (VI.56)$$

donde el orbital atómico GIAO es $\chi_{\mu} = f_{\mu} \phi_{\mu}$ (ec.V.47) y $L_{\nu\alpha}$ y $(L_{N\beta}/r_N^3)$ fueron definidos en las ecs.(V.60).

La ec.(VI.56) expresa la contribución paramagnética al tensor de apantallamiento en la aproximación CHF, ya que se incluye en su cálculo las excitaciones dobles.

La única diferencia entre las ecs.(VI.53) o (VI.56) con la ec.(VI.40) propuesta por Nakatsuji, es que en lugar de diagonalizar la matriz $A - B - E_o \mathbb{1}$ y luego invertirla, aquí se invirtió directamente dicha matriz.

Los cálculos CHF de corrimientos químicos que se informan en el Capítulo VIII se obtuvieron empleando la ec.(V.58) para evaluar la contribución diamagnética al tensor de apantallamiento y la ec.(VI.56) para evaluar la contribución paramagnética. En ambas ecuaciones se tiene en cuenta que la base de orbitales atómicos es GIAO.

CAPITULO VII

LOCALIZACION DE ORBITALES MOLECULARES PARA DESCRIBIR
LA CONTRIBUCION DE FRAGMENTOS MOLECULARES AL TENSOR
DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO

VII. LOCALIZACION DE ORBITALES MOLECULARES PARA DESCRIBIR LA CONTRIBUCION DE FRAGMENTOS MOLECULARES AL TENSOR DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO

VII.1 Introducción

La descripción de un sistema molecular por medio de orbitales moleculares localizados fue tratada minuciosamente por el Dr. Mario Natiello en su trabajo de Tesis Doctoral⁽²⁶⁾. Aquí se da solamente una breve reseña.

El método de Hartree-Fock provee un conjunto de orbitales moleculares que está deslocalizado en la molécula. Los orbitales espaciales que se obtienen están distribuidos en una amplia zona del espacio en las vecindades de los núcleos atómicos presentes. El Dr. Mario Natiello describió la forma en que se pueden localizar orbitales moleculares en determinadas regiones del espacio alrededor de los núcleos atómicos que son de interés para cada situación en particular.

Luego de describir varios métodos⁽¹³⁸⁾ de localización de orbitales basados en distintos criterios⁽¹³⁹⁻¹⁴¹⁾ detalló el llamado método de "localización de Engelmann"⁽²⁴⁾, que aplicó con éxito para describir distintos efectos sobre las constantes de acoplamiento indirecto (J 's).

En este trabajo interesa el cálculo de otro parámetro de RMN, el corrimiento químico, y por lo tanto se adaptó el método de "localización de Engelmann"⁽²⁴⁾ para describir la contribución de fragmentos moleculares al tensor de apantallamiento magnético.

VII.2 Métodos de proyección ⁽¹³⁸⁾

El modelo de Hartree-Fock permite definir un conjunto de orbitales moleculares ocupados con el cual se construye el determinante de Slater.

La base canónica es aquella en la que el operador de Fock es diagonal (esta base es única si el operador de Fock no tiene autovalores degenerados). Una transformación unitaria permite pasar de la base canónica a una base "localizada" (orbitales localizados según algún criterio). Esta transformación unitaria produce una transformación de similaridad sobre la matriz del operador de Fock.

La matriz transformada (hermítica y no diagonal) permite obtener directamente los orbitales localizados durante el procedimiento de campo auto-consistente (SCF), como lo describe el Dr. Natiello ⁽²⁶⁾.

VII.3 Localización de Engelmann ⁽²⁴⁾

Aquí sólo se puntualiza el criterio de localización propuesto por este método ⁽²⁴⁾, ya que su descripción se detalló extensamente en las referencias (24) y (26).

El método consiste en elegir un subconjunto de la base atómica Ω que sea "local". Se consideran "locales" aquellos orbitales de Hartree-Fock cuya proyección sobre el subespacio local sea máxima, con la restricción de que mantengan la ortogonalidad.

En cuanto a la elección de la "base local", lo primero que hay que resolver es determinar la región del espacio R^3 que se considera clave para describir el fenómeno.

La base local Ω_ρ es la que incluye los orbitales atómicos de los átomos del sistema que están dentro de la región que se considera la más apta para describir el fenómeno en estudio.

VII.4 Identificación del cálculo CHF del tensor de apantallamiento magnético con el uso de propagadores para describir propiedades perturbativas de segundo orden

En los capítulos anteriores se ha mostrado que el tensor de apantallamiento magnético es suma de dos contribuciones: diamagnética y paramagnética. La primera se obtiene de la evaluación sobre el estado fundamental del operador $H_{N\beta}^{11}$ (ec. VI.47) y su cálculo es sencillo. El cálculo CHF de la contribución paramagnética se puede hacer empleando la expresión (ec. VI.53):

$$\sigma_{\alpha\beta}^P = \sum_{\substack{mi \\ nj}} \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{mi} \{ \langle i | H_\alpha^{10} | m \rangle \langle n | H_{N\beta}^{01} | j \rangle + \langle n | H_\beta^{10} | j \rangle \langle i | H_{N\alpha}^{01} | m \rangle \} \quad (\text{VII.1})$$

que se obtuvo a partir de la energía de segundo orden:

$$E^{(2)} = - \sum_{\substack{mi \\ nj}} \langle i | h_1 | m \rangle \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{mi} \langle n | h_1' | j \rangle \quad (\text{VII.2})$$

Aquí se identifican las expresiones (VII.1) y (VII.2) con las correspondientes al cálculo de propiedades perturbativas mediante el empleo de propagadores.

El desarrollo del cálculo de propiedades perturbativas en general (y en particular para constantes de acoplamiento indirecto) usando el propagador de polarización a partir del formalismo de la segunda cuantificación ha sido descrito extensamente y con sumo detalle por el Dr. Scuseria⁽²⁾ y también por el Dr. Natiello⁽²⁶⁾. Por este motivo aquí sólo se reescribirán las expresiones finales deducidas por estos autores para el cálculo de $E^{(2)}$.

La expresión para $E^{(2)}$ es:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \tilde{V}_i P_i V_i \quad (\text{VII.3})$$

donde:

i) P_i es alguno de los cuatro propagadores que se detallan a continuación:

$$P(1,+) = ({}^1A + {}^1B)^{-1} \quad (\text{VII.4a})$$

$$P(1,-) = ({}^1A - {}^1B)^{-1} \quad (\text{VII.4b})$$

$$P(3,+) = ({}^3A + {}^3B)^{-1} \quad (\text{VII.4c})$$

$$P(3,-) = ({}^3A - {}^3B)^{-1} \quad (\text{VII.4d})$$

con:

$${}^{2s+1}A_{mi,nj} = (\epsilon_m - \epsilon_i) \delta_{mn} \delta_{ij} - \langle mi | nj \rangle + 2(s-1) \langle mj | in \rangle \quad (\text{VII.5})$$

$${}^{2s+1}B_{mi,nj} = \langle mn | ji \rangle + 2(s-1) \langle mn | ij \rangle \quad (\text{VII.6})$$

donde se cumple

$${}^1A + {}^1B = {}^3A + {}^3B \quad (\text{VII.7})$$

y por lo tanto $P(1,+) = P(3,+)$

ii) V_i es una matriz columna que contiene los elementos de matriz de la perturbación entre orbitales espaciales.

En la ec. (VII.3) la sumatoria es hasta 8 porque en V_i se incluyen los promedios en los índices de spin como se muestra a continuación:

i	P_i	V_i	
1	1;+	$\text{Re} (\alpha \alpha + \beta \beta)$	(VII.8a)
2	3;+	$\text{Re} (\alpha \alpha - \beta \beta)$	(VII.8b)
3	3;+	$\text{Re} (\alpha \beta + \beta \alpha)$	(VII.8c)
4	3;-	$\text{Re} (\alpha \beta - \beta \alpha)$	(VII.8d)
5	1;-	$\text{Im} (\alpha \alpha + \beta \beta)$	(VII.8e)
6	3;-	$\text{Im} (\alpha \alpha - \beta \beta)$	(VII.8f)
7	3;-	$\text{Im} (\alpha \beta + \beta \alpha)$	(VII.8g)
8	3;+	$\text{Im} (\alpha \beta - \beta \alpha)$	(VII.8h)

Con este promedio las matrices que aparecen en $P(n,\pm)$ y V contienen elementos cuyos índices m_i, n_j indican los orbitales espaciales asociados con todas las posibles excitaciones propias del sistema.

Para el caso de la contribución paramagnética se cumple que:

$$-(A - B - E_0 \mathbf{1})^{-1} = P(1,+) \quad (\text{VII.9})$$

y los \tilde{V}_i y V_i que aparecen en la ec. (VII.3) se deben identificar con $\langle i | h_1 | m \rangle$ y $\langle m | h'_1 | j \rangle$. Los operadores h_1 y h'_1 son $H_\alpha^{1\ 0}$ (ec. V.15) y $H_{N_\alpha}^{0\ 1}$ (ec. V.17), respectivamente.

VII.5 Proyecciones internas del propagador de polarización para el cálculo del tensor de apantallamiento magnético

El método de proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP) consiste en determinar la contribución de un efecto local (ej: contribuciones que se transmiten a través del espacio) al valor total del tensor de apantallamiento. Los pasos a seguir son los siguientes⁽²⁴⁾:

i) Mediante una transformación unitaria sobre los orbitales canónicos de Hartree-Fock se debe obtener un conjunto de orbitales "locales" y su conjunto complementario. En este trabajo se empleó el método de Engelmann⁽²⁴⁾.

ii) Proyectar el propagador, para calcular las componentes de la contribución paramagnética al tensor de apantallamiento, y el operador $H_{N\alpha\beta}^{1\ 1}$ (ec. VI.47), para calcular las componentes de la contribución diamagnética, sobre el subespacio generado por los "orbitales locales".

iii) Definir las contribuciones "locales" y "no locales" al tensor de apantallamiento como:

$$\sigma_{L\alpha\beta}^P = \sum_{\substack{mi \\ nj}} \{ \langle i | H_{\alpha}^{1\ 0} | m \rangle [RP(1,+R)]_{mi} \langle n | H_{\beta}^{0\ 1} | j \rangle + \langle n | H_{\beta}^{1\ 0} | j \rangle [RP(1,+R)]_{nj} \langle i | H_{\alpha}^{0\ 1} | m \rangle \} \quad (VII.10)$$

$$\sigma_{L\alpha\beta}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \text{oc.} \langle j | R \frac{(\vec{r} \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{\alpha} r_{N\beta})}{r_N^3} R | j \rangle \quad (VII.11)$$

$$\sigma_{L_{\alpha\beta}} = \sigma_{L_{\alpha\beta}}^d + \sigma_{L_{\alpha\beta}}^P \quad (\text{VII.12})$$

$$\sigma_{NL_{\alpha\beta}} = \sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{L_{\alpha\beta}} \quad (\text{VII.13})$$

donde α y β son las componentes cartesianas x, y, z ; R es el proyector de ii) que se construye como producto tensorial de los proyectores que seleccionan los orbitales espaciales ocupados y vacantes.

La expresión (VII.10) es la contribución local a la componente $\alpha\beta$ del tensor de apantallamiento paramagnético ($\sigma_{L_{\alpha\beta}}^P$); la ec. (VII.11) es la contribución local a la componente $\alpha\beta$ del tensor de apantallamiento diamagnético ($\sigma_{L_{\alpha\beta}}^d$). Las contribuciones no locales ($\sigma_{NL_{\alpha\beta}}$) se obtienen (ec. VII.13) como la diferencia entre el tensor de apantallamiento calculado como contribución de todos los orbitales moleculares y el que resulta de la contribución de la base local.

En este trabajo de tesis se implementó el cálculo de proyecciones internas del propagador de polarización para evaluar las contribuciones locales al tensor de apantallamiento utilizando las ecs. (VII.10), (VII.11) y (VII.12) en su expresión LCAO con base atómica GIAO.

Se efectuaron cálculos locales en las aproximaciones perturbativas UCHF⁽¹³⁷⁾ y CHF⁽⁶⁾.

Se ve fácilmente que resulta muy simple implementar el cálculo UCHF con localización, ya que es suficiente tener en cuenta solamente los elementos que corresponden a $m=n$ (vacantes) $i=j$ (ocupados) en la proyección del operador de polarización que aparece en la ec. (VII.10).

$$[R P (1,+) R]_{\substack{m_i \\ n_j}} \rightarrow [R P (1,+) R]_{\substack{m_i \\ n_j}} \quad (\text{VII.14})$$

que corresponde justamente a despreciar los términos no diagonales en las ecuaciones acopladas de Hartree-Fock (ec. VI.44).

CAPITULO VIII

RESULTADOS

VIII. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el cálculo teórico de constantes de apantallamiento, corrimientos químicos y componentes cartesianas del tensor de apantallamiento magnético aplicando los métodos desarrollados en los capítulos V, VI y VII.

VIII.1 Dependencia geométrica del tensor de apantallamiento diamagnético protónico en moléculas pequeñas

Los resultados que se informan en esta sección corresponden a la contribución diamagnética al tensor de apantallamiento protónico en H_2 , CH_4 , NH_4^+ , H_2O y ClH y fueron calculados utilizando la formulación propuesta por Barfield y Grant⁽¹⁹⁾ (ec.V.43) que corresponde a la aproximación perturbativa de Hartree-Fock no acoplado (UCHF⁽¹³⁷⁾).

Para el cálculo de la función de onda se utilizaron los métodos semiempíricos INDO⁽¹³⁾ y MNDO⁽¹⁶⁾ de la teoría de orbitales moleculares. Los resultados obtenidos fueron publicados en una revista especializada⁽¹⁷⁾.

Debido a que los corrimientos químicos protónicos medidos ya sea a distintas temperaturas o en los casos en que los corrimientos isotópicos fueron interpretados en función de las distancias interatómicas^(142,143) caen en un rango demasiado amplio para considerar que todos son confiables, es muy difícil hacer una comparación directa entre resultados experimentales y calculados. Por esta razón sólo los resultados obtenidos para la molécula de ClH se comparan con datos experimentales. Para el resto de las moléculas la comparación se hace con los datos bibliográficos correspondientes a trabajos en los que se calculó la dependencia geométrica del tensor de apantallamiento diamag-

nético protónico utilizando funciones de onda "ab initio"⁽¹⁴⁴⁻¹⁴⁸⁾.

En la Figura 1 se muestra la componente de anisotropía $\Delta\sigma^d$:

$$\Delta\sigma^d = \sigma_{zz}^d - \sigma_{xx}^d \quad (\text{VIII.1})$$

del tensor de apantallamiento diamagnético para la molécula de H_2 en función de la distancia interatómica. Se muestra en un mismo gráfico la dependencia obtenida en este trabajo, utilizando las ecs.(V.43) y (VIII.1), con los métodos INDO y MNDO y las correspondientes a dos cálculos "ab initio"^(145,146). Se asume que la unión interatómica está en la dirección del eje z. Se puede ver que las predicciones semiempíricas son similares entre sí, pero muestran una tendencia distinta a la de los métodos "ab initio". En la Figura 2 se observa que esta discrepancia entre ambos tipos de métodos no aparece para la componente σ_{zz}^d , para la que, la concordancia es muy satisfactoria. Las diferencias entre los resultados INDO y MNDO y los correspondientes a los cálculos "ab initio" se atribuye a que en los métodos "ab initio" se incluyen funciones de polarización en la base, que no están presentes en los semiempíricos, ya que para éstos se utilizó una base mínima de valencia de orbitales atómicos para describir la función de onda.

En la Figura 3 se muestra la dependencia estructural de la constante de apantallamiento diamagnética protónica σ^d para la molécula de metano (CH_4). Se grafica σ^d en función de la distancia C-H. Se observan tendencias similares para los cálculos INDO, MNDO y "ab initio".

En la Figura 4 se grafican las contribuciones monocéntrica, bicéntrica y de capas internas a $\sigma^d(H)$ en el metano en función de la distancia C-H. utilizando el método INDO. La figura citada muestra en forma evidente que las

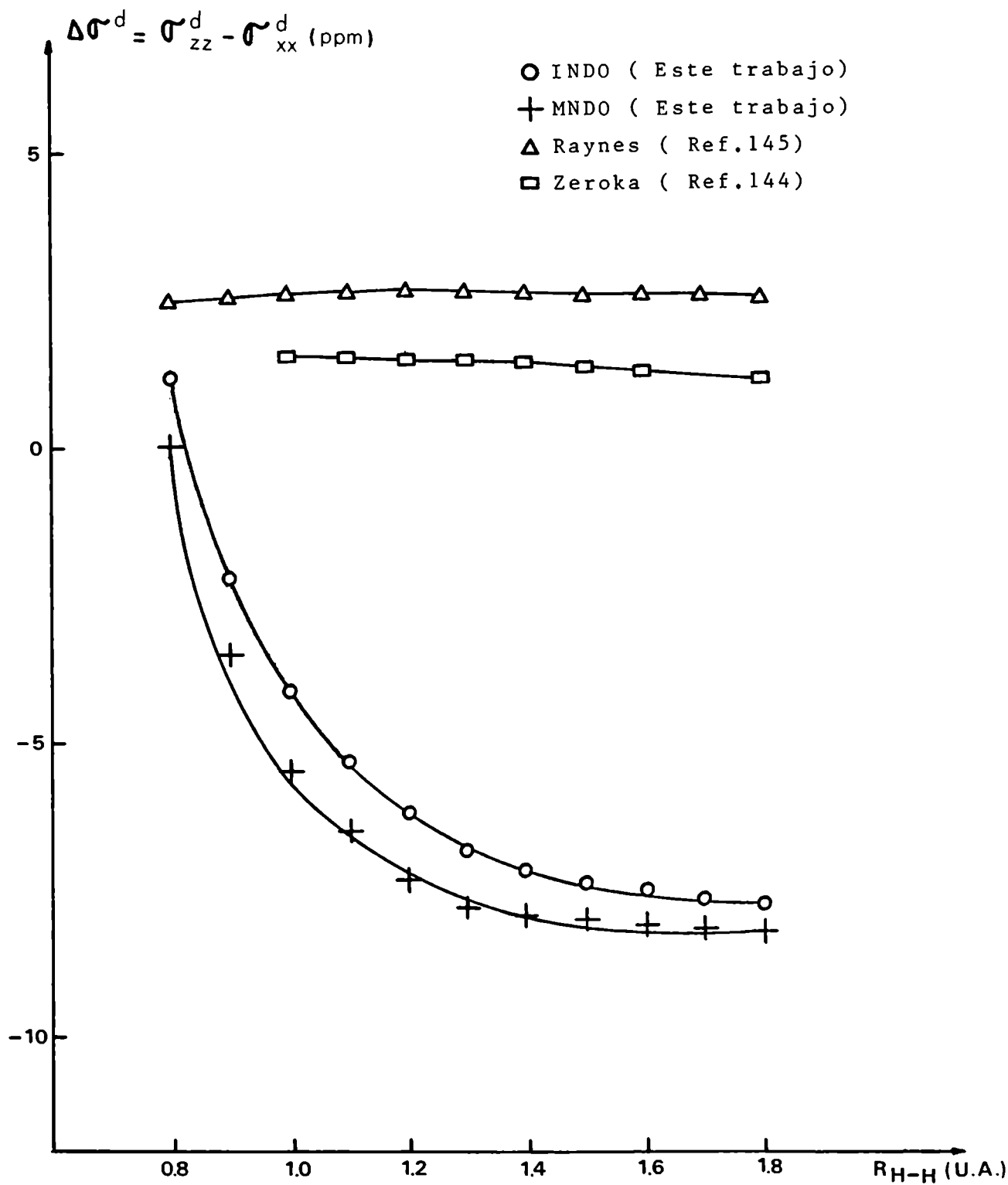


Figura 1 : Anisotropía diamagnética en función de la distancia H-H en la molécula de H_2 . Los resultados INDO y MNDO se comparan con los obtenidos por dos métodos ab initio.

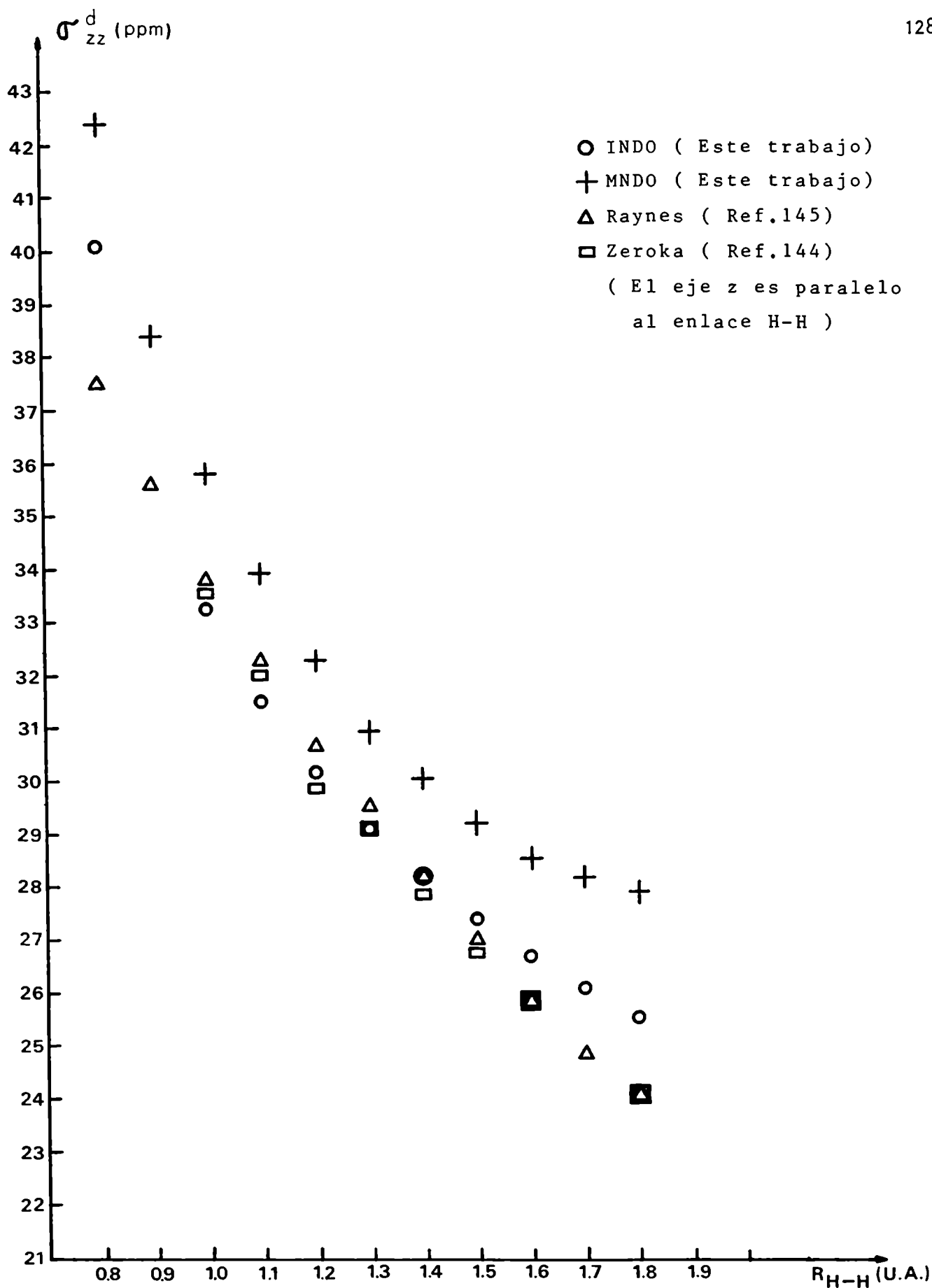


Figura 2 : Componente zz del tensor de apantallamiento diamagnético en función de la distancia H-H en la molécula de H_2 . Los resultados INDO y MNDO se comparan con los obtenidos por dos métodos "ab initio".

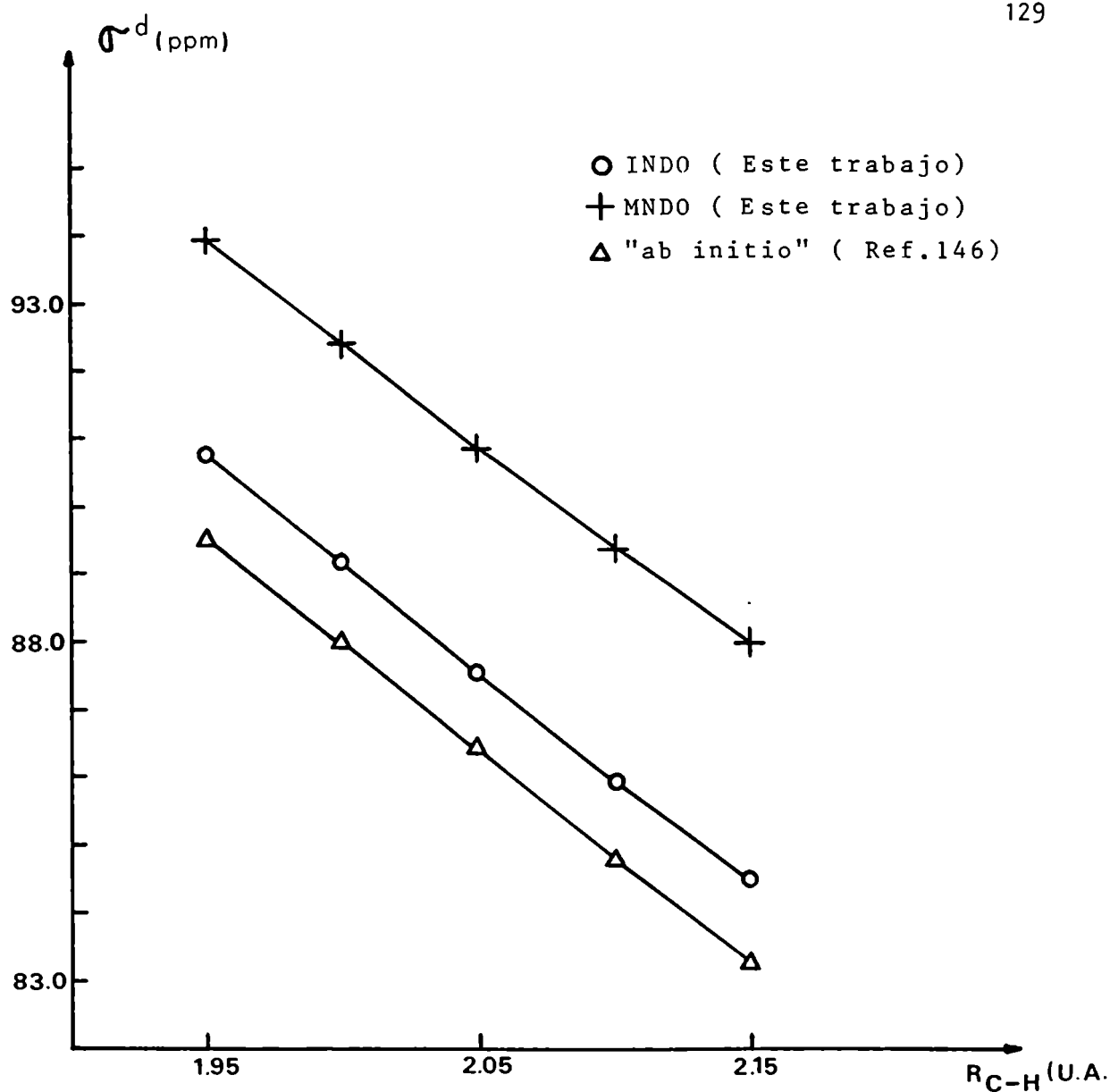


Figura 3 : Constante de apantallamiento diamagnético de hidrógeno ($\sigma^d = (\sigma_{xx}^d + \sigma_{yy}^d + \sigma_{zz}^d)/3$) en función de la distancia C-H en el metano. Los resultados INDO y MNDO se comparan con los obtenidos usando un método "ab initio".

contribuciones bicéntrica y de capas internas son las que determinan la dependencia estructural.

En la Tabla 1 se muestra la dependencia geométrica de la constante de apantallamiento diamagnética σ^d de hidrógeno en la molécula de H_2O cuando se varía el ángulo HOH. Se comparan los resultados INDO y MNDO con los obtenidos por un método "ab initio"⁽¹⁴⁸⁾, observándose muy buena concordancia.

En la Figura 5 se muestra la dependencia de la constante de apantallamiento diamagnética σ^d de hidrógeno con la distancia internuclear N-H para el ion amonio (NH_4^+). Nuevamente los resultados INDO y MNDO muestran buena concordancia con un cálculo "ab initio" tomado de la bibliografía⁽¹⁴⁷⁾.

Los valores INDO y MNDO de la primera derivada de la constante de apantallamiento diamagnético protónico con respecto a la distancia internuclear en la molécula del ClH se comparan en la Tabla 2 con el valor experimental medido por Raynes y Chadburn⁽¹⁴⁹⁾. Los valores calculados muestran buena concordancia, dentro del error experimental, con el valor medido.

Es importante recalcar las aproximaciones involucradas en los resultados mostrados en esta sección. Se utilizó el método propuesto por Barfield y Grant⁽¹⁹⁾. Este método no tiene en cuenta el problema de invariancia de medida, la base atómica no está construida a partir de orbitales GIAO; sólo se tienen en cuenta las contribuciones monocéntricas y bicéntricas simétricas al tensor de apantallamiento diamagnético; la función de onda del estado fundamental se calcula empleando un método semiempírico (Barfield y Grant utilizaron el INDO, y aquí se empleó también el MNDO); la aproximación perturbativa corresponde a uno⁽¹³⁷⁾ de los métodos UCHF. Es evidente que deben esperarse resultados pobres para el cálculo del tensor de apantallamiento magnético.

La hipótesis de trabajo que se desarrolló en esta sección es la si-

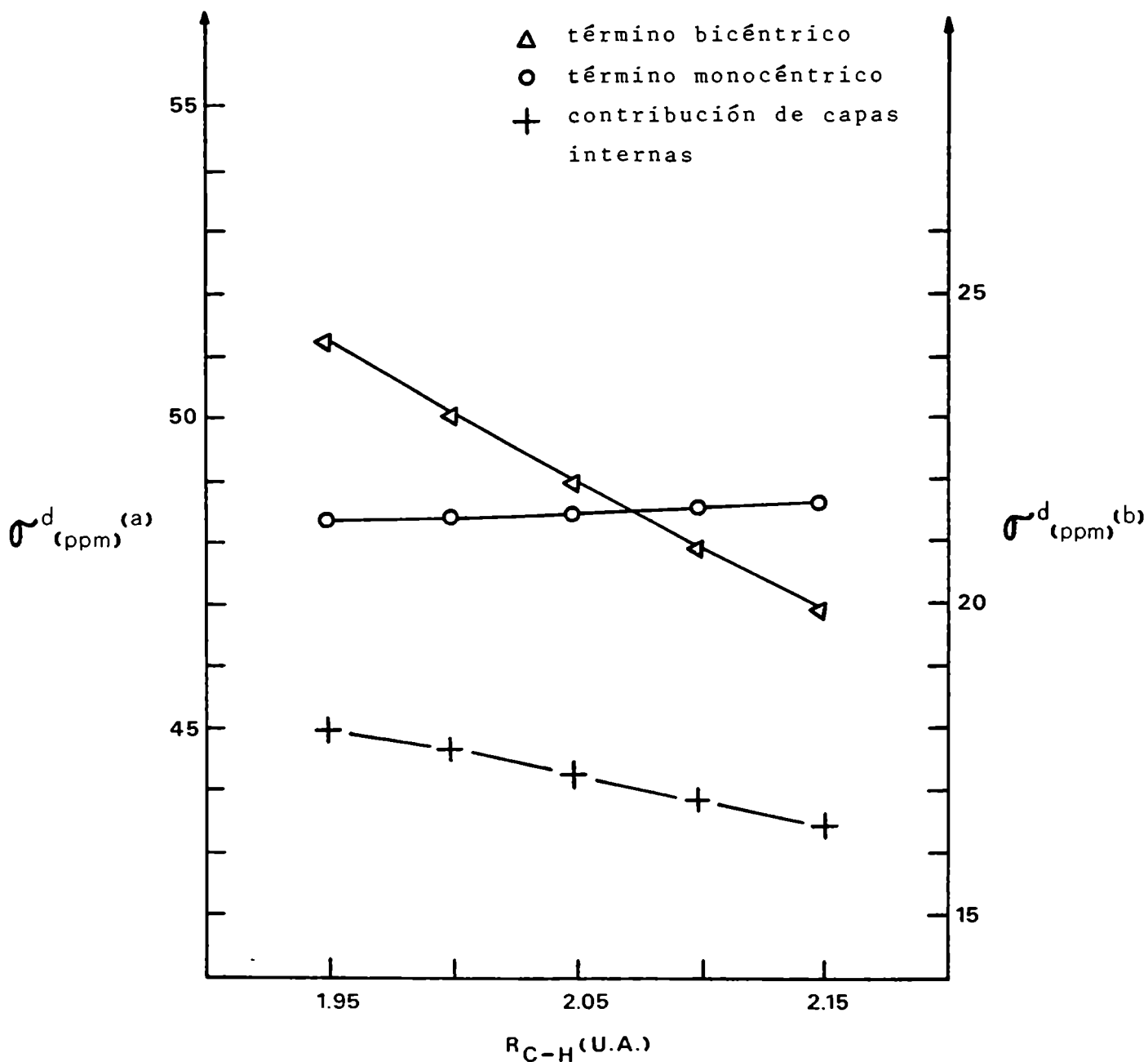


Figura 4 : Dependencia de distintas contribuciones a la constante de apantallamiento diamagnético en función de la distancia C-H en el metano, según el método INDO. (a) Escala para el término bicéntrico. (b) Escala para el término monocéntrico y el de capas internas.

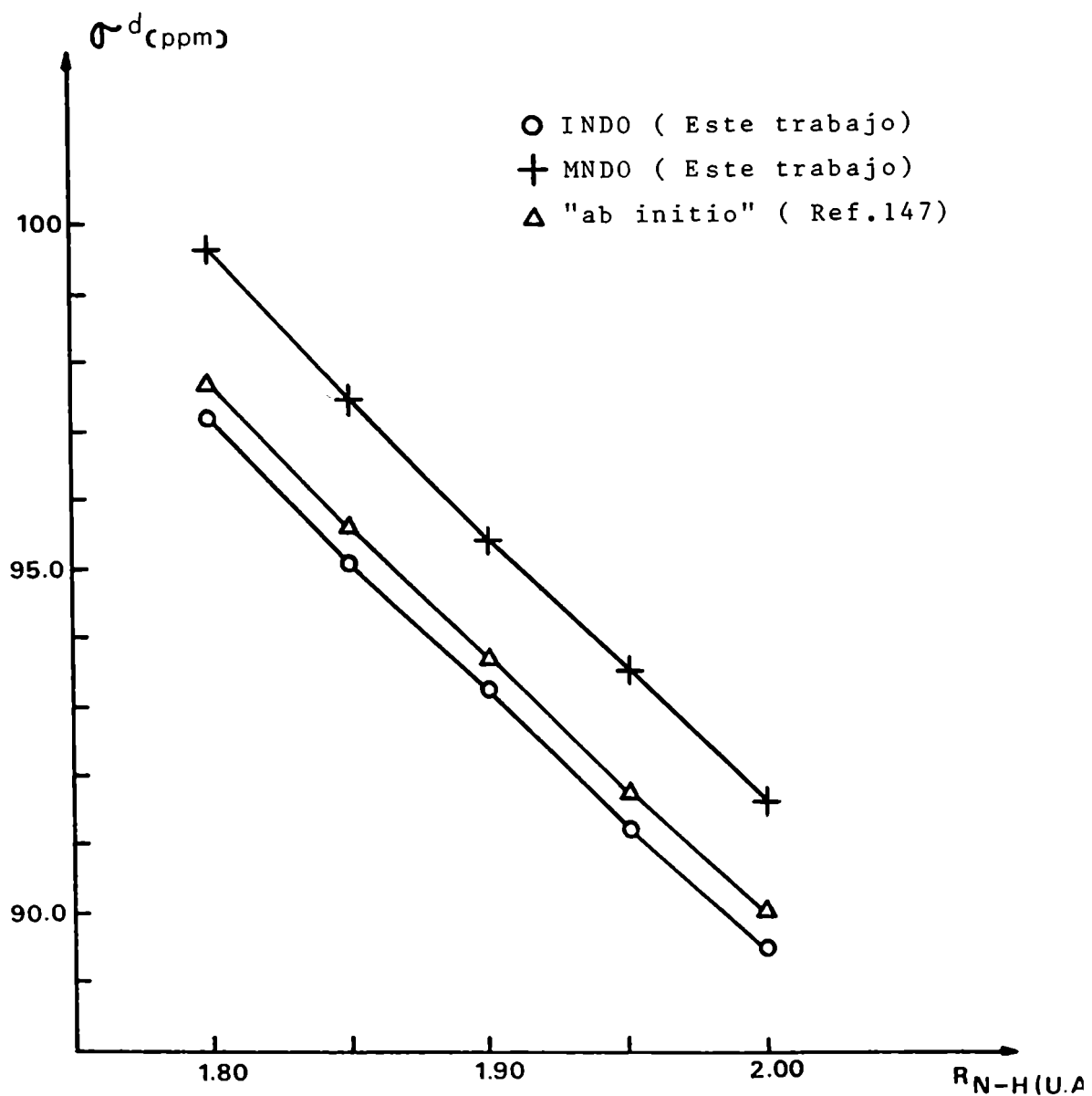


Figura 5 : Constante de apantallamiento diamagnético de hidrógeno en función de la distancia N-H en el ion amonio. Los resultados INDO y MNDO se comparan con los obtenidos usando un método "ab initio".

guiente: si bien el tensor de apantallamiento no se puede calcular fácilmente, se espera que ciertas contribuciones y ciertas tendencias sí sean describibles con aproximaciones pobres. Los resultados mostrados confirman esta hipótesis ya que se observa que la dependencia estructural del tensor o de la constante de apantallamiento se puede describir muy bien (a excepción del caso en que se compara el resultado semiempírico con el "ab initio" que emplea funciones de polarización). Aún cuando la descripción de la constante de apantallamiento en sí resulta pobre, sí se pueden reproducir tendencias y dependencias estructurales en forma correcta.

•

TABLA 1

Dependencia angular de la constante de apantallamiento diamagnético protónica $\sigma^d = \frac{1}{3} (\sigma_{xx}^d + \sigma_{yy}^d + \sigma_{zz}^d)$ en la molécula de agua^(a).

ángulo	INDO	MNDO	Ab initio ^(b)
98	103.83	99.92	102.3
100	103.77	101.42	103.3
102	103.71	102.91	102.2
104.45	103.64	104.13	102.1
106	103.60	105.88	102.0
108	103.56	107.35	101.9
110	103.50	108.67	101.8
112	103.45	110.22	101.8
114	103.40	111.64	101.7
115	103.36	113.21	101.6
118	103.32	114.42	101.5

(a) Todos los valores se expresan en ppm;

(b) Valores tomados de la Ref. (148)

TABLA 2

Dependencia estructural de la constante de apantallamiento diamagnético protónica $\sigma^d = \frac{1}{3} (\sigma_{xx}^d + \sigma_{yy}^d + \sigma_{zz}^d)$ en cloruro de hidrógeno. Los cálculos INDO y MNDO se comparan para distintas distancias interatómicas alrededor de la posición de equilibrio experimental. La derivada de la constante de apantallamiento, $\sigma^{(1)}$, también se compara con el resultado experimental.

R (a)	INDO (b)	MNDO (b)	Exp (c)
1.174	154.09	155.97	
1.224	148.85	150.32	
1.274 ^(d)	143.98	145.21	
1.324	139.68	140.62	
1.374	135.20	135.87	
1.424	131.19	131.60	
$\sigma^{(1)}$ (1.274) ^(e)	-93.9	-99.8	-123.5(±30)

(a) R en Å; (b) constantes de apantallamiento en ppm; (c) tomado de la Ref.(149); (d) posición de equilibrio experimental⁽¹⁵⁰⁾; $\sigma^{(1)}$ en ppm. Å⁻¹

VIII.2 Cálculo de la dependencia con la temperatura del tensor de apantallamiento magnético usando orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO) en la aproximación semiempírica INDO

Los resultados que se informan en esta sección corresponden al estudio de la dependencia con la temperatura del tensor de apantallamiento magnético. Para efectuar los cálculos se empleó el método semiempírico INDO de la Teoría de Orbitales Moleculares; la aproximación perturbativa tipo S.O.S. correspondiente al esquema de Hartree-Fock no acoplado^{(9), (137)}; base atómica de orbitales GIAO, y se tuvieron en cuenta las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento que se calcularon a partir de las ecs. (V.58) y (V.59), respectivamente.

La dependencia de los corrimientos químicos con la temperatura proviene de la combinación de dos efectos, uno intrínseco (intramolecular) y otro proveniente de interacciones intermoleculares⁽¹⁵¹⁾.

Para fase gaseosa, el corrimiento químico en función de la temperatura se puede escribir en la forma⁽¹⁴²⁾:

$$\delta(T) = \delta_0(T) + \delta_1(T)\rho + \delta_2(T)\rho^2 \quad (\text{VIII.2})$$

que es un desarrollo virial en el que ρ es la densidad, $\delta_0(T)$ representa el efecto intrínseco y los restantes términos tienen en cuenta las interacciones intermoleculares.

En el estudio del efecto intrínseco, que es el que se calcula en esta sección, se debe tener en cuenta que al aumentar la temperatura se pueblan los distintos estados vibracionales y rotacionales de la molécula.

Por lo tanto, en el estudio del corrimiento químico tomando un enfoque de molécula aislada, se puede considerar que depende de la configuración de los núcleos. Es decir, para una temperatura dada, se está considerando un promedio

de las distancias interatómicas sobre los distintos estados vibracionales y rotacionales. La forma de tomar este promedio la describieron con cierto detalle Toyama, Oka y Morino⁽¹⁵²⁾. Por su parte, C. Jameson^{(142), (143), (153)} consideró que la dependencia del corrimiento químico con la temperatura se puede escribir como:

$$\langle \delta_o \rangle^T = \delta_e + \left(\frac{\partial \delta}{\partial R} \right)_e \langle R \rangle^T \quad (\text{VIII.3})$$

donde:

$\langle \delta_o \rangle^T$ es el valor promedio del corrimiento químico a la temperatura T;

δ_e es el corrimiento químico cuando la configuración es la de equilibrio, y

$\langle \Delta R \rangle^T$ es el valor promedio de la variación de la distancia internuclear a la temperatura T.

A partir de los valores experimentales de los corrimientos químicos a distintas temperaturas C. Jameson calculó los valores de δ_e y $\left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_e$ y luego recalculó los corrimientos utilizando la ec. (VIII.3) para un amplio rango de temperaturas.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos a partir del método desarrollado en el Capítulo V (con base atómica de orbitales GIAO; aproximación perturbativa UCHF⁽¹³⁷⁾, ecs. (V.58) y (V.59) para evaluar contribuciones diamagnética y paramagnética, respectivamente, al tensor de apantallamiento magnético; se utilizó la función de onda que provee el método INDO), al tratar de reproducir los resultados que Jameson obtuvo con la ec. (VIII.3).

Para la molécula de H_2 , en las Figuras 6 y 7 se compara la dependencia del tensor de apantallamiento protónico (INDO) con la temperatura con los resultados de Ditchfield^{(11(b))}. Si bien los valores absolutos son un tanto diferentes, se observan tendencias similares.

Para el tensor de apantallamiento de ^{19}F se efectuaron cálculos similares sobre las moléculas de F_2 , ClF y BF_3 . Los resultados se comparan con los obtenidos por Jameson^{(142), (143), (153)} en las Figuras 8, 9 y 10. En general, aunque la concordancia cuantitativa no es del todo correcta, se observa que la variación del tensor de apantallamiento con la temperatura sigue la tendencia experimental.

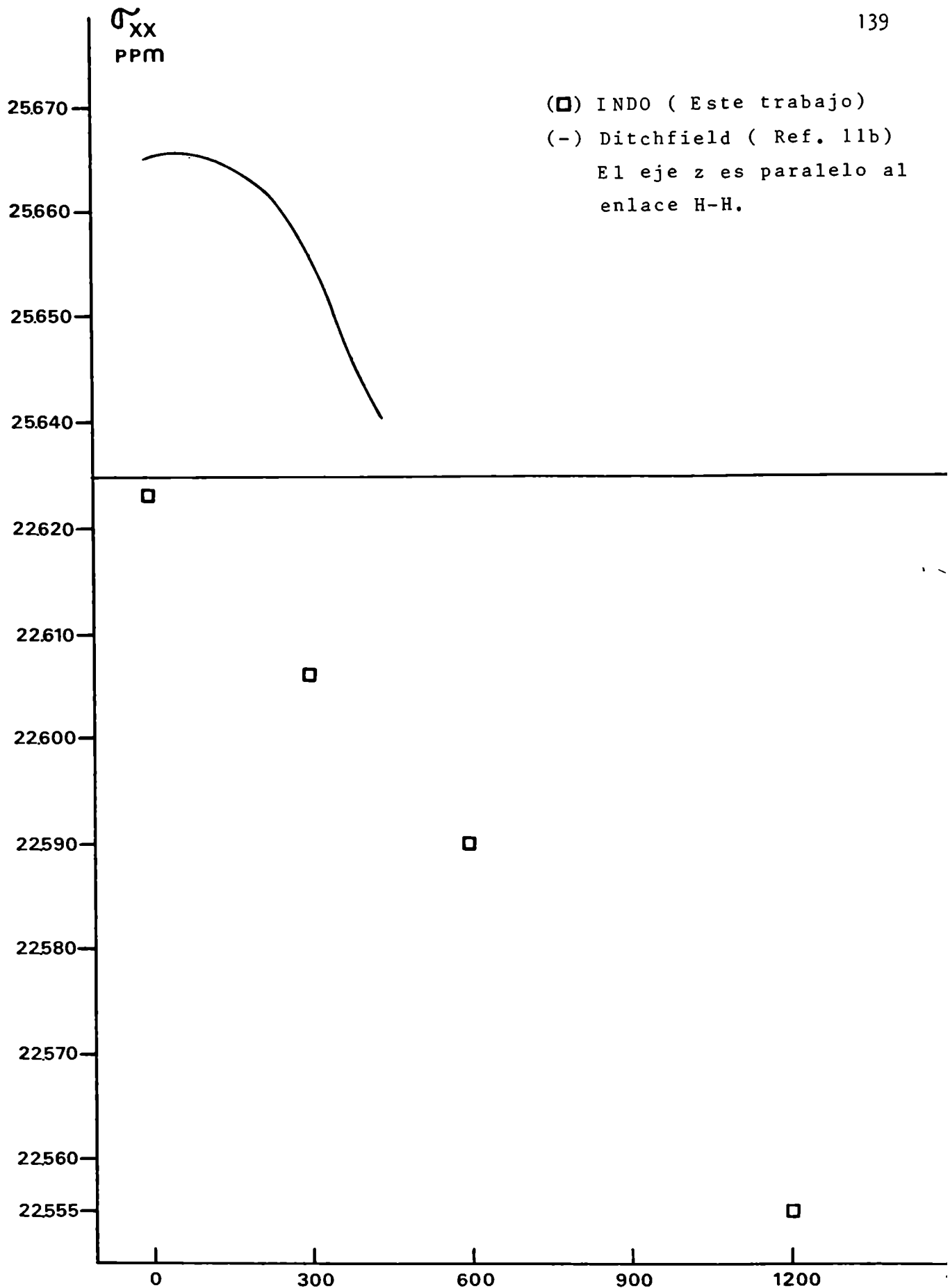


Figura 6 : Componente xx del tensor de apantallamiento protónico en función de la temperatura para la molécula de H_2 . Se compara el resultado INDO con el obtenido por Ditchfield.

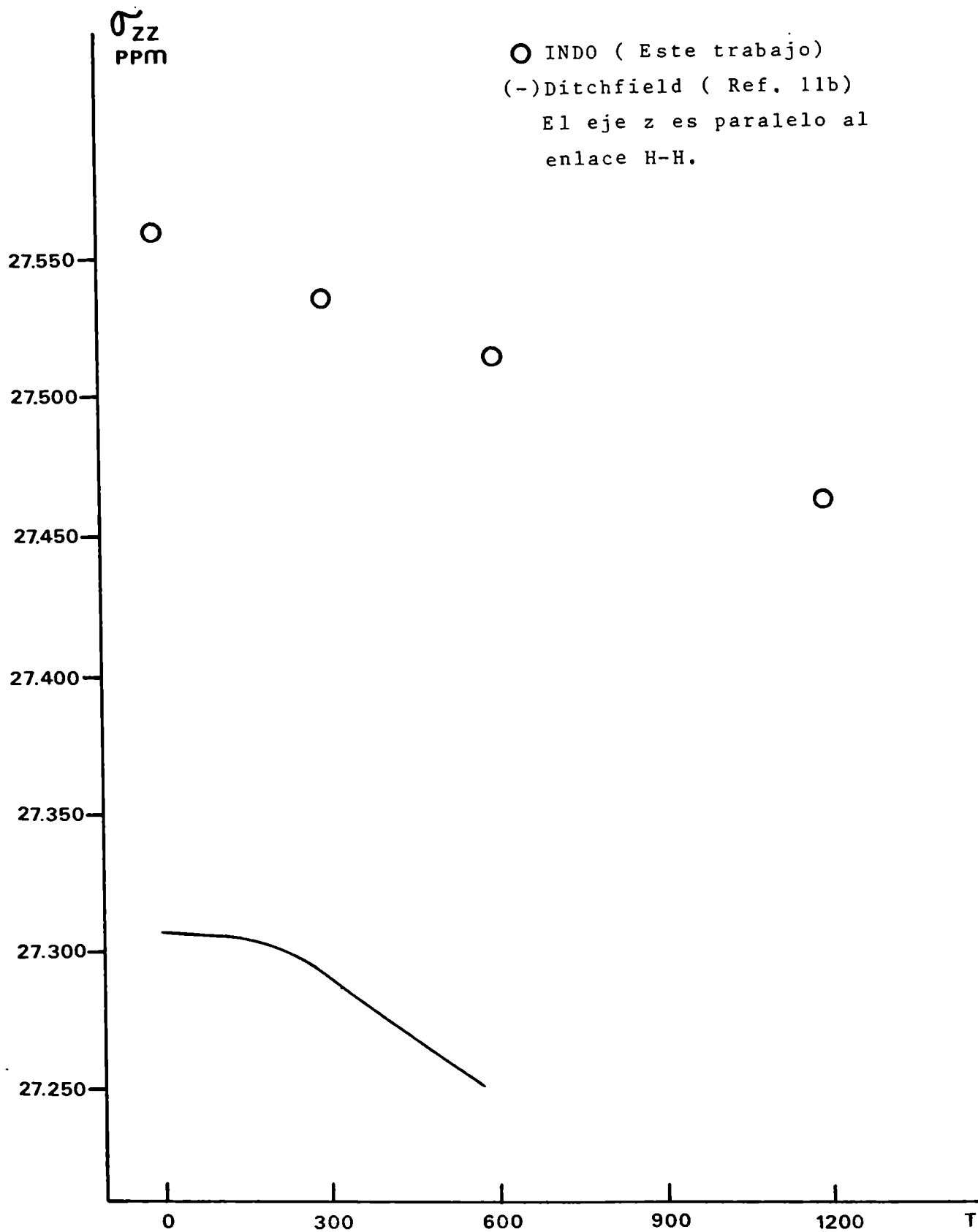


Figura 7 : Componente zz del tensor de apantallamiento protónico en la molécula de H₂ en función de la temperatura. Se compara el resultado INDO con el obtenido por Ditchfield.

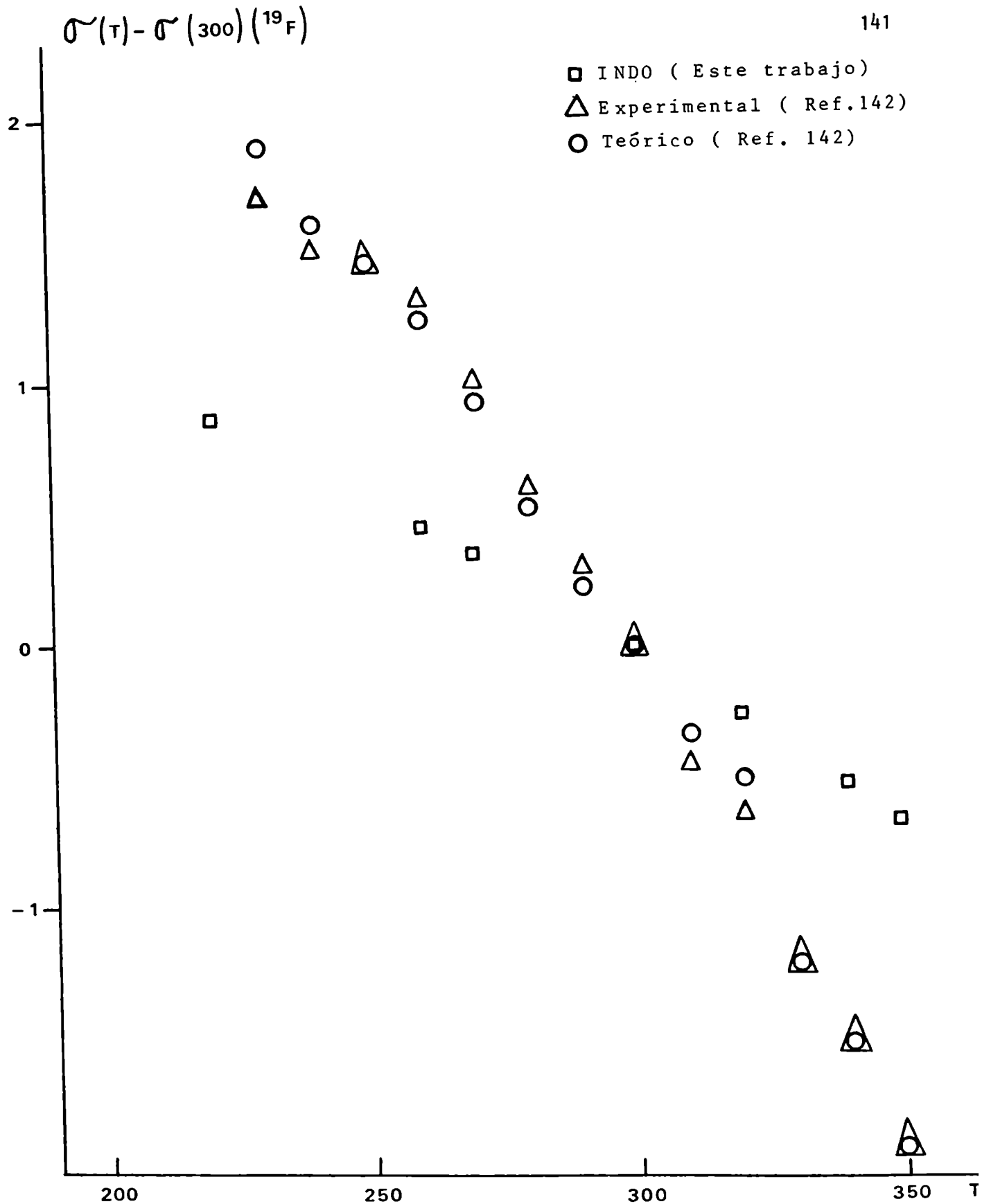


Figura 8 : Corrimiento químico del fluor en la molécula de F_2 en función de la temperatura.

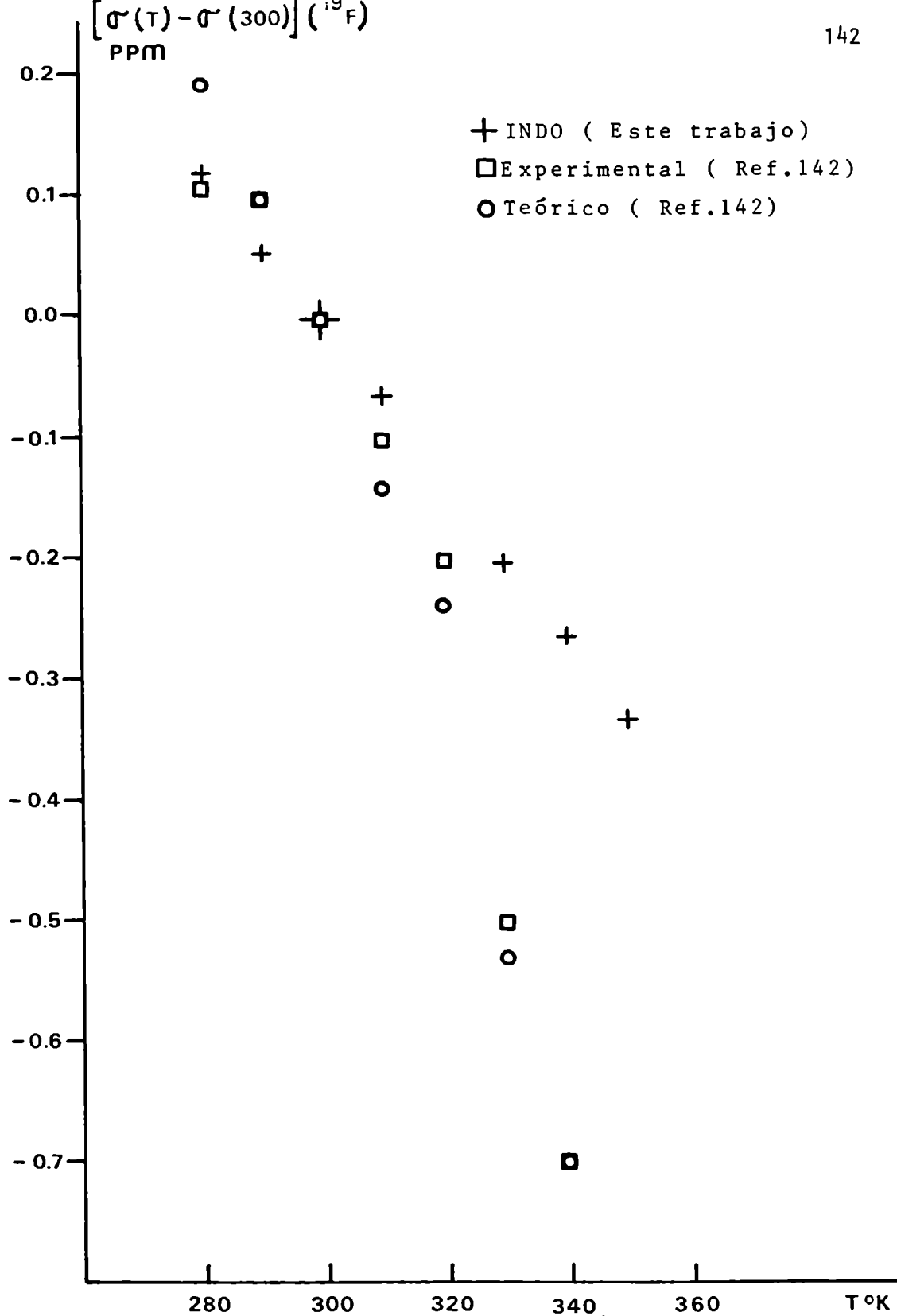


Figura 9 : Corrimiento químico del fluor en la molécula de ClF en función de la temperatura. Se compara el resultado INDO con los valores experimentales y teóricos hallados por C. Jameson.

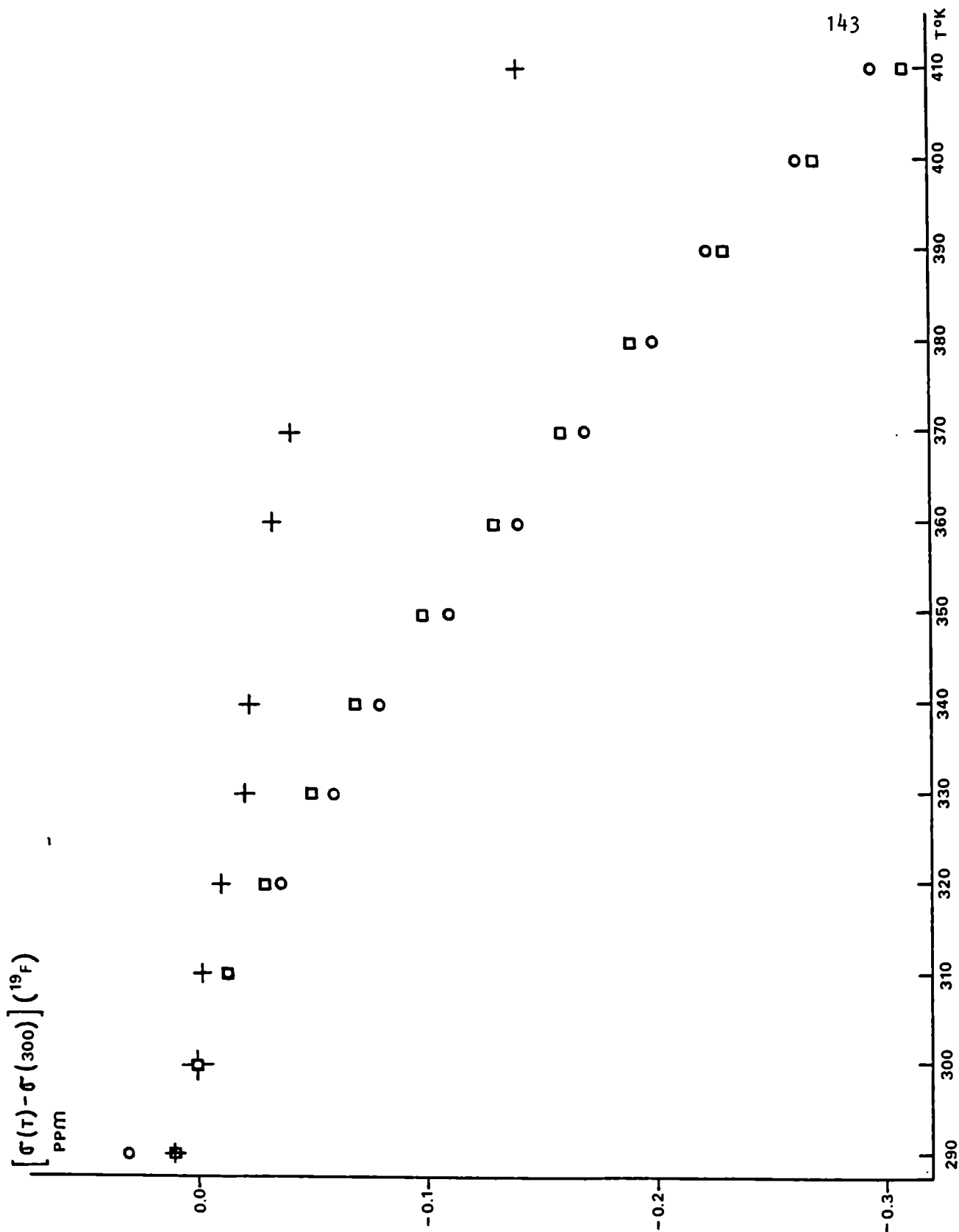


Figura 10 : Corrimiento químico del fluor en función de la temperatura en la molécula de BF₃. Los resultados INDO (+) obtenidos en este trabajo se comparan con los valores experimentales (□)⁽¹⁵³⁾ y con los teóricos (○) hallados por C. Jameson⁽¹⁵³⁾.

VIII.3 Cálculo del efecto de desapantallamiento protónico por proximidad espacial en anisoles sustituidos en posición orto en la aproximación perturbativa UCHF

En esta sección se muestran los resultados obtenidos con el método desarrollado en el Capítulo V para describir el efecto de desapantallamiento protónico por proximidad espacial en anisoles sustituidos en posición orto. El método empleado se denota con las siglas UCHF-INDO-GIAO y corresponde a calcular las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento utilizando las ecs. (V.58) y (V.59), respectivamente. Es decir, la base atómica está constituida por orbitales GIAO y se usa la aproximación perturbativa UCHF⁽¹³⁷⁾. Además, en los resultados que aquí se muestran se empleó el método semiempírico INDO⁽¹³⁾ de la Teoría de Orbitales Moleculares para describir la función de onda.

El efecto de compresión estérica sobre el corrimiento químico protónico es de desapantallamiento, y ha sido descrito en forma cualitativa para varios sistemas moleculares⁽¹⁵⁵⁻¹⁵⁷⁾. El grupo de investigación del Laboratorio de RMN (donde se realizó esta Tesis) intentó estimar en forma cuantitativa este efecto de proximidad, tanto desde el punto de vista teórico como desde el experimental. El estudio teórico-experimental realizado se publicó en una revista especializada⁽¹⁸⁾. Aquí se resume el análisis realizado.

Se efectuó el estudio experimental de anisoles sustituidos en posición orto por distintos sustituyentes X (X = Cl; Br; I; NH₂; NO₂) cuya conformación se esquematiza en la Figura 11.

La compresión estérica entre los dos grupos adyacentes provoca que el metoxilo (-OCH₃) adopte la conformación cis con respecto al protón H-6⁽¹⁵⁸⁻¹

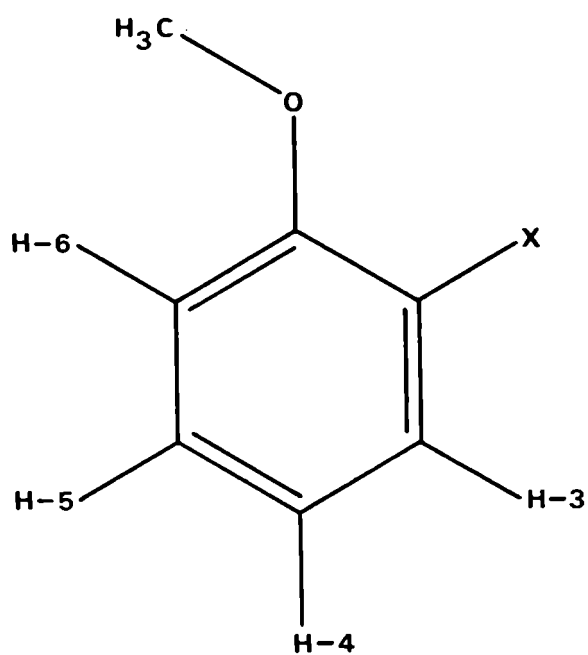


Figura 11 : Numeración de los protones del anillo en 2-X-anisoles. El sustituyente X fuerza la conformación cis del grupo metoxilo respecto del protón H-6.

Esta conformación produce compresión estérica entre los protones del metilo (CH_3) del grupo metoxilo y H-6.

Para separar este efecto de proximidad, de efectos electrónicos de sustituyente se utilizó la regla de aditividad que se había estudiado previamente⁽¹⁶¹⁾:

$$\delta_i^{\text{OCH}_3, \text{X}} = \delta_B + A_i^{\text{X}} + A_i^{\text{OCH}_3} \quad (\text{VIII.4})$$

donde δ_B es el corrimiento químico protónico del benceno, $\delta_i^{\text{OCH}_3, \text{X}}$ es el corrimiento químico del protón i calculado en 2-X-anisol (Fig. 11) y A_i^{X} y $A_i^{\text{OCH}_3}$ son los efectos de los grupos X y OCH_3 , respectivamente, sobre el corrimiento químico del protón i en los bencenos monosustituídos correspondientes. Aquí es importante mencionar un artículo reciente⁽¹⁶²⁾ en el que se propone una fórmula similar a la de la regla de aditividad para calcular corrimientos químicos protónicos en hidrocarburos aromáticos condensados y en la que se pone en evidencia el significado físico y la base mecánico-cuántica de la regla de aditividad.

Se acepta que las discrepancias entre los corrimientos químicos protónicos medidos y los calculados por aditividad en los compuestos que aquí se estudian (2-X-anisol), indican la influencia de la conformación de los dos grupos funcionales adyacentes sobre los corrimientos químicos de los protones del anillo. En particular, en los compuestos estudiados se observó un sistemático apartamiento de la regla de aditividad (ec. (VIII.4)) para el corrimiento químico del protón H-6, que se atribuyó al efecto de compresión estérica mencionado anteriormente.

En la Tabla 3 se muestran los corrimientos químicos experimentales del protón H-6 y los calculados por la regla de aditividad para los compuestos estudiados. El hecho de que el protón H-6 aparezca sistemáticamente más apantallado que lo que corresponde a la estimación por aditividad se interpreta en la siguiente forma: en el anisol la conformación preferencial es la que corresponde a que los átomos pesados del metoxilo estén en el mismo plano que el anillo bencénico, con una alta barrera de rotación interna del metoxilo⁽¹⁶³⁾. En tal conformación los protones del metilo están próximos en el espacio a los correspondientes protones orto en posición cis. Cada grupo metilo está la mitad del tiempo próximo a cada uno de los protones orto en posición cis. Entonces, se puede suponer que el efecto orto del grupo metoxilo ($A_0^{OCH_3}$) sobre los corrimientos químicos consta de dos contribuciones: una que se transmite a través de la unión, e_1 , y otra debida al efecto de proximidad, e_2 . Por lo tanto dicho efecto se puede escribir en la forma:

$$A_0^{OCH_3} = e_1 + \frac{1}{2} e_2 \quad (VIII.5)$$

y el corrimiento del protón H-6 calculado por aditividad es:

$$\delta_{H-6}^{calc.} = \delta_B + A_6^X + e_1 + \frac{1}{2} e_2 \quad (VIII.6)$$

Como la conformación del grupo metoxilo en 2-X-anisoles (Fig. 11) es fija, los corrimientos experimentales de H-6 son:

$$\delta_{H-6}^{exp} = \delta_B + A_6^X + e_1 + e_2 \quad (VIII.7)$$

Por lo tanto

$$\Delta(6) = \delta_{H-6}^{exp.} - \delta_{H-6}^{calc.} = \frac{1}{2} e_2 \quad (VIII.8)$$

$\Delta(6)$ provee una estimación empírica del efecto de desapantallamiento, que de acuerdo con la Tabla 3 cubre el rango de 0.25 a 0.40 ppm.

En la Tabla 3 también se observa que la regla de aditividad para el protón 3 es menos satisfactoria en 2-nitro-anisol que en los otros compuestos. Esto se puede explicar de la siguiente forma. Existe un cambio conformacional en el grupo nítro con respecto al nitrobenzeno (en el nitrobenzeno el grupo nítro es coplanar con el anillo), debido a que la proximidad espacial entre los átomos de oxígeno del metoxilo y del nítro lo fuerza a salir fuera del plano. El valor $\Delta(3)$ en la Tabla 3, -0.33 ppm, indica que el protón adyacente está considerablemente más apantallado que lo que se espera de acuerdo con la regla de aditividad. Se conoce que se produce un efecto de desapantallamiento en los protones del anillo por proximidad espacial entre éstos y el grupo carbonilo^(100,154), y por consiguiente, se puede esperar un efecto similar para H-2 y H-6 en el nitrobenzeno. Es así como el efecto debido a que el grupo nítro quede fuera del plano en el 2-nitro-anisol corresponde a un apantallamiento del protón del anillo adyacente al grupo nítro. Así se puede explicar que sobre el protón H-3 se obtiene $\Delta(3) = -0.33$ ppm.

Con el método teórico UCHF-INDO-GIAO, desarrollado en el Capítulo V se calcularon ambos tipos de efectos: desapantallamiento protónico por proximidad espacial del metoxilo y apantallamiento debido a la conformación del nítro fuera del plano en el 2-nitroanisol.

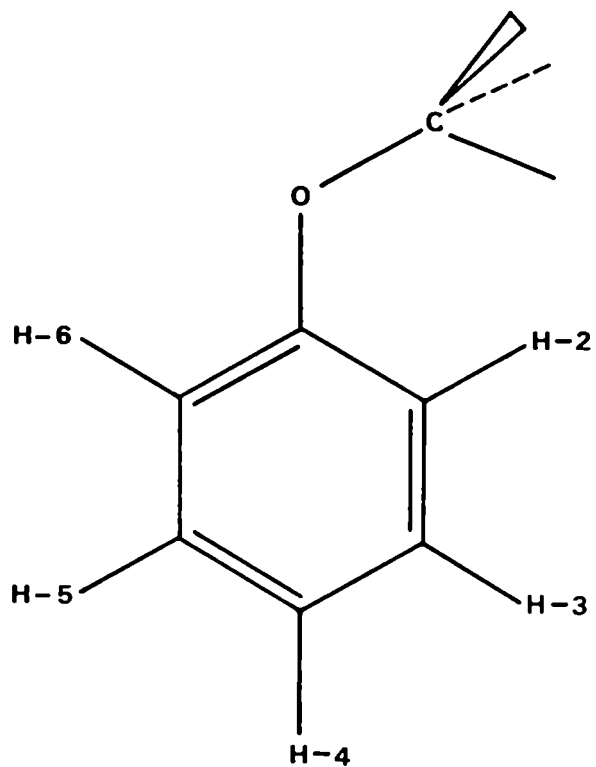
Los cálculos en el anisol se efectuaron para las conformaciones I y II que se esquematizan en la Figura 12. La estructura del anillo corresponde al modelo standard de Pople-Gordon⁽¹⁶⁴⁾ y la estructura del metoxilo (para I y II) se optimizó usando el método PRDDO⁽¹⁶⁵⁾. En la Tabla 4 se listan las constantes de apantallamiento:

$$\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (\text{VIII.9})$$

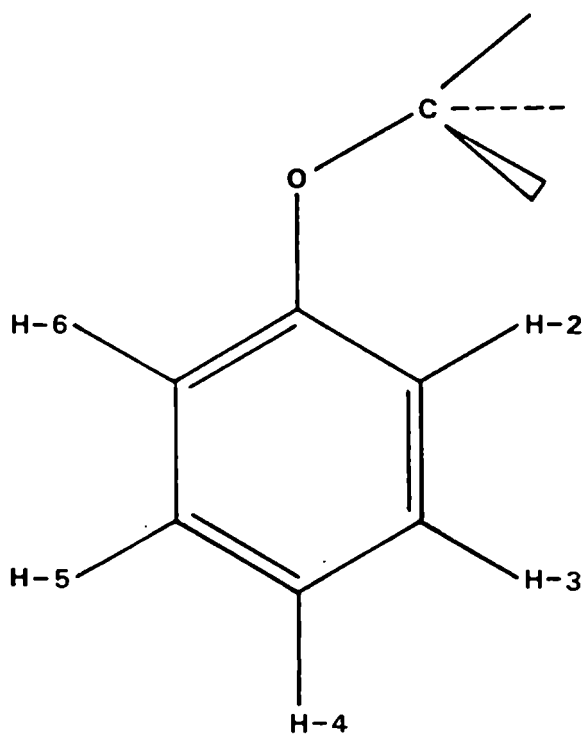
calculadas para la conformación I. σ es la traza del tensor de apantallamiento magnético. Caben los siguientes comentarios:

El protón H-6 está más apantallado que el H-2 y la diferencia, de 0.26 ppm., entre sus apantallamientos concuerda razonablemente con el resultado experimental 2Δ (Tabla 3). Esta diferencia se obtiene con la suma de las contribuciones diamagnética y paramagnética. Para la conformación II la diferencia en el apantallamiento entre H-2 y H-6 es de 0.33 ppm., o sea que el efecto de desapantallamiento por proximidad es mayor que el que se produce en la conformación I. La diferencia entre los apantallamientos de los protones H-3 y H-5 es la misma para ambas conformaciones.

Se muestran en la Tabla 5 los valores de las constantes de apantallamiento de los protones del anillo para el nitrobenzeno, calculadas con el mismo método. Se tomó la estructura standard⁽¹⁶⁴⁾ para el grupo nitro y se efectuaron los cálculos correspondientes a dos conformaciones: III corresponde a considerar que el grupo nitro es coplanar con el anillo y, IV con el grupo nitro perpendicular al plano del anillo. Los protones que se encuentran en posición orto (H-2 y H-6) están notablemente más apantallados (0.44 ppm) en la conformación IV que en la III. La concordancia entre este valor (0.44 ppm) y



I



II

Figura 12 : Conformaciones del grupo metoxilo utilizadas para calcular los corrimientos químicos de los protones del anillo en el anisol.

el de 0.33 ppm. de la Tabla 3 es excelente, dadas las aproximaciones del método y del hecho de que se supone que el grupo nitro está solo "fuera del plano" en ortonitroanisol, y no es perpendicular a él. Al salirse el grupo nitro del plano se inhibe la interacción por resonancia (conjugación) entre el sistema π del anillo y los π del nitro. Este fenómeno debe afectar la corriente del anillo. Sin embargo, con las aproximaciones que incluye el método no se pueden tener en cuenta las alteraciones sufridas por el corrimiento químico protónico.

El efecto de apantallamiento (Tabla 5) calculado por este método también es correcto para los protones, H-3 y H-5, en posición meta respecto del nitro en el nitrobenceno, si se compara el mismo con el alejamiento de la regla de aditividad del corrimiento químico de H-4 en ortonitroanisol (Tabla 3).

El corrimiento químico calculado para el protón H-4 en el nitrobenceno prácticamente no se afecta al pasar de la conformación III a la IV, lo cual no está de acuerdo con la inhibición del efecto resonante comentada más arriba, que debe alterar el corrimiento químico de dicho protón (en posición para respecto del grupo nitro en el nitrobenceno) al pasar de la conformación III a la IV.

TABLA 3

Corrimientos químicos de los protones del anillo, experimentales y calculados por la regla de aditividad en 2-X-anisol.

X	H-3			H-4			H-5			H-6		
	Exp.	Calc.	Δ	Exp.	Calc.	Δ	Exp.	Calc.	Δ	Exp.	Calc.	Δ
Cl	7.33	7.30	0.03	6.90	6.89	0.01	7.26	7.26	0.00	7.04	6.88	0.16
Br	7.51	7.45	0.06	6.85	6.88	-0.03	7.32	7.28	0.04	7.02	6.87	0.15
I	7.75	7.64	0.11	6.72	6.72	0.00	7.34	7.29	0.05	6.94	6.71	0.23
NH ₂	6.65	6.54	0.11	6.70	6.82	0.08	6.62	6.53	0.09	6.79	6.61	0.18
NO ₂	7.79	8.12	-0.33	7.07	7.18	-0.11	7.61	7.70	-0.09	7.29	7.17	0.12

Los protones del anillo se numeran como se esquematiza en la Figura 11. Todos los valores se expresan en ppm. a menor campo con respecto a TMS.

TABLA 4

Cálculo teórico de las contribuciones diamagnética y paramagnética a la constante de apantallamiento magnético de los protones del anillo en anisol^(a).

Protón	σ^d	σ^p	$\sigma = \sigma^d + \sigma^p$
H-2	27.69	-0.66	27.03
H-6	27.59	-0.30	27.29
$\Delta_{2.6}$	0.10	-0.36	-0.26
H-3	27.85	-0.60	27.25
H-5	27.82	-0.56	27.26
$\Delta_{3.5}$	0.03	-0.04	-0.01
H-4	27.94	2.79	30.73

- (a) Todos los valores se expresan en ppm. La numeración de los protones es la que se esquematiza en la Figura 12.

TABLA 5

Cálculos de constantes de apantallamiento magnético de los protones del anillo en el nitrobenzono^(a).

Conformación	Constante de apantallamiento	H-2=H-6	H-3=H-5	H-4
III	σ^d	27.04	27.48	27.58
	σ^p	-0.32	-0.62	2.75
	σ^{total}	26.72	26.86	30.33
IV	σ^d	27.31	27.47	27.60
	σ^p	-0.15	-0.48	2.74
	σ^{total}	27.16	26.99	30.34
(b)				
$\Delta_{\text{III, IV}}$		-0.44	-0.13	-0.01

(a) Todos los valores se expresan en ppm.

(b) En III se considera que el grupo nitro está en el plano del anillo, y en IV se considera que el grupo nitro está en el plano perpendicular al del anillo.

VIII.4 Uso de proyecciones internas del propagador de polarización para estudiar distintas contribuciones al tensor de apantallamiento magnético

Los resultados que se describen en la sección anterior se refieren a la diferencia entre los apantallamientos de los protones en posición orto ante un cambio en la conformación del sustituyente. Sin embargo, en esos cálculos no se discrimina entre los efectos transmitidos por los enlaces y los que se deben a la cercanía espacial. En esta nueva sección se trata de separar ambos efectos. Aquí se muestran los resultados de los cálculos de distintas contribuciones al tensor de apantallamiento magnético, que provienen de fragmentos moleculares definidos mediante un proceso de localización. Se efectúan proyecciones internas del propagador de polarización en el subespacio definido por esos fragmentos moleculares elegidos mediante las técnicas esquematizadas en el Capítulo VII.

Además, se efectúan cálculos del tensor de apantallamiento magnético para toda la molécula en la aproximación perturbativa Hartree-Fock acoplado^(CHF) utilizando el método desarrollado en el Capítulo VI.

En primer término se informa el estudio⁽¹⁷⁵⁾ del desapantallamiento protónico por compresión estérica en los siguientes compuestos: 2-acetil-furano (I); 2-trifluoracetil-furano (II); 2-acetil-tiofeno (III) y 2-trifluoracetil-tiofeno (IV), que se esquematizan en la Figura 13.

Los cálculos realizados se refieren al efecto de desapantallamiento del protón H(3) que se transmite a través del espacio (T.S.) en I, II, III y IV (Fig. 13). Las estructuras de los anillos se tomaron de datos experimentales para el furano⁽¹⁵⁰⁾ y el tiofeno⁽¹⁶⁶⁾, respectivamente. La de los grupos acetil

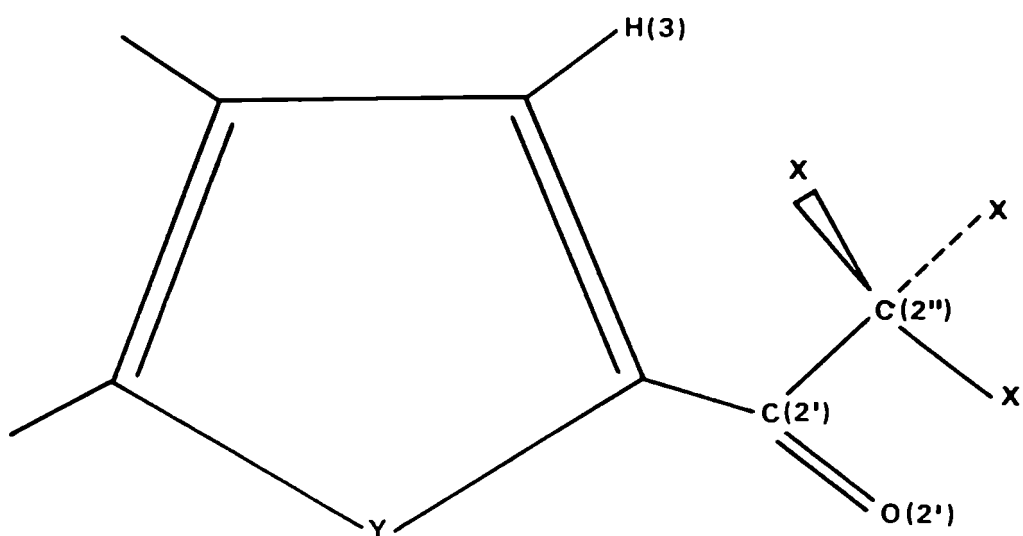


Figura 13 : Esquema de las estructuras I, II, III y IV a las que hace referencia el texto.

Núcleos en:

I : Y=O , X=H

II : Y=O , X=F

III : Y=S , X=H

IV : Y=S , X=F

y trifluoracetilo corresponde al modelo de Pople-Gordon⁽¹⁶⁴⁾. Los cálculos de corrimientos químicos de H(3) se efectuaron para los siguientes conjuntos de orbitales moleculares:

- A : molécula completa, todos los orbitales moleculares que provee el método INDO.
- B : para los compuestos I y III, se eligieron 4 orbitales moleculares ocupados y 4 vacantes que corresponden a los 3 orbitales ligantes C-H del metilo y C(3)-H(3), y los orbitales antiligantes correspondientes. En II y IV, se incluyeron, además de éstos, 3 orbitales moleculares ocupados por cada átomo de fluor que representan los pares no ligantes.
- C : lo mismo que en B, agregando el orbital ligante C(2')-O(2') a los ocupados y el antiligante correspondiente a los vacantes.
- D : lo mismo que en C, pero se incluye el grupo carbonilo, es decir, ambos orbitales ligantes C(2')-O(2') y los 2 pares no ligantes de O(2') se suman a los orbitales moleculares ocupados y ambos orbitales antiligantes C(2')-O(2') se suman al conjunto de orbitales moleculares vacantes.

En la Tabla 6 se muestran las constantes de apantallamiento para los compuestos I y II, en la Tabla 7 se hace lo propio para los compuestos III y IV. En ambas tablas se presentan los resultados para los fragmentos A, B, C y D. Las diferencias Δ , para los compuestos I y II, y para los compuestos III y IV representan el efecto de desapantallamiento del protón H(3), cuando los tres protones del metilo en I y III, se reemplazan por tres átomos de fluor en II y IV, respectivamente. Las diferencias Δ se comparan con los resultados experimentales informados por Benassi y colaboradores⁽¹⁶⁷⁾ en derivados análogos

del benzo (b) furano y benzo (b) tiofeno, respectivamente.

Arumugan y colaboradores⁽¹⁶⁸⁾ informaron que la estructura del anillo de cinco miembros en el benzo (b) tiofeno es prácticamente la misma que en el tiofeno. Por lo tanto se asume, muy razonablemente, que el efecto a través del espacio que se produce sobre el corrimiento químico de H(3) al reemplazar el grupo acetilo por trifluoracetilo en el furano y el benzo (b) furano, y en el tiofeno y el benzo (b) tiofeno, respectivamente, son prácticamente los mismos.

Se observa que los valores calculados de Δ apenas difieren cuando se amplía el fragmento que representa a parte del grupo acetilo. Esto indica que el efecto de sustituyente que se produce al reemplazar el grupo acetilo por trifluoracetilo tiene una importante contribución a través del espacio originada en la proximidad espacial del grupo metilo y la unión C(3)-H(3).

Se sabe que en el 2-acetil-benzo (b) furano coexisten los rotámeros 0-cis y 0-trans y el primero prevalece en solventes polares. Que la concordancia sea mejor entre el valor calculado y el medido en acetona que en el caso del cloroformo, puede ser una indicación del predominio de dicho rotámero.

Para los compuestos III y IV (Tabla 7), se observa que existe una significativa contribución del efecto de sustituyente que se transmite a través de la unión (T.B.) cuando los cálculos se efectúan considerando la molécula completa, $\Delta(A)$.

Los resultados teóricos muestran una concordancia razonable con los valores experimentales, e incluso se verifica que el efecto de sustituyente es menor en los derivados del tiofeno que en los del furano como sucede con los valores experimentales, pero es importante notar que el efecto que se transmite

a través del espacio es mayor para los derivados del tiofeno que para los del furano. Esto está de acuerdo con que la distancia $C(2'')\dots H(3)$ es 3.05 \AA en el furano y 2.68 \AA en el tiofeno: el efecto de sustituyente que se transmite a través del espacio refleja que la proximidad entre las uniones C-H del metoxilo y H(3) es mayor cuando es menor esa distancia.

Los cálculos correspondientes a los fragmentos A y B que se muestran en la Tabla 8 para los compuestos I, II, III y IV se efectuaron con la aproximación perturbativa UCHF, y reflejan que los valores Δ son apenas mayores que los que se muestran en las Tablas 6 y 7, o sea que se reproduce el efecto que se transmite a través del espacio. Pero no sucede lo mismo con la contribución (T.B.) ya que para el cálculo con la molécula completa, $\Delta(A)$ no refleja la tendencia experimental entre los derivados del tiofeno y del furano ($\Delta_{\text{exp.}}(\text{tiofeno}) < \Delta_{\text{exp.}}(\text{furano})$).

TABLA 6

Cálculos IPPP-CHF-INDO de la constante de apantallamiento de H(3) en 2-acetilfurano, (I), y 2-trifluoracetilfurano, (II), (a), (b), (c)

Fragmento Molecular	$\sigma_{H(3)}^I$	$\sigma_{H(3)}^{II}$	$\Delta = \sigma_{H(3)}^I - \sigma_{H(3)}^{II}$
A	28.04	27.63	0.41
B	22.53	22.06	0.47
C	22.39	21.95	0.44
D	22.89	22.48	0.41

(a) Todos los valores se expresan en ppm.

(b) Los fragmentos moleculares A, B, C, y D se definen en el texto.

(c) Valores experimentales de Δ de los derivados correspondientes del benzo

(b) furano: 0.469 ppm. en acetona; y 0.357 ppm en cloroformo⁽¹⁶⁷⁾

TABLA 7

Cálculos IPPP-CHF-INDO de la constante de apantallamiento de H(3) en 2-acetiltiofeno, (III), y 2-trifluoracetiltiofeno (IV) (a), (b), (c)

Fragmento Molecular	$\sigma_{H(3)}^{III}$	$\sigma_{H(3)}^{IV}$	$\Delta = \sigma_{H(3)}^{III} - \sigma_{H(3)}^{IV}$
A	28.26	28.07	0.19
B	22.78	22.25	0.53
C	22.62	22.12	0.50
D	23.33	22.88	0.45

(a) Todos los valores se expresan en ppm.

(b) Los fragmentos moleculares A,B,C, y D fueron definidos en el texto.

(c) Valores experimentales de Δ de los derivados correspondientes del benzo (b) tiofeno: 0.314 ppm; en acetona; 0.304 ppm en cloroformo⁽¹⁶⁷⁾.

TABLA 8

Cálculos UCHF-INDO de la constante de apantallamiento magnético de H(3) así como también su correspondiente contribución a través del espacio en los compuestos I, II, III y IV^{(a);(b)}

	I	II	$\Delta_{I,II}$	III	IV	$\Delta_{III,IV}$
A	27.96	27.52	0.44	28.52	27.96	0.56
B	22.47	21.99	0.48	22.52	22.04	0.48

(a) Todos los valores se expresan en ppm.

(b) Los fragmentos moleculares A y B fueron definidos en el texto.

En segundo término se muestra la aplicación de la técnica de las proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP) para calcular el efecto de sustituyente que se transmite a través del espacio (T.S.) en el anisol sobre los protones en posición orto con respecto al grupo metoxilo. El efecto de desapantallamiento protónico por proximidad espacial en el anisol ya se consideró en la sección 3 de este Capítulo, donde los cálculos se hicieron incluyendo todos los orbitales moleculares de la molécula completa con la aproximación perturbativa UCHF y la función de onda INDO (Tabla 3). En esta sección se verifica que dicho efecto se transmite a través del espacio teniendo en cuenta la contribución de distintos fragmentos moleculares.

Los cálculos se efectuaron en el esquema de Hartree-Fock acoplado empleando los orbitales moleculares que proveen los métodos INDO/S y CNDO/S. El empleo de las funciones de onda INDO/S y CNDO/S se efectuó para comprobar si dichos métodos producen diferencias significativas en los cálculos de efectos T.S. con respecto al método INDO. Los resultados INDO para molécula completa en la aproximación perturbativa UCHF se mostraron en la Tabla 3.

Los cálculos que se muestran en las Tablas 9, 10 y 11 corresponden a la conformación I de la Figura 12 y los datos estructurales que se emplearon son los que se detallaron en la sección VIII.3.

Los fragmentos moleculares que se emplearon son los siguientes:

A : para el cálculo de la constante de apantallamiento de H-2, los 7 orbitales moleculares ocupados correspondientes a los 3 orbitales ligantes C-H del metilo; el orbital ligante O-C del metoxilo, los dos pares no ligantes del oxígeno y el orbital ligante de la unión C-H-2 entre el carbono del anillo y el protón H-2, ambos en posición orto con respecto al metoxi

y los 5 orbitales moleculares vacantes correspondientes a los respectivos orbitales anitiligantes. Para calcular la constante de apantallamiento de H-6 se reemplazaron el orbital molecular ocupado y el vacante correspondientes a la unión C-H-2 por los que corresponden a la unión C-H-6.

B : para tener en cuenta el efecto de la nube pi del anillo se sumaron a los orbitales ocupados y vacantes de A, 3 orbitales moleculares ocupados y 3 vacantes que representan la contribución de los orbitales atómicos p_z de los carbonos del anillo (se considera que el anillo están en el plano xy).

En la Tabla 9 se muestran los resultados IPPP-CHF-INDO/S para la constante de apantallamiento de los protones H-2 y H-6, y el efecto de desapantallamiento Δ :

$$\Delta = \sigma (H-6) - \sigma (H-2) \quad (\text{VIII.10})$$

para los fragmentos A y B.

En la Tabla 10 se hace lo propio para el método IPPP-CHF-CNDO/S.

En ambas Tablas (9 y 10) se observa que incluir la nube pi en la forma indicada por el fragmento B, no contribuye al efecto de desapantallamiento protónico por proximidad espacial entre los protones del metoxilo y H-2. El mismo lo describe perfectamente el fragmento A.

En la Tabla 11 se comparan los resultados del efecto de desapantallamiento, Δ , que proveen los métodos semiempíricos INDO, INDO/S y CNDO/S. El método INDO/S reproduce el efecto en forma correcta y el orden de magnitud de Δ es concordante con el resultado INDO, que figura en la misma Tabla y que se discutió

en la sección VIII.3. No sucede lo mismo con el método CNDO/S para el que, el efecto, Δ , disminuye sensiblemente cuando se incluye la nube pi del fragmento B. En conclusión, el CNDO/S resulta menos eficiente que los métodos INDO para describir los efectos de sustituyente que se transmiten a través del espacio.

Experimentalmente ^(169,170) se observa que, por efecto de la proximidad espacial entre los protones del grupo metoxilo y H-2, éste se desapantalla, mientras que el carbono (C-2) al cual está unido, se apantalla. Ya se comentó más arriba que el primero de esos efectos se describe exitosamente con el método que aquí se propone. No sucede lo mismo con el efecto de apantallamiento del carbono C-2. En la Tabla 12 se muestran los resultados hallados con el método IPPP-CHF para los fragmentos moleculares A y B que se definieron más arriba. Se supone que la razón de esta falla del método se debe a las aproximaciones involucradas en su desarrollo. Se espera que la inclusión de integrales bicéntricas asimétricas y de tres centros en el cálculo de las componentes del tensor de apantallamiento magnético, permita superar este inconveniente.

TABLA 9

Cálculos IPPP-CHF-INDO/S del efecto de desapantallamiento protónico en anisol (a), (b)

Fragmento	H-2			H-6			$\Delta = \sigma(\text{H-6}) - \sigma(\text{H-2})$
	σ^d	σ^p	σ	σ^d	σ^p	σ	
A	22.25	0.29	22.54	22.20	0.59	22.79	0.25
B	25.13	-0.43	24.70	25.08	-0.17	24.91	0.21

(a) Todos los resultados se expresan en ppm.

(b) Los fragmentos moleculares A y B se definieron en el texto.

TABLA 10

Cálculo IPPP-CHF-CNDO/S del efecto de desapantallamiento protónico en anisol.

Fragmento	H-2			H-6			$\Delta = \sigma(\text{H-6}) - \sigma(\text{H-2})$
	σ^d	σ^p	σ	σ^d	σ^p	σ	
A	21.83	0.27	22.10	21.76	0.54	22.30	0.20
B	24.73	-0.58	24.15	24.65	-0.32	24.33	0.18

Todos los resultados se expresan en ppm. Los fragmentos moleculares A y B se definieron en el texto.

TABLA 11

Efecto de desapantallamiento protónico por proximidad espacial en el anisol según los métodos semiempíricos utilizados.

INDO (UCHF-molécula completa)	INDO/S	CNDO/S
Δ	$\Delta(A)$	$\Delta(A)$
0.26	0.25	0.20
	$\Delta(B)$	$\Delta(B)$
	0.21	0.18

Todos los resultados se expresan en ppm. Los fragmentos moleculares A y B se definieron en el texto.

TABLA 12

Cálculo IPPP-CHF-INDO/S e IPPP-CHF-CNDO/S del efecto de proximidad espacial de los protones del grupo metoxilo sobre el carbono C-2 en anisol^{(a), (b)}

Fragmento	$\Delta = \sigma (C - 6) - \sigma (C - 2)$	
	INDO/S	CNDO/S
A	0.43	0.35
B	1.58	1.24

(a) Todos los valores se expresan en ppm.

(b) Los fragmentos moleculares A y B se definieron en el texto.

También se empleó el método IPPP-CHF-INDO para calcular la constante de apantallamiento del nitrógeno en la 2-metoxi-piridina para las conformaciones I y II que se muestran en la Figura 14.

Se emplearon los siguientes fragmentos moleculares para efectuar los cálculos:

A : la contribución de todos los orbitales moleculares (molécula completa)

B : los 4 orbitales moleculares vacantes que corresponden a los orbitales anti-ligantes C-H del metilo y C-O del metoxilo; y los 7 orbitales moleculares ocupados correspondientes a los orbitales ligantes respectivos y a los dos pares no ligantes del O y el par no ligante del N.

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos para la conformación (I) y en la Tabla 14 los correspondientes a la conformación (II). Por último, en la Tabla 15 se comparan los resultados obtenidos para ambas conformaciones y fragmentos. En la bibliografía^(171 a),b) se demuestra que la conformación preferencial del grupo metoxi en 2-metoxi-piridina es coplanar con el anillo y cis con respecto al nitrógeno (conformación I). Jakobsen y colaboradores^(171-c) observaron que en 2-metoxi y 2,6-dimetoxipiridina el apantallamiento del ¹⁵N se incrementa en 50.18 y 83.92 ppm., respectivamente, con respecto al correspondiente al mismo átomo en la piridina. Esto hace suponer que el ¹⁵N debe estar más apantallado en la conformación I que en la II (ver Figura 14), aunque no se puede estimar en forma precisa el valor de este efecto, Δ :

$$\Delta = \sigma_{(N)}^I - \sigma_{(N)}^{II} \quad (\text{VIII.11})$$

Los resultados que se muestran en la Tabla 15 son poco alentadores.

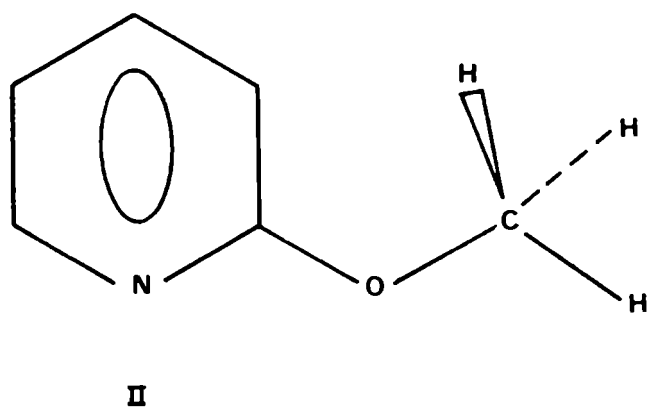
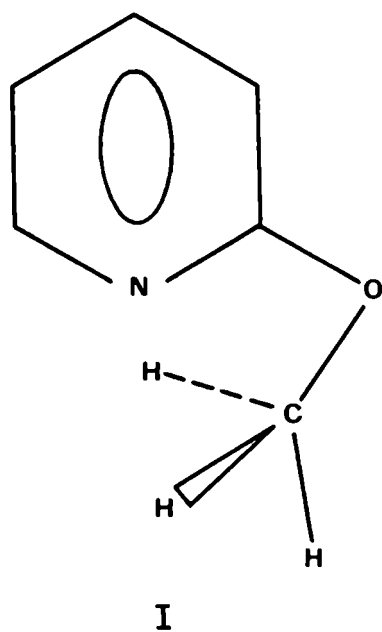


Figura 14 : Esquema de las conformaciones (I) y (II) utilizadas para calcular el corrimiento químico del nitrógeno en la molécula de 2-metoxi-piridina.

Para el fragmento B el efecto Δ es positivo, de acuerdo con la hipótesis de partida, aunque bastante pequeño (0.08 ppm). Para la molécula completa en cambio $\Delta(A)$ es negativo. ¿Por qué el efecto Δ (ec. VIII.11) debe ser positivo?: la proximidad espacial entre los protones del grupo metoxilo y el par no ligante del nitrógeno para la conformación I, produce que las nubes electrónicas se corran hacia el nitrógeno y por lo tanto debe crecer su apantallamiento con respecto a la conformación II.

Evidentemente el método que aquí se propone no describe el corrimiento químico del nitrógeno en el anillo piridínico. Es muy probable que la falla en la capacidad del método para describir este efecto se deba a que el mismo no tiene en cuenta el efecto de las corrientes de anillo que podría ser significativo.

TABLA 13

Constante de apantallamiento del nitrógeno en la 2-metoxipiridina evaluada con el método IPPP-CHF-INDO (conformación I)

	σ^d	σ^p	σ
A	333.05	- 240.97	92.08
B	273.58	1.18	274.76

Todos los resultados se expresan en ppm. Los fragmentos A y B se describieron en el texto.

TABLA 14

Constante de apantallamiento del nitrógeno en la 2-metoxi-piridina evaluada con el método IPPP-CHF-INDO (conformación II)

	σ^d	σ^p	σ'
A	332.88	- 227.52	105.36
B	273.42	1.26	274.68

Todos los resultados se expresan en ppm. Los fragmentos A y B se describieron en el texto.

TABLA 15

Efectos de la variación de la conformación del grupo metoxilo en 2-metoxipiridina calculados con el método IPPP-CHF-INDO.

Fragmento	$\sigma_{(N)}^I$	$\sigma_{(N)}^{II}$	$\Delta = \sigma_{(N)}^I - \sigma_{(N)}^{II}$
A	92.08	105.36	- 13.28
B	274.76	274.68	0.08

Para ensayar la capacidad del método para describir el corrimiento químico del ^{31}P se estudió la molécula de cis-difosfino-eteno (Figura 15).

Se cuenta con los datos experimentales⁽¹⁷²⁾ de los corrimientos químicos de los átomos de fósforo en los cis-difosfino-alkenos del tipo $\text{cis-Ph}_2\text{PCH=C(R)PR'R''}$ que se esquematizan en la Figura 16. Si se comparan las Figuras 15 y 16 se observa que los fósforos presentan una coordinación 3 y por lo tanto hay un par no ligante por cada uno de ellos. En la Figura 16 se esquematizan los dos grupos fenilos (Ph_2) y los grupos sustituyentes R' , R'' y R que en la Figura 15 están reemplazados por los protones $\text{H}(2)$, $\text{H}(3)$, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$ y $\text{H}(10)$, respectivamente.

Los resultados experimentales⁽¹⁷²⁾ muestran un efecto de apantallamiento del fósforo en posición 1 cuando los sustituyentes R' y R'' son por ejemplo fenilos ó R' es fenilo y R'' es étilo, y el sustituyente R , trifluormetilo ($-\text{CF}_3$) o fenilo, se reemplaza por tert-butilo (ver Tabla 16). De los valores experimentales⁽¹⁷²⁾ de las constantes de acoplamiento entre los átomos de fósforo se observa que en los mismos casos en que se produce el efecto de apantallamiento comentado, disminuye el acoplamiento fósforo-fósforo. Esta disminución se interpretó^(27,28 e) en este Laboratorio de la siguiente forma: al reemplazar el grupo sustituyente R ($-\text{CF}_3$ o fenilo) por tert-butilo (t-Bu) el grupo PR'R'' rota alrededor de la unión $\text{P}(4)\text{-C}(8)$ y en consecuencia los pares no ligantes del fósforo esquematizados en la Figura 15 se alejan. Este cambio en la conformación hace que disminuya el acoplamiento entre los átomos de fósforo.

Aquí se quiso probar si el método que se presenta reproduce el efecto de apantallamiento del fósforo $\text{P}(1)$ que se observa al disminuir los acopla-

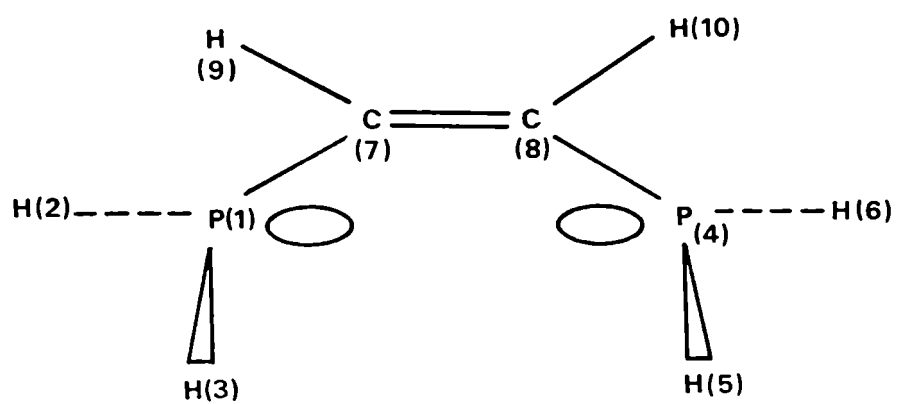


Figura 15 : Numeración de los átomos en el cis-difosfino-eteno.
Se esquematiza el par no ligante del ^{31}P .

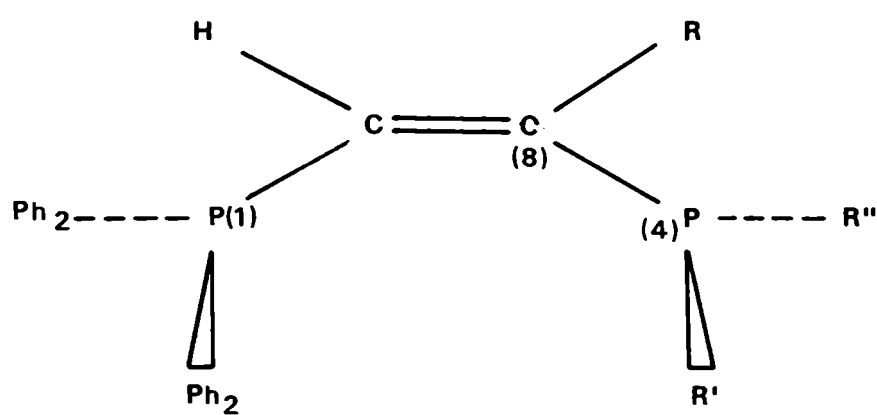


Figura 16 : Esquema de los cis-difosfino-alquenos de los que se tomaron los datos experimentales⁽¹⁷²⁾.

mientos en la forma indicada. Se puede pensar en el siguiente mecanismo: al rotar el grupo $PR'R''$ alrededor de la unión $P(4)-C(8)$, R' y R'' se acercan al par no ligante del $P(1)$ que permanece fijo y por repulsión electrostática aumenta la densidad electrónica en las proximidades del $P(1)$ con el consiguiente aumento en su apantallamiento.

Como el tamaño de los sustituyentes R , R' y R'' hace prohibitivo el cálculo del corrimiento químico del $P(1)$ en las moléculas de la Ref. 172, aquí se eligió el *cis*-difosfino-eteno (Figura 15) para llevar a cabo ese estudio.

En la Tabla 17 se muestran los resultados (IPPP-CHF-INDO) obtenidos para dos conformaciones I y II: I es la que se esquematiza en la Figura 15, y II es la que corresponde a rotar en 90° el grupo PH_2 al que pertenece el fósforo $P(4)$. Se calcularon las contribuciones a la constante de apantallamiento de $P(1)$ para los fragmentos:

A : la molécula completa

B : los 2 orbitales moleculares vacantes correspondientes a los orbitales antiligantes de las uniones $P(1)-H(2)$ y $P(1)-H(3)$, y los 3 orbitales moleculares ocupados correspondientes a los 2 orbitales ligantes de esas mismas uniones y el par no ligante del $P(1)$.

C : los 2 orbitales moleculares vacantes correspondientes a los orbitales antiligantes de las uniones $P(4)-H(5)$ y $P(4)-H(6)$ y, los 3 orbitales moleculares ocupados correspondientes a los 2 orbitales ligantes de esas mismas uniones y el par no ligante del $P(4)$.

D : los 4 orbitales moleculares vacantes y los 6 orbitales moleculares ocupados que corresponden al fragmento suma de los fragmentos B y C (los dos grupos PH_2).

Las diferencias Δ de la Tabla 17 corresponden a la diferencia entre las constantes de apantallamiento del fósforo P(1) para las conformaciones II y I:

$$\Delta = \sigma_{P(1)}^{II} - \sigma_{P(1)}^I \quad (\text{VIII.12})$$

Para los fragmentos A, B y D el efecto (Δ) es de signo contrario al detectado experimentalmente para los cis-difosfino-alkenos⁽¹⁷²⁾. Para el fragmento C, el signo es el correcto, o sea que se produce un efecto de apantallamiento de P(1) al alejarse los pares no ligantes de los fósforos, pero es más pequeño (0.16 ppm) que los valores experimentales 3.7—5.9 ppm.. La contribución del fragmento C, entonces, muestra una concordancia cualitativa con la interpretación del efecto experimental. Es importante destacar que este es el único de los fragmentos considerados para el cual la base de orbitales moleculares corresponde exclusivamente al grupo $-\text{PH}_2$ que rota, y esa rotación es la justificación que se tuvo en cuenta para interpretar el efecto experimental.

Para el fragmento B el efecto calculado no se puede considerar en realidad contrapuesto con la interpretación de los resultados experimentales porque en realidad la base local de orbitales moleculares ahora está describiendo al grupo $-\text{PH}_2$ que no rota.

Pero sucede que los fragmentos A y D no reproducen la tendencia experimental, lo cual se puede explicar por alguna de las aproximaciones efectuadas en este estudio y que se putnualizan a continuación:

- 1) los sustituyentes R, R' y R'' de la Ref. (172) no son protones y podría haber algún efecto adicional (por ejemplo conjugación a través de la unión

C—C) que no se puede describir considerando únicamente la rotación del grupo —P R' R'' alrededor de la unión P(4)—C(8).

- 2) que tal como se propuso en el estudio del corrimiento químico del carbono en posición orto con respecto al grupo metoxilo en el anisol, sea necesario incluir en el cálculo del tensor de apantallamiento magnético las contribuciones tanto de las integrales bicéntricas asimétricas como de las de tres centros.

En el Capítulo IX se exponen las conclusiones obtenidas a partir de los resultados informados en el presente Capítulo y se proponen algunas ideas que, seguramente, permitirán mejorar el método desarrollado.

TABLA 16

Efectos experimentales del apantallamiento del átomo de fósforo en posición 1 en cis-difosfino-alkenos^{(a), (b)}

	R ¹ =R ^{1'} =fenilo	R ¹ =Et; R ^{1'} =fenilo
$\Delta = \delta(P(1))(R=-CF_3) - \delta(P(1))(R=t-Bu)$	5.9	
$\Delta = \delta(P(1))(R=fenilo) - \delta(P(1))(R=t-Bu)$	4.1	3.7

(a) Todos los valores se expresan en ppm.

(b) Datos experimentales tomados de la Ref. (172).

TABLA 17

Constante de apantallamiento del fósforo P(1) en cis-difosfino-eteno evaluada con el método IPPP-CHF-INDO.

Fragmento	Conformación	$\sigma^d(P(1))$	$\sigma^P(P(1))$	$\sigma(P(1))$	$\Delta = \sigma_{(P(1))}^{II} - \sigma_{(P(1))}^I$
A	I	953.67	-44.41	909.26	
	II	953.57	-44.42	909.15	- 0.11
B	I	943.98	-20.41	923.57	
	II	943.89	-20.46	923.43	- 0.14
C	I	907.22	0.29	907.51	
	II	907.24	0.43	907.67	+ 0.16
D	I	944.02	-20.27	923.75	
	II	943.94	-20.38	923.56	- 0.19

CAPITULO IX

CONCLUSIONES

IX CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se ha desarrollado un método de cálculo del tensor de apantallamiento magnético que permite analizar la influencia de diversos factores estructurales sobre los corrimientos químicos.

En líneas generales se logró describir en forma correcta los siguientes aspectos:

- a) Analizar las contribuciones provenientes de determinados fragmentos moleculares.
- b) Producir resultados que no dependan de la medida electromagnética que se emplea para describir el campo magnético producido por el espectrómetro de RMN.
- c) Reproducir tendencias conocidas empíricamente sobre la influencia de la interacción por efecto estérico sobre el corrimiento químico.
- d) Producir cálculos en las aproximaciones perturbativas UCHF⁽⁹⁾, (137) y CHF⁽⁶⁾ utilizando la función de onda que proveen distintos métodos semiempíricos.

Los resultados mostrados para la contribución diamagnética a la constante de apantallamiento protónico⁽¹⁷⁾ (sección VIII.1) son concordantes con los obtenidos por métodos "ab initio" tomados de la bibliografía y que involucran cálculos sumamente largos en comparación con los que corresponden al método aquí propuesto, debido a que el número de funciones de las bases "ab initio" supera en varias veces el de la base mínima.

Los resultados de la sección VIII.2 también son sumamente satisfactorios ya que se logró reproducir la tendencia experimental de los corrimientos

químicos en función de la temperatura utilizando la aproximación perturbativa UCHF⁽⁹⁾,⁽¹³⁷⁾ para calcular la contribución paramagnética al tensor de apantallamiento magnético.

Además se incluyó una base atómica de orbitales GIAO para lograr la invariancia de medida que se especifica en el punto b).

En cuanto a la verificación de tendencias experimentales obtenidas en este Laboratorio de RMN es de suma importancia la descripción del efecto de desapantallamiento protónico por proximidad espacial en anisoles sustituidos en posición orto⁽¹⁸⁾ (sección VIII.3). Los cálculos se efectuaron en la aproximación perturbativa UCHF, utilizando el método INDO⁽¹³⁾ de la Teoría de Orbitales Moleculares y base atómica de orbitales GIAO⁽¹²⁾. La concordancia entre los resultados experimentales y los teóricos indica que el efecto de desapantallamiento protónico por proximidad espacial está muy bien descrito a pesar de las aproximaciones que el método involucra. Esta conclusión es sorprendente, ya que las dificultades inherentes a los cálculos teóricos de apantallamiento protónico han sido bien documentadas⁽¹⁷³⁾. Esto parecería indicar que los cálculos teóricos de corrimientos químicos protónicos presentan características similares a las halladas en la descripción de constantes de acoplamiento. En efecto, hay razones para creer que las contribuciones a las constantes de acoplamiento que se transmiten por diferentes mecanismos, requieren de distintos grados de aproximación para describir las distintas tendencias⁽²¹⁾. Similarmente, aquí se muestra que no todas las contribuciones a los corrimientos químicos protónicos requieren ni funciones de onda demasiado buenas para describir el estado fundamental, ni aproximaciones perturbativas en el esquema CHF⁽⁶⁾.

En la sección VIII.4 se presentaron resultados de las constantes de apantallamiento magnético que se obtuvieron a partir de proyecciones internas

del propagador de polarización para describir las contribuciones al apantallamiento provenientes de distintos fragmentos moleculares.

Tanto los resultados hallados para describir el efecto de desapantallamiento protónico por compresión estérica en furanos y tiofenos sustituidos⁽¹⁷⁵⁾ aplicando el método IPPP-CHF-INDO como la descripción por medio de fragmentos del efecto de desapantallamiento protónico en el anisol (IPPP-CHF-INDO/S; IPPP-CHF-CND0/S) que se muestran en la Tablas 6 a 11 del Capítulo VIII expresan el éxito del método. Esto sugiere la posibilidad de utilizar esta aproximación como herramienta para elucidar la conformación que adquieren ciertos grupos sustituyentes en distintos compuestos.

Ya se puntualizó en el Capítulo VIII, cuando se discutieron los resultados correspondientes a la Tabla 12 de ese Capítulo, que el método no describe el efecto de apantallamiento del carbono en posición orto con respecto al grupo metoxilo.

También se obtuvieron resultados no concordantes cuando se trató el corrimiento químico del fósforo en el cis-difosfino-eteno y del nitrógeno en la 2-metoxipiridina (ver Tablas 12 a 17 del Capítulo VIII). Aquí se hace necesario buscar la justificación de dichas discrepancias.

Decir que el método no describe el apantallamiento del carbono, nitrógeno y fósforo no sería estrictamente cierto. En su versión actual sí es correcto decir que no describe el corrimiento químico del carbono en el anisol. Pero para el caso del fósforo es muy importante tener en cuenta que los sustituyentes que están presentes en los compuestos de los que se obtuvieron los resultados experimentales pueden producir efectos adicionales al de rotación del grupo $-PR'R''$, que es el único que se tiene en cuenta cuando todos los sustituyentes se reemplazan por protones.

Para la 2-metoxi-piridina hay que tener en cuenta los siguientes aspectos: 1) la descripción del efecto de desapantallamiento del ^{15}N , al pasar de la conformación I a la II, por medio del fragmento B, es correcta en el signo pero demasiado pequeña (Capítulo VIII, Tabla 15) para considerar que dicho fragmento es suficiente para calcular el efecto buscado; 2) la contribución al apantallamiento del ^{15}N de todos los orbitales moleculares que conforman la molécula completa no refleja desapantallamiento de dicho núcleo al pasar de la conformación I a la II. Esto sí constituye una falla en el método que podría superarse incluyendo el efecto de las corrientes de anillo, que el mismo no tiene en cuenta.

También en el corrimiento químico del carbono en posición orto en el anisol y del protón en posición para en nitrobenzono sería importante incluir el efecto de las corrientes de anillo.

El modelo de corrientes de anillo para interpretar los corrimientos químicos de núcleos en la vecindad de anillos aromáticos, como por ejemplo los protones en el benceno, ha sido objeto de controversias⁽¹⁷⁶⁾. Una buena cantidad de trabajos⁽¹⁷⁷⁻¹⁷⁹⁾, tanto "ab-initio" como semiempíricos, ha sido publicado sobre este tema y muestran resultados sumamente interesantes. En ninguno de ellos se empleó un enfoque como el que permite el método aquí desarrollado, el que con pequeñas modificaciones estará en condiciones de usarse. Justamente, la Lic. Claudia Giribet está intentando proponer un modelo de corrientes de anillo en base a este método, que permita separar las contribuciones provenientes de los electrones σ y π al tensor de apantallamiento y echar nueva luz a la discusión sobre el tema.

En los resultados presentados en este trabajo de tesis, los cálculos del tensor de apantallamiento se efectuaron incluyendo las contribuciones mono-

céntricas σ_A^{AA} (contribución al apantallamiento del átomo A debida a corrientes inducidas en el átomo A) y bicéntricas simétricas σ_A^{CC} (contribución al apantallamiento del átomo A debida a corrientes inducidas centradas en el átomo C), pero también es importante la contribución al apantallamiento del átomo A debida a corrientes inducidas entre los átomos A y C, σ_A^{AC} y las contribuciones de tres centros σ_A^{BC} que, aparentemente, son fundamentales para describir el llamado efecto γ , así como los efectos de apantallamiento de uniones múltiples al átomo de interés. La importancia de la inclusión de las contribuciones de tres centros ha sido demostrada por Garber y colaboradores⁽⁷¹⁾. Aquí se propone extender en el futuro este método para incluir esos términos. Las contribuciones bicéntricas asimétricas y las de tres centros podrían mejorar mucho la aproximación empleada, especialmente para poder aplicarla al cálculo del corrimiento químico del carbono en el anisol y en otras situaciones como las señaladas más arriba.

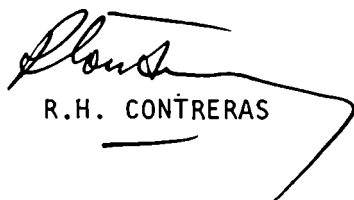
También integra las perspectivas que aquí se plantean, el desarrollo de un método de cálculo de momentos dipolares por contribución de fragmentos moleculares utilizando distintos orígenes. Esto permitiría visualizar qué es lo que sucede con la función de onda y en definitiva con las densidades electrónicas en las vecindades de determinados núcleos. Para el caso concreto del corrimiento químico del carbono en posición orto con respecto al grupo metoxilo en el anisol, podría ayudar a interpretar mejor el efecto experimental observado.

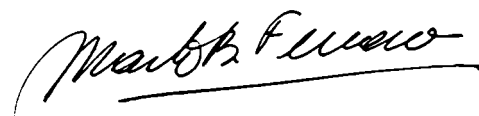
Por último es necesario recalcar la importancia que tiene el hecho de reproducir tendencias experimentales en el cálculo de los corrimientos químicos utilizando las funciones de onda que proveen los métodos semiempíricos. Estos presentan una gran ventaja sobre los métodos "ab initio", que necesitan de

bases extendidas en varias veces el tamaño de la base mínima para arrojar resultados satisfactorios. Los métodos semiempíricos requieren de tiempos de cómputo mucho más accesibles que los de los "ab initio" para el cálculo del tensor de apantallamiento magnético, y más aún cuando se evalúa el mismo por contribución de fragmentos moleculares.

El cálculo del tensor de apantallamiento magnético por proyecciones internas del propagador de polarización es sumamente novedoso y no existen enfoques similares en la bibliografía actual.

El estudio aquí presentado muestra que será de suma utilidad aplicar el método desarrollado, junto con las modificaciones que se le implementen en el futuro, con carácter predictivo en situaciones aún no estudiadas.


R.H. CONTRERAS


M.B. FERRARO

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) Julio C. Facelli, Tesis Doctoral, Departamento de Física, F.C.E. y N., UBA, 1981.
- (2) Gustavo E.Scuseria, Tesis Doctoral, Departamento de Física, F.C.E. y N. UBA, 1983.
- (3) G.E.Scuseria y R.H.Contreras, *Tehoret.Chim.Acta* 59, 437 (1981).
- (4) G.E.Scuseria, A.R.Engelmann y R.H.Contreras, *Theoret.Chim.Acta* 61, 49 (1982).
- (5) N.F.Ramsey, *Phys.Rev.* 78, 699 (1950).
- (6) R.M.Stevens, R.M.Pitzer y W.N.Lipscomb, *J.Chem.Phys.* 38, 550 (1963).
- (7) F.G.Herring, *Can.J.Chem.*48, 3498 (1970).
- (8) R.A.Hegstrom y W.N.Lipscomb, *J.Chem.Phys.* 46, 1594 (1967).
- (9) P.W.Langhoff, M.Karplus y R.P.Hurst, *J.Chem.Phys.* 44, 505 (1966).
- (10) B.R.Appleman, T.Tokuhiro, G.Fraenkel y C.W.Kern, *J.Chem.Phys.* 60, 2574 (1974).
- (11) a) R.Ditchfield, *J.Chem.Phys.* 56, 5688 (1972); b) *Chem.Phys.Lett.* 15, 203 (1972).
- (12) F.London, *J.Phys.Radium* 8, 397 (1937).
- (13) J.A.Pople, D.L.Beveridge y P.A.Dobosh, *J.Chem.Phys.* 47, 2026 (1967).

- (14) J.A.Pople, D.P.Santry y G.A.Segal, J.Chem.Phys. 43, S129 (1965);
J.A.Pople y G.A.Segal, J.Chem.Phys. 43, S136 (1965).
- (15) K.Krogh-Jespersen y M.A.Ratner, Theoret.Chim.Acta 47, 283 (1978).
- (16) M.J.S.Dewar y W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. 99, 4899 (1977).
- (17) M.B.Ferraro, M.V.Carrilho, J.C.Facelli y R.H.Contreras, J.Mol.Struct.,
Theochem. 86, 63 (1981).
- (18) R.H.Contreras, M.B.Ferraro, D.G. de Kowalewski y L.Díaz, Org.Magn.
Reson. (en prensa).
- (19) M.Barfield y D.M.Grant, J.Chem.Phys. 67, 3322 (1977).
- (20) H.Nakatsuji, J.Chem.Phys. 61, 3728 (1974).
- (21) A.R.Engelmann, R.H.Contreras y J.C.Facelli, Theoret.Chim.Acta
59, 17 (1981).
- (22) A.R.Engelmann y R.H.Contreras, QCPE, Bull. 2, 14 (1982).
- (23) A.R.Engelmann, G.E.Scuseria y R.H.Contreras, J.Magn.Reson. 50,
21 (1982).
- (24) A.R.Engelmann y R.H.Contreras, Int.J.Quantum Chem. 23, 1033
(1983).
- (25) M.A.Natiello y R.H.Contreras, Chem.Phys.Lett. 104, 568 (1984).
- (26) Mario A.Natiello, Tesis Doctoral, Departamento de Física, F.C.E. y N.
UBA, 1984.

- (27) R.H.Contreras, M.A.Natiello y G.E.Scuseria, *Magnetic Resonance Review*, ed. C.Poole, Jr. Gordon and Breach, Londres, en prensa.
- (28) a) R.H.Contreras y G.E.Scuseria, *Org.Magn.Reson.* 22, 411 (1984);
b) M.A.Natiello, G.E.Scuseria y R.H.Contreras, *Chem.Phys.Lett.* 108, 589 (1984); c) E.Catarineu, Tesis de Licenciatura, en desarrollo;
d) M.Ruiz de Azúa, Tesis de Licenciatura, F.C.E. y N., UBA, 1985;
e) A.Diz, Tesis de Licenciatura, F.C.E. y N., UBA, 1985.
- (29) D.E.O'Reilly, *Prog.NMR Spectroscopy* 2, 1 (1967).
- (30) C.W.Kern y W.N.Lipscomb, *J.Chem.Phys.* 37, 260 (1960).
- (31) A.J.Sadlej, *Mol.Phys.* 19, 749 (1970).
- (32) J.A.Pople, J.W.McIver y N.S.Ostlund, *J.Chem.Phys.* 49, 2960 (1968).
- (33) R.Ditchfield y P.D.Ellis, *Chem.Phys.Lett.* 17, 342 (1972).
- (34) R.Ditchfield, *J.Chem.Phys.* 56, 5688 (1972).
- (35) R.Ditchfield, *Mol.Phys.* 27, 789 (1974).
- (36) T.C.Caves y M.Karplus, *J.Chem.Phys.* 50, 3649 (1969).
- (37) P.Swanstrøm, W.P.Kraemer y G.H.F.Diercksen, *Theoret.Chim., Acta* 44, 109 (1977).
- (38) M.Kladnik, D.Pumpernik, M.Žaucer y A.Ažman, *Chem.Phys.Lett.* 42, 361 (1976).
- (39) W.T.Raynes, *Specialist Periodical Reports, NMR* 8, 5 (1979).
- (40) P.Lazzeretti y R.Zanasi, *J.Chem.Phys.* 72, 6768 (1980).

- (41) G.P.Arrighini, M.Maestro y R.Moccia, J.Chem.Phys. 52, 6411 (1970); 54, 825 (1971); Chem.Phys.Lett. 7, 351 (1970).
- (42) R.Ditchfield, D.P.Miller y J.A.Pople, Chem.Phys.Lett. 6, 573 (1970); J.Chem.Phys. 53, 613 (1970); 54, 4186 (1971).
- (43) F.Birnstock, Mol.Phys. 26, 343 (1973).
- (44) R.Ditchfield, W.J.Hehre y J.A.Pople, J.Chem.Phys. 54, 724 (1971).
- (45) F.Keil y R.Ahlrichs, J.Chem.Phys. 71, 2671 (1979).
- (46) R.Höller y H.Lischka, Mol.Phys. 41, 1041 (1980).
- (47) B.Levy y J.Ridard, Mol.Phys. 44, 1099 (1981).
- (48) F.Ribas Prado, C.Giessner-Prettre y A.Pullman, Theoret.Chim.Acta 59, 55 (1981).
- (49) L.Ducasse, J.Horau y M.Pesquer, Mol.Phys. 40, 1249 (1980).
- (50) M.Barfield, Comunicación personal a los autores de la Ref.(69).
- (51) R.Ditchfield, P.D.Ellis, Topics in ¹³C MNR Spectroscopy, Vol.1 (J.Willey & Sons), (1974).
- (52) A.J.Sadlej, Org.Magn.Reson. 2, 63 (1970).
- (53) R.F.C.Brownlee y R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc. 92, 7007 (1970).
- (54) a) J.A.Pople, D.L.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", N.Y. Mc Graw Hill, Book Co. (1970); b) J.A.Pople y G.A.Segal, J.Chem.Phys. 44, 3289 (1966).

- (55) D.W.Davies, Mol.Phys. 20, 605 (1971).
- (56) F.Aubke, F.G.Herring y A.M.Qureshi, Canad.J.Chem. 48, 3504 (1970).
- (57) P.D.Ellis, G.E.Maciel y J.W.Mc Iver, J.Am.Chem.Soc. 94, 4069 (1972).
- (58) A.B.Strong, D.Ikenberry y D.M.Grant, J.Magn.Reson. 9, 145 (1973).
- (59) N.C.Baird y M.J.S.Dewar, J.Chem.Phys. 50, 1262 (1969).
- (60) W.H.Flygare y J.Goodisman, J.Chem.Phys. 49, 3122 (1968).
- (61) T.D.Gierke y W.H.Flygare, J.Am.Chem.Soc. 94, 7277 (1972).
- (62) R.Grinter y J.Mason, J.Chem.Soc. A, 2196 (1970); J.Mason y W.Van Bronsnijk, J.Chem.Soc. A, 791 (1971); J.Mason, J.Chem.Soc. A, 1038 (1971).
- (63) L.O.Andersson, J.Mason y W.Van Bronsnijk, J.Chem.Soc. A, 296 (1970).
- (64) M.Witanowski y G.A.Webb, Ann.Rep.MNR Spectroscopy 5A, 395 (1972).
- (65) B.V.Cheney y D.M.Grant, J.Am.Chem.Soc. 89, 5319 (1967).
- (66) M.Kondo, I.Ando, R.Chûjô y A.Nishioka, Mol.Phys. 33, 463 (1977).
- (67) K.Seidman y G.E.Maciel, J.Am.Chem.Soc. 99, 659 (1977).
- (68) D.M.Grant y B.V.Cheney, J.Am.Chem.Soc. 85, 5315 (1967).
- (69) K.A.K.Ebraheem, G.A.Webb y M.Witanowski, Org.Magn.Reson. 11, 27 (1978).

- (70) J. Del Bene y H.H. Jaffé, *J.Chem.Phys.* 48, 1807 (1968); *J.Chem.Phys.* 49, 1221 (1968); R.L. Ellis, G. Kuenhlenz y H.H. Jaffé, *Theoret.Chim. Acta* 26, 131 (1972).
- (71) A.R. Garber, P.D. Ellis, K. Seidman y K. Schade, *J.Magn.Reson.* 34, 1 (1979).
- (72) R.M. Aminova, H.J. Zoroatskaya y Y.Y. Samitov, *J.Magn.Reson.* 33, 497 (1979).
- (73) R.M. Aminova, *Mol.Phys.* 37, 319 (1979).
- (74) B.J. Ransil, *Rev.Mod.Phys.* 32, 245 (1960).
- (75) C. Collier y G.A. Webb, *Org.Magn.Reson.* 12, 659 (1979).
- (76) M. Jallali-Heravi y G.A. Webb, *Org.Magn.Reson.* 12, 174 (1979).
- (77) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar y D.H. Lo, *J.Am.Chem.Soc.* 97, 1285 (1975).
- (78) M. Jallali-Heravi y G.A. Webb, *J.Mol.Struct.* 55, 113 (1979).
- (79) P.A. Dobosh, P.D. Ellis y Y.C. Chou, *J.Magn.Reson.* 36, 439 (1979).
- (80) J. Böhm, W. Meiler, H. Pfeifer y T. Weller, *Z.Phys.Chemie, Leipzig* 264, 6, S.1204 (1983).
- (81) A. Pines, M.G. Gibby y J.S. Waugh, *Chem.Phys.Lett.* 15, 373 (1972).
- (82) M. Linder, A. Höhener y R.R. Erust, *J.Magn.Reson.* 35, 379 (1979).
- (83) H.W. Spiess, *Ber Bunsenges, Phys.Chem.* 11, 1009 (1975).
- (84) K.W. Zilm, R.T. Conlin, D.M. Grant y J. Michl, *J.Am.Chem.Soc.* 102, 6672 (1980).

- (85) A.A.V.Gibson, T.A.Scott y E.Fukushima, J.Magn.Reson. 27, 29 (1977).
- (86) W.N.Lipscomb, Adv. Magn.Reson. 2, 137 (1966).
- (87) J.A.Pople, J.Chem.Phys. 37, 53; 60 (1962).
- (88) J.M.Sichell y M.A.Whitehead, Theoret.Chim.Acta 7, 32 (1967); 11, 220, 239, 254, 263 (1968); R.J.Wraten, Chem.Phys.Lett. 1, 667 (1967).
- (89) S.Diner, J.P.Malrieu y P.Claverie, Theoret.Chim.Acta 13, 1 (1969); J.P.Malrieu, P.Claverie y S.Diner, Theoret.Chim.Acta 13, 18 (1969); S.Diner, J.P.Malrieu, F.Jordan y M.Gilbert, Theoret.Chim.Acta 15, 100 (1969).
- (90) J.M.Riera y J.Mariné, Int.Journal of Quantum Chemistry 25, 715 (1984).
- (91) M.Karplus y T.A.Das, J.Chem.Phys. 34, 1683 (1961).
- (92) R.G.Parr, J.Chem.Phys. 20, 239 (1952).
- (93) H.Duddeck y H.Thomas Feuerhelm, Tetrahedron 36, 3009 (1980).
- (94) M.Rouillard, S.Geribaidi, J.Khazarian y M.Azzaro, Org.Magn.Reson. 13, 323 (1980).
- (95) D.Besserre y S.Coffi-Nketsia, Org.Magn.Reson. 13, 313 (1980).
- (96) E.P.Painter, K.W.Franke y R.A.Gortner, J.Org.Chem. 5, 579 (1940).
- (97) W.G.Bentrude y H.W.Tan, J.Am.Chem.Soc. 98, 1850 (1976).
- (98) H.W.Tan y W.G.Bentrude, Tetrahedron Lett., 619 (1975).

- (99) G.Pouchoulin, J.R.Llinas, G.Bouno y E.J.Vincent, *Org.Magn.Reson.* 8, 518 (1976).
- (100) W.B.Smith, D.L.Deavenport y A.lhrig, *J.Am.Chem.Soc.* 94, 1959 (1972).
- (101) K.S.Dhami y J.B.Stothers, *Canad.J.Chem.* 44, 2855 (1966).
- (102) W.R.Woolfenden y D.M.Grant, *J.Am.Chem.Soc.* 88, 1496 (1966).
- (103) L.D.Quin, M.J.Gallagher, G.T.Cunkle y D.B.Chesnut, *J.Am.Chem.Soc.* 102, 3136 (1980).
- (104) D.J.Sardella, P.K.Ghosal y E.Boger, *J.Fluorine Chem.* 24, 249 (1984).
- (105) D.M.Grant y B.Vernon Cheney, *J.Am.Chem.Soc.* 89, 5315 (1967);
B.Vernon Cheney y D.M.Grant, *J.Am.Chem.Soc.* 89, 5319 (1967).
- (106) J.C.Slater, *Phys.Rev.* 35, 509 (1930); 34, 1293 (1929).
- (107) J.E.Lennard-Jones, *Proc.Roy.Soc. (Londres)* A198, 1 (1949); A198, 14 (1949).
- (108) V.Fock, *Z.Physik* 61, 126 (1930).
- (109) D.R.Hartree, *Proc.Cambridge Phil.Soc.* 24, 89 (1928).
- (110) C.Edmiston y K.Ruedenberg, *Rev.Mod.Phys.* 34, 457 (1963); *J.Chem.Phys.* 43, 597 (1965).
- (111) C.C.J.Roothaan, *Rev.Mod.Phys.* 23, 69 (1951).
- (112) G.G.Hall, *Proc.Roy.Soc. (Londres)* A205, 541 (1951):

- (113) J.C.Slater: "Quantum Theory of Atomic Structure", Mc.Graw-Hill Book Company, Vol. 1, pág. 339-342, N.York, 1960.
- (114) M.J.S.Dewar y E.Haselbach, J.Am.Chem.Soc. 92, 590 (1970).
- (115) N.Mataga, K.Nishimoto, Z.Physik.Chem. 13, 140 (1957).
- (116) R.L.Ellis, G.Kuehnlenz y H.H.Jaffé, Theoret.Chim.Acta 26, 131 (1972).
- (117) L.Oleari, L. Di Sipio y G. De Michelis, Mol.Phys. 10, 97 (1966).
- (118) M.J.S.Dewar y N.L.Sabelli, J.Chem.Phys. 34, 1232 (1961); Proc.Roy.Soc. (Londres) A264, 431 (1961); J.Phys.Chem. 66, 2310 (1962); G. Klopman, J.Am.Chem.Soc. 86, 4550 (1964).
- (119) A.J.Stone, Proc.Roy.Soc. (Londres) A271, 424 (1963).
- (120) K.Thomsen y P.Swanstrøm, Mol.Phys. 26, 735, 751 (1976).
- (121) H.F.Hameka, Rev.Mod.Phys. 34, 87 (1962).
- (122) J.H.Van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (Oxford University Press, New York, 1932) p.275.
- (123) H.A.Kramers, Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung (Akademisch Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany, 1938), p.270.
- (124) R.Moccia, Theoret.Chim.Acta 8, 192 (1967).
- (125) H.Peng, Proc.Roy.Soc. (Londres) A178, 499 (1941).
- (126) L.C.Allen, Phys.Rev. 118, 167 (1960).

- (127) R.McWeeny, Phys.Rev. 126, 1028 (1962).
- (128) G.Diercksen y R.McWeeny, J.Chem.Phys. 44, 3554 (1966).
- (129) S.T.Epstein, J.Chem.Phys. 42, 2897 (1965).
- (130) R.McWeeny, Chem.Phys.Lett. 9, 341 (1971).
- (131) E.Dalgaard, Chem.Phys.Lett. 47, 279 (1977).
- (132) J.J.Sakurai, Adv.Quant.Mech. (Addison-Wesley, Reading), 16 (1967).
- (133) J.Linderberg y Y.Ohrn, "Propagators in Quantum Chemistry" (Academic Press, N.York,1973).
- (134) M.Schindler y W.Kutzelnigg, J.Chem.Phys. 76, 1919 (1982).
- (135) R.M.Pitzer, C.W.Kern y W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 37, 267 (1962);
R.M.Pitzer, J.Chem.Phys. 51, 3191 (1969).
- (136) J.O.Hirschfelder, W.B.Brown y S.T.Epstein, Adv.Quantum Chem. 1,
255 (1964).
- (137) A.Dalgarno, Adv.Phys. 11, 281 (1962).
- (138) Ph.Millie, B.Levi y G.Berthier, en "Localization and Delocalization in Quantum Chemistry", Vol.1, Ed.O.Chalvet, S.Diner, R.Dandel y J.P. Malrieu, Reidel, Dordrecht, 1975.
- (139) V.Magnaso y A.Perico, J.Chem.Phys. 47, 971 (1967).
- (140) J.M.Foster y S.F.Boys, Rev.Mod.Phys. 32, 300 (1960).

- (141) S.F.Boys en "Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State", P.O.Löwdin, editor, Academic, N.York, 1966.
- (142) C.J.Jameson, J.Chem.Phys. 66, 4977, 4983 (1977); 69, 615 (1979).
- (143) C.J.Jameson y A.K.Jameson, J.Chem.Phys. 69, 1655 (1978).
- (144) D.Zeroka, J.Chem.Phys. 59, 3835 (1973).
- (145) D.B.Cook, A.M.Davies y W.T.Raynes, Mol.Phys. 21, 113 (1971).
- (146) M.Dixon, T.A.Claxton y R.E.Overill, J.Magn.Reson. 12, 193 (1973).
- (147) T.A.Claxton, M.Dixon y J.A.S.Smith, J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2. 69, 186 (1973) .
- (148) M.Dixon, T.A.Claxton y J.A.S.Smith, J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2, 12, 2158 (1972).
- (149) W.T.Raynes y B.P.Chadburn, Mol.Phys. 24, 853 (1972).
- (150) L.E.Sutton, Table of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, (The Chemical Society, Londres, 1959) y Suppl. 1965.
- (151) A.K.Jameson, K.Schuett, C.Jameson, S.M.Cohen, H.Parker, J.Chem.Phys. 67, 2921 (1977); C.Jameson, Bulletin of Magn. Reson. 3 (1980); F.H.A.Rummens, MNR Basic Principles Prog. 10, 1 (1975).
- (152) M.Toyama, T.Oka, Y.Morino, J.Mol.Spect. 13, 193 (1964).
- (153) C.J.Jameson, J.Chem.Phys. 67, 2814 (1977).

- (154) R.H.Martin, N.Defay y F.Geerts-Evrard , Tetrahedron 20, 1505 (1964).
- (155) J.A.G.Drake y D.W.Jones, Spectrochimica Acta, Part A36, 23 (1980).
- (156) U.Eberhardt, B.Deppisch y H.Musso, Chem.Ber. 116, 119 (1983).
- (157) J.A.Jaffer, T.A.Crabb, C.H.Turner y G.Blunden, Org.Magn.Reson. 21, 576 (1983).
- (158) D.G.de Kowalewski, R.H.Contreras, A.R.Engelmann, J.C.Facelli y J.C.Durán, Org.Magn.Reson. 17, 199 (1981).
- (159) M.A.Natiello, R.H.Contreras, J.C.Facelli y D.G. de Kowalewski, J. Phys.Chem. 87, 2603 (1983).
- (160) T.Schaefer y R.Laatikainen, Can.J.Chem. 61, 224 (1983).
- (161) R.H.Contreras y D.G. de Kowalewski, J.Mol.Struct. 23, 209 (1974) y referencias allí citadas.
- (162) Liu Chun-Wan y Cao Huai-Zhen, Acta Chimica Sinica 41, N°7 (1983).
- (163) H.Konschiñ, H.Tylli y G.Grundfelt-Forsius, J.Mol.Struct. 77, 51 (1981).
- (164) J.A.Pople y M.Gordon, J.Am.Chem.Soc. 89, 4253 (1967).
- (165) H.O.Gavarini y J.A.Medrano, Comunicación personal.
- (166) B.Bak, D.Christensen, J.Rastrup-Andersen y E.Tannenbaum; J.Chem. Phys. 25, 892 (1952).
- (167) R.Benassi, U.Folli, D.Iarossi, L.Schenetti y F.Taddei, Org.Magn. Reson. 22, 197 (1984).

- (168) S.Arumugan, A.C.Kunwar y C.L.Khetrapal, *Org.Magn.Reson.* 18, 157 (1982).
- (169) J.J.Knittel y A.Makriyannis, *J.Med.Chem.* 24, 906 (1981).
- (170) S.R.Salman, *Spectrochim.Acta*, Part A39, 1073 (1983).
- (171) a) R.H.Contreras, J.C.Facelli y D.G.de Kowalewski, *Org.Magn.Reson.* 20, 40 (1982); b) E.Clementi, *Chem.Rev.* 68, 341 (1968); c) H.J. Jakobsen, P.I.Yang y W.S.Brey, *Org.Magn.Reson.* 17, 290 (1981).
- (172) A.J.Carty, D.K.Johnson y S.E.Jacobson, *J.Am.Chem.Soc.* 101, 5612 (1979).
- (173) V.Galasso, *J.Mol.Struct., Theochem.* 93, 201 (1983) y referencias allí citadas.
- (174) J.C.Facelli, C.G.Giribet y R.H.Contreras, *Org.Magn.Reson.* 19, 138 (1982).
- (175) M.B.Ferraro, M.A.Natiello y R.H.Contreras, enviado para su publicación al *Int.Journal of Quantum Chemistry*.
- (176) J.I.Musher, *J.Chem.Phys.* 43, 4081 (1965); "Advances in Magnetic Resonance", Academic Press, New York, Vol.2, pág.177 (1966).
- (177) P.H.Blustin, *Mol.Phys.* 39, 565 (1980); 36, 1441 (1978); *Chem.Phys. Lett.* 64, 507 (1979).
- (178) C.W.Haigh y R.B.Mallion, *J.Chem.Phys.* 76, 4063 (1982); C.W.Haigh, R.B.Mallion y E.A.G.Armour, *Mol.Phys.* 18, 751 (1970).
- (179) C.Giessner-Prettre y B.Pullman, *Biochem.Biophys.Comm.* 101, 921 (1981).