

Tesis de Posgrado

Estudio de la transmisión "through-space" del acoplamiento de spin como coadyuvante en el análisis conformacional

Gavarini, Hebe Olga

1987

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:

Gavarini, Hebe Olga. (1987). Estudio de la transmisión "through-space" del acoplamiento de spin como coadyuvante en el análisis conformacional. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2035_Gavarini.pdf

Cita tipo Chicago:

Gavarini, Hebe Olga. "Estudio de la transmisión "through-space" del acoplamiento de spin como coadyuvante en el análisis conformacional". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1987.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2035_Gavarini.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

ESTUDIO DE LA TRANSMISION "THROUGH-SPACE" DEL ACOPLAMIENTO DE
SPIN COMO COADYUVANTE EN EL ANALISIS CONFORMACIONAL

Autor

Hebe Olga Gavarini

Director de Tesis

Dr. Rubén H. Contreras

Lugar de trabajo

Departamento de Ciencias Físicas

Tesis presentada para optar al título de Doctora en Ciencias Físicas

1987

Tesis
- 2035 -

y.2

A mis seres queridos:

Agradecimientos

Al Dr. Rubén H. Contreras, por su dirección y estímulo.

A las Dras. M. B. Ferraro y A. Pomilio, y al Lic. R. Biekovsky, que me brindaron el apoyo necesario para concluir esta tesis.

A los miembros del Departamento de Física, y en especial, a todos los integrantes del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, que durante mis años de tesista me dieron su cordial camaradería.

A mi madre, por su constante comprensión y estímulo, y porque me enseñó a perseverar.

Al Lic. Néstor O. Fuentes, mi novio, que con su afecto, apoyo y confianza, me alienta a continuar mis trabajos.

A las autoridades del Centro de Procesamiento de Datos de la Armada (SEYCAD), donde se realizaron los cálculos que se incluyen en esta tesis.

INDICE

	Pág.
RESUMEN	
INTRODUCCION	1
<u>CAPITULO_I</u> : Breve descripción fenomenológica de la resonancia magnética nuclear	
I.1 Introducción	4
I.2 Influencia del entorno molecular	5
<u>CAPITULO_II</u> : Cálculo de orbitales moleculares	
II.1 Cálculo de orbitales moleculares canónicos	7
II.1.1 Método de Hartree-Fock	7
II.1.2 Método de Roothaan-Hartree-Fock	10
II.1.3 Métodos aproximados para resolver las ecuaciones de Roothaan-Hall.	12
II.2 Cálculo de orbitales moleculares localizados	15
II.2.1 Método de Edmiston y Ruedenberg	16
II.2.2 Método de Magnasco y Perico	19
II.2.3 Método de Boys	23
II.2.4 Método de Foster y Boys	23
II.2.5 Método de von Niessen	25
II.2.6 Método de Mc Weeny y Del Re para la construcción de híbridos	26

	Pág.
II.2.7 Método de Verwoerd	31
II.2.8 Método de Engelmann	36
<u>CAPITULO III: Correlación electrónica</u>	
III.1 Algunas funciones de onda para describir adecuadamente el efecto de correlación	39
III.2 Desarrollo en racimos de una cantidad molecular. Separabilidad en sumas y productos	46
III.3 Métodos variacionales para el cálculo de correlación	47
III.3.1 Cálculo completo de interacción de configuraciones (CI)	47
III.3.2 Teoría de muchos electrones usando pares acoplados (CP-MET)	51
III.3.3 Aproximación de pares electrónicos acoplados (método CEPA)	52
III.3.4 Aproximación de pares electrónicos independientes (método IEPA)	53
III.4 Métodos perturbativos para el cálculo de correlación	54
III.4.1 Métodos de Rayleigh-Schrodinger y de Brillouin-Wigner	54
III.4.2 Distintas particiones del hamiltoniano para el método perturbativo RS.	56
III.5 Método PCILO	59
III.5.1 Descripción del método PCILO	60
III.5.2 Distintas formulaciones del método PCILO	66
<u>CAPITULO IV: Cálculo del tensor de apantallamiento</u>	
IV.1 Cálculo del tensor de apantallamiento usando la teoría de perturbaciones	70

	Pág.
IV.1.1 Aproximación de la energía promedio	72
IV.1.2 Método de Barfield y Grant	73
IV.1.3 Invariancia de medida. Método de Barfield y Grant modificado	76
IV.1.4 Extensión del método modificado de Barfield y Grant	77
IV.2 Cálculo del tensor de apantallamiento usando el método de Hartree-Fock acoplado	92
IV.2.1 Método de Stevens y colaboradores	92
IV.2.2 Método de Ditchfield y colaboradores	94
IV.2.3 Invariancia de medida	95
IV.2.4 Método de Ellis y colaboradores	97
IV.2.5 Comparación entre el método de Ellis y colaboradores y el de Barfield y Grant modificado y extendido	99
IV.2.6 Cálculo del tensor de apantallamiento por medio de la teoría de perturbaciones, incluyendo excitaciones dobles	101
IV.3 Aplicación del método de proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP) al análisis del tensor de apantallamiento. Contribuciones de fragmentos moleculares	103
IV.4 Cálculo del tensor de apantallamiento con el método de Barfield y Grant modificado, usando localización	106
IV.5 Diagrama de flujo del programa completo	106
CAPITULO V: Cálculo de la constante de acoplamiento	
V.1 El hamiltoniano de interacción	111

	Pág.
V.2 Cálculo de la constante de acoplamiento por medio de un desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrodinger	112
V.3 Cálculo de la constante de acoplamiento por medio del método de Hartree-Fock acoplado(CHF)	116
V.3.1 Método de las perturbaciones finitas	116
V.3.2 Método autoconsistente de Blizzard y Santry	121
V.4 Cálculo de la constante de acoplamiento teniendo en cuenta correlación electrónica	125
V.5 Métodos de cálculo que tienen en cuenta efectos relativistas	126
V.6 Consideraciones adicionales respecto a los métodos de cálculo y sus aplicaciones	127
V.7 Método de las proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP)	128
V.7.1 Descripción del método IPPP	129
V.7.2 Método IPPP con orbitales d para átomos de la segunda fila	131
 <u>CAPITULO VI: Resultados</u>	
VI.1 Estudio de los mecanismos de transmisión de los acoplamientos F-F de largo alcance en fluoropropenos sustituidos	136
VI.2 Estudio de los mecanismos de transmisión de los acoplamientos F-F de largo alcance en fluorotoluenos sustituidos	148

	Pág.
VI.3 Estudio de los mecanismos de transmisión de los acoplamientos $^3J_{C(\alpha)-F}$ en derivados fluorados del ortofluorotolueno	162
VI.4 Aplicación del método IPPP con orbitales d al estudio de mecanismos de transmisión del acoplamiento P-P	170
VI.5 Aplicación del método IPPP al estudio de mecanismos de transmisión de acoplamientos Se-Se y Se-H	183
VI.5.1 Análisis conformacional para los compuestos cis y trans 1,2 bis(metilseleno)eteno.	185
VI.5.2 Análisis de los mecanismos de transmisión de la constante de acoplamiento Se-Se en el cis 1,2 bis(metilseleno)eteno	189
VI.5.3 Análisis de los mecanismos de transmisión de la constante de acoplamiento Se-Se en el trans 1,2-bis(metilseleno)eteno	195
VI.5.4 Análisis de los acoplamientos Se-H en el cis-1,2-bis(metilseleno) eteno.	198
VI.6 Estudio del apantallamiento del C(α) en el anisol, por proximidad espacial	200
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	208
REFERENCIAS	210

El presente trabajo de tesis está dedicado al estudio de los mecanismos de transmisión de constantes de acoplamiento F-F, C-F, P-P, Se-Se y Se-H en distintos compuestos. En especial, se analiza el mecanismo "through-space", que en la mayoría de los casos estudiados resulta ser predominante.

Para hacer estos estudios se recurre al método de las proyecciones internas del propagador de polarización, IPPP, implementado junto con el método INDO. El mismo permite hacer cálculos de molécula completa y por fragmentos, por lo cual los distintos mecanismos de transmisión se analizan eligiendo convenientemente el fragmento involucrado.

Para poder llevar a cabo varios de estos cálculos, se modificó el método IPPP, ya sea extendiendo la base atómica o introduciendo una nueva parametrización.

También se recurrió al método PCILO, para hacer estudios conformacionales, debiendo modificarlo para incluir nuevas parametrizaciones.

En esta tesis, también se desarrolla un método para estudiar corrimientos químicos de carbono. El mismo permite hacer cálculos UCHF y CHF, con base de orbitales atómicos invariantes de medida (GIAO), incluyendo integrales tricéntricas. La subrutina necesaria para calcular esas integrales se desarrolla como parte de esta tesis. El método implementado permite también hacer cálculos de molécula completa y por fragmentos.

En el caso de las constantes de acoplamiento estudiadas, se encuentran buenos resultados, encontrándose para ellas una interpretación de sus mecanismos de transmisión.

En cuanto al estudio del corrimiento químico del carbono, si bien los resultados encontrados no son satisfactorios, el método desarrollado para su análisis abre interesantes perspectivas para cálculos futuros.

La tesis que se expone en los capítulos subsiguientes está dedicada al estudio de distintos mecanismos electrónicos de transmisión de las constantes de apantallamiento y acoplamiento. Con estos estudios se trata de lograr una mejor interpretación de los resultados experimentales que se obtienen para los parámetros de Resonancia Magnética Nuclear.

Para llevar a cabo dicho análisis se recurre al método de las proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP) /1-3/. A fin de analizar por medio de éste los distintos factores de origen electrónico que influyen en la transmisión del acoplamiento, se descompone la molécula bajo estudio en fragmentos, que se definen a través de un proceso de localización de los orbitales moleculares canónicos provistos por un cálculo autoconsistente de Roothaan-Hartree-Fock /4/. Dicha localización se lleva a cabo por medio del método de Engelmann /1/, el que se basa en las ideas propuestas por Verwoerd /5/.

Se elige este enfoque, ya que con él se ha logrado una interpretación adecuada de conceptos empíricos como transmisión a través del espacio (through-space) de los acoplamientos de spin /1,6,7/, descomposición en componentes σ y π de dichos acoplamientos /1/, transmisión del acoplamiento por distintas ramas de compuestos multicíclicos /8,9/ y desapantallamiento protónico por cercanía espacial /10-12/. A pesar de estos aciertos, al momento de comenzar esta tesis aún no se había logrado un conocimiento profundo de las posibilidades de este método, aunque se sabía que era más versátil que otros que apuntaban al mismo objetivo. En ese sentido, ya se había realizado en el grupo una revisión de las habilidades y limitaciones de otros métodos para este tipo de análisis /13/.

El esfuerzo de esta tesis se centra, entonces, en una profundización de la aplicabilidad del método IPPP y en la modificación del mismo para ampliar

sus posibilidades.

En especial, se aplica dicho método al estudio de la transmisión through-space entre núcleos de átomos con uno o más pares no ligantes (F,P,Se), modificándolo en el caso en que se estudian átomos de la segunda fila, de manera de incluir orbitales 3d en la base atómica de dichos átomos.

Estos estudios se acompañan con un análisis conformacional por medio del método PCILO /14-16/ en los casos en que es necesario. Este método también se modifica de manera de incluir en él la parametrización de Galasso /17,18/, para átomos de la primera fila y átomos de Se y/o Te.

En cuanto al cálculo de constantes de apantallamiento, se incluyen en él las integrales bicéntricas asimétricas y tricéntricas que no se consideraban en el método usado hasta el presente en el grupo de investigación /12/.

A fin de exponer claramente las ideas en las que se basan estos métodos y sus respectivas modificaciones, se incluyen en esta tesis los siguientes capítulos, cuyo contenido se resume a continuación.

En el Capítulo I se da una explicación breve del fenómeno de Resonancia Magnética Nuclear y de la definición de las constantes de acoplamiento y apantallamiento a partir de los datos que se extraen del espectro respectivo.

En el Capítulo II está dedicado al cálculo de orbitales moleculares canónicos (no localizados) y localizados. Se expone el método de Hartree-Fock, el de Roothaan-Hartree-Fock y distintas parametrizaciones usadas comunmente para simplificar el cálculo de orbitales moleculares canónicos. Luego se hace una reseña de los métodos más conocidos para calcular orbitales moleculares localizados.

En el Capítulo III se describen distintos métodos para tener en cuenta efectos de correlación electrónica en el cálculo de energías. En particular se detallan algunos métodos variacionales y perturbativos, y el método PCILO

como alternativa simple y económica para este tipo de cálculos.

En el Capítulo IV se describen y comparan distintos métodos de cálculo para el tensor de apantallamiento. Se detalla además la modificación del programa existente en el grupo de investigación /12/ para incluir las integrales bicéntricas asimétricas y tricéntricas.

En el Capítulo V se describen los métodos de cálculo más conocidos para la constante de acoplamiento. Entre ellos, se da el método IPPP usado en esta tesis y su modificación para extender la base de orbitales de los átomos de la segunda fila.

Por último, en el Capítulo VI se exponen los resultados obtenidos y las respectivas conclusiones. En él se detalla el estudio de los mecanismos de transmisión de acoplamientos C-F, F-F y P-P obtenidos con el método IPPP en su formulación original, el estudio de mecanismos de acoplamiento P-P obtenido con el IPPP con base extendida, y el de las constantes de acoplamiento Se-Se y Se-H, obtenidas con el método IPPP modificado para emplear la parametrización de Galasso. Este último análisis se complementa con un estudio conformacional realizado con el método PCILO modificado.

Además, en el Capítulo VI se detallan los cálculos hechos para interpretar el apantallamiento del carbono en posición orto, próximo al metoxilo en el anisol, con respecto al otro carbono en posición orto. Para ello se usa el programa desarrollado en el contexto de esta tesis para el cálculo del tensor de apantallamiento, que se detalla en el Capítulo IV.

CAPITULO I

Breve descripción fenomenológica de la resonancia magnética nuclea

I.1 Introducción

Cuando se aplica un campo magnético constante y uniforme \vec{H} sobre un núcleo con momento magnético $\vec{\mu}_N$, la energía de dicho núcleo se desdobra respecto de la que tiene en ausencia de campo, debido a que se generan niveles de energía magnética dados por la expresión

$$E = - \vec{\mu}_N \cdot \vec{H} = - \gamma_N \hbar \vec{I} \cdot \vec{H} = - \gamma_N \hbar H_m \quad (I.1)$$

siendo $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, con h: constante de Planck; γ_N es el cociente giromagnético; \vec{I} , el spin del núcleo N y m , la proyección de \vec{I} en la dirección de \vec{H} .

De acuerdo con la teoría cuántica, los niveles de energía dados por (I.1) son discretos y al aplicar un campo magnético oscilante perpendicular a \vec{H} , se producen transiciones entre ellos. Las mismas están sujetas a la regla de selección

$$\Delta m = \pm 1 \quad (I.2)$$

Además, la frecuencia ν del campo oscilante para la cual se produce la transición está dada por la ecuación /19/

$$h \nu = g_N \beta_N H \quad (I.3)$$

siendo g_N el factor nuclear g y β_N , el magnetón nuclear.

El primer miembro de (I.3) corresponde a la mínima cantidad de energía que el campo puede transferir al núcleo; el segundo miembro, corresponde a la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos de energía magnética.

La necesidad de que se cumpla la ecuación (I.3) también puede interpretarse en términos del electromagnetismo clásico /19/. Sin embargo, el mismo no da una descripción adecuada del fenómeno de RMN, ya que predice una

absorción continua de energía.

Debido a los diferentes valores de g_N y β_N de cada especie nuclear, las resonancias se obtienen para ellas a diferentes valores de ν para un mismo campo \vec{H} aplicado. Sin embargo, la frecuencia está siempre en el orden de los MHz, lo que equivale a transiciones de energía del orden de 10^{-7} eV.

I.2 Influencia del entorno molecular

En una molécula, cada núcleo está rodeado por un entorno electrónico que hace que el campo efectivo (\vec{H}_{ef}) observado por el mismo no sea el campo aplicado \vec{H} . Dicho valor efectivo depende de la envoltura química del núcleo en la molécula y puede variar de un compuesto a otro y, aún dentro de una misma molécula, según la posición que ocupe el núcleo dentro de ella. Una cantidad que da una idea de la influencia del entorno químico es el corrimiento químico δ , que se define como /20/

$$\delta = (\nu - \nu_R) \nu_0^{-1} \cdot 10^6 \quad (I.4)$$

donde ν_R es la frecuencia de referencia y ν_0 es la frecuencia a la que trabaja el espectrógrafo, que habitualmente está cercana a ν_R . El corrimiento químico también puede expresarse en función de la constante de apantallamiento σ , propia de cada núcleo en su entorno. Dicha constante relaciona el campo efectivo visto por el núcleo con el campo aplicado \vec{H}

$$\vec{H}_{ef} = (1 - \sigma) \vec{H} \quad (I.5)$$

con lo que se obtiene a partir de (I.4)

$$\delta = \sigma_R - \sigma \quad (I.6)$$

donde se tiene en cuenta $\sigma_R \ll 1$.

Si en una misma molécula hay dos núcleos de una misma especie y la envoltura química de ambos es distinta, hay corrimiento químico entre ellos y se observa la presencia de estructura fina para cada línea. La misma se debe a un acoplamiento entre los momentos magnéticos de los núcleos que se produce a través de los electrones que participan en las uniones moleculares. La magnitud que mide ese fenómeno es la constante de acoplamiento J , que se define como la separación en frecuencia entre las líneas desdobladas a partir de una misma señal, siempre que el corrimiento químico sea mucho mayor que dicho desdoblamiento

$$\nu_0 \delta \gg J \quad (I.7)$$

condición que corresponde a un espectro llamado "de primer orden".

La constante de acoplamiento se mide en Hz y la de apantallamiento, en partes por millón (ppm). Ambas pueden estudiarse en forma teórica proponiendo modelos para describir las moléculas.

El cálculo de las mismas, y en especial, el análisis de sus mecanismos de transmisión, es el objeto de esta tesis. Estos temas se analizarán con detalle en los próximos capítulos.

II.1 Cálculo de orbitales moleculares canónicos

II.1.1 Método de Hartree-Fock

El hamiltoniano de una molécula de capa cerrada, con N núcleos y 2n electrones está dado por

$$\begin{aligned}
 H = & -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2 M_A} + \sum_{A<B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 - \\
 & - \sum_A \sum_p \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p<q} \frac{e^2}{r_{pq}} \quad (II.1)
 \end{aligned}$$

donde M_A y m son las masas del núcleo A y del electrón, respectivamente, e es la carga electrónica, Z_i es la carga del núcleo i-ésimo y r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j .

Teniendo en cuenta que los núcleos tienen una masa casi dos mil veces mayor que la masa de un electrón se puede considerar a los mismos como centros fijos /21/ (aproximación de Born y Oppenheimer).

Se obtiene así el siguiente hamiltoniano para el sistema de electrones solamente

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{p=1}^{2n} \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p<q} \frac{e^2}{r_{pq}} \quad (II.2)$$

De no ser por el último término en (II.2) (repulsión interelectrónica), el hamiltoniano de los 2n electrones se podría separar en suma de hamiltonianos de un electrón

$$H = \sum_{p=1}^{2n} H_p \quad (II.3)$$

$$\text{donde } H_p = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_p^2 - \sum_A \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}} \quad (\text{II.4})$$

que corresponde al hamiltoniano de un electrón moviéndose en el campo de los núcleos solos. Así, de no existir el término de repulsión electrónica en (II.2), la función de onda de n partículas se obtendría en forma exacta como producto de funciones de una partícula. Entonces, la probabilidad de encontrar a un electrón en una cierta región del espacio sería independiente de la posición de los demás electrones. Sin embargo, al estar presente el término de repulsión electrónica esto ya no puede cumplirse, por lo que se dice que dicho término introduce correlación entre las $2n$ partículas.

En el método de Hartree-Fock, las autofunciones y autovalores de (II.2) se obtienen por el método variacional, proponiendo como función de prueba la siguiente expresión

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2^n!}} A[\phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1)\phi_1(\vec{r}_1)\beta(1)\dots\phi_n(\vec{r}_n)\beta(1)] \quad (\text{II.5})$$

donde las ϕ_i son funciones que dependen sólo de las coordenadas espaciales \vec{r}_i , α y β son los posibles estados de spin (hacia arriba y hacia abajo, respectivamente) y A es el operador que antisimetriza la expresión entre corchetes, para tener en cuenta el principio de exclusión de Pauli.

Considerando la condición de ortonormalidad de los ϕ_i

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij} \quad (\text{II.6})$$

y las expresiones (II.2) y (II.5), se obtiene para la energía del sistema molecular

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.7})$$

$$\text{siendo } H_{ii} = \int \phi_i^*(p) H_p \phi_i(p) d\tau_p \quad (\text{II.8})$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.9})$$

$$\text{y } K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.10})$$

Las expresiones (II.9) y (II.10) se conocen con el nombre de integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente.

Minimizando la expresión (II.7) con la condición de vínculo dada por (II.6), se obtiene el siguiente juego de ecuaciones /22/.

$$F \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II.11})$$

donde F es el operador de Fock que está dado por

$$F = H_c + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (\text{II.12})$$

siendo H_c el hamiltoniano de un electrón en el campo de los núcleos solos, dado por (II.4) y J_j y K_j los operadores de Coulomb y de intercambio que se definen a partir de (II.9) y (II.10) de la siguiente manera

$$\int \phi_i^*(1) J_j(1) \phi_i(1) d\tau = J_{ij} \quad (\text{II.13})$$

$$\int \phi_i^*(1) K_j(1) \phi_i(1) d\tau = K_{ij} \quad (\text{II.14})$$

Además, en (II.11), los λ_{ij} son los multiplicadores de Lagrange que se introducen al imponer las condiciones de vínculo. Los mismos forman una matriz hermítica, por lo que ésta es diagonalizable. Escribiendo dicha matriz en una base de orbitales moleculares adecuada se obtiene

$$\lambda_{ij} = \delta_{ij} \lambda_i \quad (\text{II.15})$$

con lo que resulta para (II.11)

$$F \phi_i^i = \epsilon_i \phi_i^i \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{II.16})$$

Esta ecuación es la que se conoce con el nombre de Hartree-Fock /23,24/, que se resuelve en forma autoconsistente, obteniéndose así las autofunciones ϕ_i^i (orbitales moleculares-OM) y autovalores ϵ_i (energías orbitales) del operador F.

Se obtienen n orbitales moleculares doblemente ocupados y además, orbitales moleculares desocupados a los que se denomina virtuales .

Los OM correspondientes a una matriz de multiplicadores de Lagrange λ_{ij} diagonal están espacialmente delocalizados. Así, una unión química, en el sentido clásico se debe describir como superposición de OM ocupados y delocalizados. Sin embargo, es posible obtener por medio de una transformación unitaria de los primeros, otro juego de OM que estén localizados en las regiones correspondientes a la unión química clásica. Los primeros estudios de este tipo fueron realizados por Lennard-Jones /25/ y por Edmiston y Ruedenberg /26/ y luego se desarrollaron varios métodos de localización. Algunos de ellos se describen más adelante.

II.1.2 Método de Roothaan-Hartree-Fock

En este método cada OM se construye como combinación lineal de orbitales atómicos ϕ_μ (OA)

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (\text{II.17})$$

La condición de ortonormalidad de los ϕ_i conduce a la ecuación

$$\sum_{\mu, \nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (\text{II.18})$$

$$\text{siendo } S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (\text{II.19})$$

La precisión con que se obtienen los orbitales moleculares ϕ_i depende en este método del número de orbitales atómicos que se usa como base para hacer el desarrollo (II.17). De acuerdo con la cantidad de orbitales las bases pueden ser: de valencia, mínima o extendida /22/.

Expresando (II.8), (II.9) y (II.10) en función de los ϕ_{μ} se obtiene para la energía del sistema molecular

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)/2 \} \quad (\text{II.20})$$

$$\text{siendo } P_{\mu\nu} = 2 \sum_j^{\text{OC}} C_{i\mu}^* C_{i\nu} \quad (\text{II.21})$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II.22})$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) H^C \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (\text{II.23})$$

En la ecuación (II.21) la sumatoria se extiende a los orbitales moleculares ocupados. Los elementos $P_{\mu\nu}$ corresponden a la matriz densidad y forman parte de un análisis poblacional hecho por Mulliken /27/.

Minimizando ahora E respecto de variaciones de los coeficientes $C_{i\mu}$, teniendo en cuenta la condición de vínculo dada por (II.18) y eligiendo nuevamente un juego de orbitales moleculares tales que λ_{ij} resulte diagonal, se obtiene el siguiente juego de ecuaciones

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{i\nu} = 0 \quad (\text{II.24})$$

$$\text{donde } F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)/2 \} \quad (\text{II.25})$$

Las ecuaciones dadas por (II.24) fueron desarrolladas por Hall /28/ y Roothaan /4/ independientemente, por lo que se conocen como ecuaciones de Roothaan-Hall. Son algebraicas, en vez de diferenciales como en el caso de las ecuaciones de Hartree-Fock, pero al igual que ellas deben resolverse en forma autoconsistente. Eso implica evaluar un gran número de integrales entre las que se encuentran integrales bielectrónicas de cuatro centros como la dada por la ecuación (II.22) (μ, ν, λ y σ perteneciendo a distintos átomos), para las que no se conoce solución analítica, por lo que se debe recurrir a distintos métodos de cálculo, como por ejemplo, desarrollos en orbitales gaussianos para cada orbital atómico. Los métodos en los cuales no se hace aproximación alguna se llaman "ab-initio". Sin embargo, es posible simplificar el problema de distintas maneras, introduciendo valores experimentales en el cálculo, lo que da lugar a los métodos semiempíricos.

II.1.3 Métodos aproximados para resolver las ecuaciones de Roothaan-Hall

Muchas de las integrales dadas por la ecuación (II.22) tienen valores muy pequeños, especialmente aquéllas que involucran el producto $\phi_{\mu}(1) \cdot \phi_{\nu}(1)$ con $\mu \neq \nu$. Este hecho dio lugar a la aproximación ZDO /29/ que consiste en considerar

$$\phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \int d\tau_1 \approx 0 \quad \mu \neq \nu \quad (\text{II.26})$$

para orbitales ϕ_{μ} y ϕ_{ν} pertenecientes a distintos átomos /30/.

Así se obtiene

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (\text{II.27})$$

Además, se anulan los $S_{\mu\nu}$ con $\mu \neq \nu$ que pertenezcan a distintos átomos y los elementos de matriz $H_{\mu\nu}$ e integrales bielectrónicas se simplifican por medio de esquemas semiempíricos, con lo que las expresiones dadas por (II.24) y (II.25) se reducen notablemente. Este trabajo lo realizó Pople /31/ en 1953, a fin de calcular propiedades y distribuciones de carga de distintas moléculas. Con posterioridad, fueron numerosas las parametrizaciones propuestas a fin de mejorar la calidad de los resultados obtenidos.

Entre ellas, una de las primeras se debe a Pople, Santry y Segal /30/. La misma se denominó CNDO y está detallada en la referencia /22/ por lo que se omite su descripción en esta tesis. Sólo cabe señalar aquí que en virtud de esa aproximación, los elementos de la matriz de Fock quedan expresados en términos de parámetros, algunos de los cuáles se reemplazan por valores empíricos y otros por valores calculados a partir de orbitales atómicos.

La distinta forma de evaluar estas cantidades dio lugar a dos versiones del método CNDO:

CNDO/1: desarrollada por Pople y Segal /32/ para moléculas que incluyan átomos hasta el F

CNDO/2: también desarrollada por Pople y Segal /33/ para salvar algunas deficiencias del método CNDO/1, ya que el mismo predice distancias interatómicas de equilibrio demasiado chicas dentro de la molécula y energías de disociación muy grandes.

Con posterioridad surgió la necesidad de extender el método CNDO a moléculas que tuvieran átomos de número atómico mayor al del fluor. Así, Santry y Segal /34/ extendieron el método CNDO/2 para átomos desde el sodio hasta el cloro, usando para ellos una base atómica 3s3p, con lo que consiguieron

reproducir correctamente ángulos de unión y algunos momentos dipolares. A fin de salvar ciertas deficiencias del método anterior, Santry /35/ desarrolló un método que usa una base $3s3p3d$ para los átomos de la segunda fila.

Además, otros autores /36/ desarrollaron un método para extender los cálculos con CNDO a moléculas que contengan átomos de la tercera fila, tratando de reproducir varias propiedades moleculares con una misma parametrización. Obtuvieron buenos resultados para energías de unión, momentos dipolares y potenciales de ionización.

En la aproximación CNDO se desprecian todas las integrales de la forma $(\mu\nu|\mu\nu)$, por lo que no se tiene en cuenta ningún término de intercambio. Esto trae como consecuencia que dicho método no pueda tener en cuenta la separación de estados proveniente de una misma configuración electrónica. Para salvar esta dificultad, el método INDO /37/ retiene las integrales $(\mu\nu|\mu\nu)$ pero solo en el caso en que μ y ν pertenecen a un mismo átomo. En su formulación original, el método INDO se aplica sólo a átomos de la primera fila. Sin embargo, también para este método se desarrollaron extensiones del mismo. Benson y Hudson /38/ extendieron el método para átomos de la segunda fila, considerando para ellos una base $3s3p$. Esta parametrización se aplicó al estudio de las geometrías de equilibrio en radicales que contienen Si y Cl y a las correspondientes constantes de acoplamiento hiperfinas, obteniéndose buenos resultados.

Posteriormente, Marsh y Gordon /39/ desarrollaron otra parametrización para átomos de la segunda fila usando para ellos tanto una base sp como spd .

También Galasso /17,18/ desarrolló una versión del método INDO para moléculas que incluyeran solamente átomos de la primera fila y de Se y/o Te.

II.2 Cálculo de orbitales moleculares localizados

Los orbitales moleculares que se obtienen aplicando el método descrito en II.1 son funciones de un electrón que se encuentran delocalizadas en toda la molécula, es decir que el electrón que ocupa un orbital molecular así calculado tiene probabilidad de encontrarse en cualquier parte de la misma en forma más o menos pareja. Esta delocalización no se ajusta a la descripción convencional de una molécula en términos de capas internas, pares solitarios y uniones, la que fuera exitosa en la explicación de su comportamiento químico.

Para el cálculo de algunas propiedades es conveniente partir de orbitales moleculares que estén localizados, es decir que se ajusten a la descripción antes citada, ya que la misma tiene algunas ventajas respecto de la descripción delocalizada:

- 1) permite una mejor interpretación física de los resultados
- 2) presenta la posibilidad de construir orbitales que sean aplicables tanto a moléculas pequeñas como a moléculas de mayor tamaño que contengan al grupo electrónico de la molécula más chica /40/ como parte de ella
- 3) permite tratar el problema de la correlación electrónica en una forma simplificada, ya que los orbitales moleculares localizados presentan un mínimo de correlación interorbital /41/.

Una de las formas de obtener estos orbitales moleculares localizados (LMO) es teniendo en cuenta que una función de onda molecular construida como producto antisimetrizado de orbitales moleculares (ecuación II.5), da un operador densidad de un electrón que es invariante frente a transformaciones unitarias del conjunto de orbitales /23/ y que, en base a ello, se puede obtener un conjunto de orbitales más localizados que el de orbitales moleculares canó-

nicos (CMO), definiendo a estos últimos como aquéllos para los cuales la matriz de los multiplicadores de Lagrange es diagonal /26b/.

Los métodos de localización de orbitales pueden clasificarse en intrínsecos y externos, según el criterio usado para llevar a cabo la localización. Los criterios intrínsecos se basan en la maximización de la suma de energías de repulsión /26a/, de acuerdo con el método sugerido por Lennard-Jones y Pople /42/. Los métodos externos, requieren condiciones adicionales al cálculo autoconsistente. A continuación se verá una breve descripción de algunos de estos métodos.

II.2.1 Método de Edmiston y Ruedenberg /26a/

Es un método iterativo, intrínseco, que se basa en la maximización de la suma de las energías de repulsión interorbital.

La energía de interacción electrónica (E_I), correspondiente a una función de onda dada por la ecuación II.5, se obtiene a partir del último término de la ecuación (II.7)

$$E_I = \langle \psi_0 | \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle \quad C - X \quad (II.28)$$

$$\text{donde} \quad C = 2 \sum_n \sum_m [\phi_n \phi_n | \phi_m \phi_m] \quad (II.29)$$

$$\text{y} \quad X = \sum_n \sum_m [\phi_n \phi_m | \phi_n \phi_m] \quad (II.30)$$

$$\text{siendo} \quad [\phi_n \phi_n | \phi_m \phi_m] = \int dV_1 \int dV_2 \phi_n^*(1) \phi_m^*(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_n(2) \phi_m(2) \quad (II.31)$$

Como E_I depende sólo de ψ_0 , resulta invariante respecto de transformaciones unitarias entre los orbitales ϕ_j , ya que tanto el término de Coulomb,

C, como el de intercambio, X, lo son. Sin embargo, la suma de términos diagonales

$$D = \sum_n [\phi_n \phi_n | \phi_n \phi_n] \quad (\text{II.32})$$

que aparece tanto en C como en X, no es invariante frente a dichas transformaciones. Por lo tanto, se puede buscar un juego de orbitales $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, obtenidos a partir de los ϕ_1, \dots, ϕ_n , por medio de la transformación unitaria

$$\lambda_i = \sum_n \phi_n T_{ni} \quad (\text{II.33})$$

de manera de obtener un máximo para D. Es importante destacar que al maximizar D se está minimizando $C' = C - D$ y $X' = X - D$, que corresponden a la suma de energías de Coulomb y de intercambio entre los orbitales, respectivamente.

Así, el método consiste en pedir que

$$\delta D = 4 \sum_n [\phi_n \phi_n | \phi_n \delta \phi_n] = 0 \quad (\text{II.34})$$

Como la transformación de los orbitales debe ser unitaria, se satisface además que

$$\phi_n(x) + \delta \phi_n(x) = \sum_i \phi_i T_{in} \quad (\text{II.35})$$

$$\text{siendo} \quad \sum_k T_{ik} T_{jk} = \delta_{ij} \quad (\text{II.36})$$

por tratarse de una transformación ortogonal.

Además, se puede escribir a T_{in} de la siguiente manera

$$T_{in} = \delta_{in} + t_{in} \quad (\text{II.37})$$

Introduciendo (II.37) en (II.36) se obtiene

$$t_{in} + t_{ni} + \sum_k t_{ik} t_{nk} = 0 \quad (\text{II.38})$$

Poniendo la expresión (II.38) en la (II.36) se obtiene

$$\delta\phi_n(x) = \sum_i \phi_i t_{in} \quad (\text{II.39})$$

y aproximando hasta el primer orden la ecuación (II.38) queda para δD

$$\delta D = 4 \sum_{m < n} \{ [\phi_n \phi_n | \phi_m \phi_n] - [\phi_m \phi_m | \phi_m \phi_n] \} t_{mn} = 0 \quad (\text{II.40})$$

La matriz T tiene $N(N-1)/2$ parámetros independientes T_{ij} , y por lo tanto, también son independientes los t_{ij} . Entonces, la ecuación (II.40) nos da un desarrollo de δD en función de los t_{mn} , por lo que $\delta D = 0$ se satisface si

$$[\phi'_n \phi'_n | \phi'_n \phi'_m] = [\phi'_m \phi'_m | \phi'_n \phi'_m] \quad (\text{II.41})$$

para todos los pares (n,m) .

Sin embargo, se debe tener en cuenta que cumplen con la ecuación (II.41) tanto los orbitales que maximizan D como aquéllos que la minimizan, es decir, aquéllos que tienen mínima localización.

La forma práctica para encontrar los orbitales que cumplen con la condición de maximizar D es la siguiente:

1) Se considera la transformación de un par de orbitales $(\phi_i \phi_j)$ en otro $(u_i u_j)$ de la siguiente manera

$$u_i = \phi_i \cos \gamma + \phi_j \sin \gamma \quad (\text{II.42})$$

$$u_j = -\phi_i \sin \gamma + \phi_j \cos \gamma \quad (\text{II.43})$$

de tal forma que se cumple

$$D(u) = D(\phi) + A_{ij} + (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{1/2} \cos 4(\gamma - \alpha) \quad (\text{II.44})$$

donde A_{ij} y B_{ij} son integrales bielectrónicas que se calculan a partir de ϕ_i y ϕ_j , y α se obtiene a partir de A_{ij} y B_{ij} .

2) Se busca el γ que hace máximo $D(u)$ para un ángulo entre 0 y $\pi/2$. Esto se cumple para alguno de los siguientes valores

$$\gamma_{\text{máx}} = \alpha, \alpha + \pi/2, \alpha + \pi, \alpha + 3\pi/2$$

ya que en ese caso se verifica

$$D(u) = D(\phi) + A_{ij} + (A_{ij}^2 + B_{ij}^2)^{1/2} \quad (\text{II.45})$$

3) Con ese ángulo, se calculan los nuevos orbitales u_i y u_j , de acuerdo con la transformación (II.43,44), los que reemplazarán a los anteriores en el juego de los ϕ .

4) La suma de energías de repulsión interorbital se puede escribir así

$$D(\phi) = \sum_{n \neq i, j} [\phi_n \phi_n | \phi_n \phi_n] + [\phi_i \phi_i | \phi_i \phi_i] + [\phi_j \phi_j | \phi_j \phi_j] \quad (\text{II.46})$$

Al hacer la transformación indicada, los términos de D que no involucran a ϕ_i o a ϕ_j en (II.46), no cambian. Se puede elegir como par $(\phi_i \phi_j)$ a aquél que al transformarse de acuerdo con (II.43,44) produce el máximo incremento posible en D . Posteriormente, ese par de orbitales se deja fijo y se elige el siguiente par que cumpla con la condición enunciada. Se hace una nueva transformación y así se sigue hasta que el nuevo incremento en D sea menor que un valor prefijado.

II.2.2 Método de Magnasco y Perico /43,44/

Es un método externo en el que los orbitales moleculares localizados se obtienen extremando la suma de ciertas poblaciones electrónicas locales.

El método parte de una función de onda antisimetrizada, construida a partir de N orbitales ϕ_i doblemente ocupados, los que se obtienen con un cálculo LCAO, como el dado en II.1. Siendo χ_μ la base de orbitales atómicos, se obtiene para los ϕ_i

$$\phi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} C_{\mu i} \quad (\text{II.47})$$

Se trata entonces de obtener una transformación unitaria de los orbitales moleculares ϕ_i , de la misma manera que en el método de Edmiston y Ruedenberg:

$$\phi_i' = \sum_j \phi_j T_{ji} \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.48})$$

Por medio de esa transformación se obtiene una descripción química de la molécula, en términos de m uniones entre pares de átomos, n capas internas y p pares solitarios, tal que se cumple

$$m + n + p = N \quad (\text{II.49})$$

Además, se verifica que:

- a) los m primeros transformados representan las m uniones de la molécula entre átomos A_i y B_i , $i = 1, 2, \dots, m$. Esta notación indica que la unión i -ésima pertenece a los átomos A y B .
- b) los n orbitales moleculares siguientes representan las capas internas de un átomo A_i , $i = m+1, \dots, m+n$.
- c) los p orbitales moleculares restantes representan p pares solitarios correspondientes a átomos A_i , $i = m+n+1, \dots, N$.

Podemos suponer que, luego de la transformación dada por (II.48), los nuevos orbitales moleculares ϕ_i' también van a cumplir una relación como la (II.47):

$$\phi_i' = \sum_{\mu} x_{\mu} C_{\mu i}' \quad (\text{II.50})$$

por lo que se obtiene la siguiente transformación entre los coeficientes $C_{\mu i}$ y $C_{\mu i}'$

$$C_{\mu i}' = \sum_j T_{ji} C_{\mu j} \quad (\text{II.51})$$

Para fijar el criterio de localización, se tiene en cuenta que la densidad electrónica de un electrón

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^N \phi_i^2 \quad (\text{II.52})$$

es invariante frente a una transformación de la forma (II.48). También resulta invariante la población electrónica total en un orbital ϕ_i' dada por

$$2 \int \phi_i'^2 d\tau = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}' C_{\nu i}' S_{\mu\nu} = 2 \quad (\text{II.53})$$

Sin embargo, restringiendo la sumatoria en (II.53) a aquellos orbitales atómicos que pertenecen a ciertos átomos de la molécula, es posible definir una población electrónica orbital "local", que ya no es invariante frente a dichas transformaciones unitarias:

$$2 P_i = 2 \sum_{\mu \in \Gamma_i} \sum_{\nu \in \Gamma_i'} C_{\mu i}' C_{\nu i}' S_{\mu\nu} \quad (\text{II.54})$$

en donde Γ_i y Γ_i' indican un conjunto de índices de orbitales atómicos que deben ser especificados a priori según se trate de orbitales ϕ_i' correspondientes a uniones, capas internas o pares solitarios.

La población electrónica dada por (II.54) está localizada alrededor

de aquellos átomos a los que pertenece el conjunto de orbitales χ_μ y χ_ν , siempre que la transformación unitaria, dada por (II.48), maximice la población electrónica local

$$2P = \sum_{i=1}^N 2P_i \quad (\text{II.55})$$

siendo $2P$, de aquí en más, la función de localización.

Se desprende de lo dicho anteriormente, la importancia que tiene en este método el encontrar un conjunto de índices Γ_i y Γ'_i adecuados para describir los distintos orbitales moleculares localizados, uniones moleculares, capas internas y pares solitarios, para lo cual se recurre al análisis poblacional de Mulliken /27/.

Una vez construida la función de localización, ésta se maximiza haciendo transformaciones de pares de orbitales, como la dada por la ecuación (II.43,44), y obteniendo el máximo de la función P para cada transformación. Para ello, se pide que

$$\frac{dP}{d\gamma} = 0 \quad (\text{II.56})$$

La solución de (II.56) está dada por

$$\cotg 2\theta = \frac{\sum_{\mu, \nu \in \Gamma_i} (C_{\mu i} C_{\nu i} - C_{\mu j} C_{\nu j}) S_{\mu\nu} + \sum_{\mu, \nu \in \Gamma_j} (C_{\mu j} C_{\nu j} - C_{\mu i} C_{\nu i}) S_{\mu\nu}}{\sum_{\mu, \nu \in \Gamma_i} (C_{\mu i} C_{\nu j} + C_{\mu j} C_{\nu i}) S_{\mu\nu} - \sum_{\mu, \nu \in \Gamma_j} (C_{\mu i} C_{\nu j} + C_{\mu j} C_{\nu i}) S_{\mu\nu}} \quad (\text{II.57})$$

Con la ecuación (II.57) se obtiene el ángulo γ_0 que produce un incremento máximo en P para un par de orbitales, luego se transforma otro par de orbitales y se sigue así hasta que un nuevo incremento en P sea menor que un valor prefijado.

II.2.3 Método de Boys /45/

Este método se basa en la insensibilidad observada en la estructura de ciertos grupos químicos frente a cambios en la estructura de partes lejanas de la molécula a la que pertenecen.

Para localizar un orbital ϕ_j siguiendo este criterio, es necesario asociarlo a una unión química o a un par solitario. Esto se hace indirectamente, definiendo un grupo de átomos $K(i)$ a los que se considera como "distantes" de ϕ_j . Por ejemplo, se puede considerar como lejanos a todos los átomos menos los vecinos próximos. De esta forma el orbital localizado ϕ_j va a ser una combinación lineal de aquellos orbitales moleculares que muestren la menor variación posible frente a un cambio $\delta\epsilon$ en las cargas de los átomos pertenecientes a $K(i)$. Si se llama x_{jI} $\delta\epsilon$ a la modificación en ϕ_j por un cambio $\delta\epsilon$ en el núcleo I -ésimo, se puede elegir a ϕ_j de tal manera que la suma de los cuadrados de los x_{jI} en todo el espacio sea mínima.

Así, resulta que la cantidad que debe minimizarse en este caso es

$$J(\phi_1, \phi_2, \dots) = \sum_j \sum_I^{K(i)} \langle x_{jI} | x_{jI} \rangle \quad (\text{II.58})$$

Para ello, deben variarse los ϕ_j , preservando la ortogonalidad de los mismos. Esto se consigue haciendo transformaciones de pares de orbitales, como la indicada por la ecuación (II.43,44). Se varía γ hasta obtener un γ_0 tal que J sea mínimo. Con ese valor de γ_0 se hace la transformación del par de orbitales elegido; luego se toma otro par y se repite el procedimiento hasta obtener una disminución en J menor que un valor prefijado.

II.2.4 Método de Foster y Boys /46/

En este método, el criterio usado para llevar a cabo la localización varía según se trate de un orbital molecular ocupado o vacante, a saber:

1) Para los orbitales moleculares ocupados se pide que los centros de carga estén tan apartados como sea posible siempre que se mantenga la ortonormalidad de los mismos. A estos orbitales, así localizados, se los llama excluyentes.

2) Para los demás orbitales se trata de lograr que provean la mayor facilidad posible para representar la correlación electrónica. El criterio usado en la práctica para conseguir esto consiste en maximizar los elementos de matriz del momento dipolar entre los orbitales excluyentes y algunos orbitales asociados a los que se llama orbitales del oscilador.

El método parte de una función de onda determinantal de orbitales moleculares ϕ_i' obtenidos por el método LCAO. Luego se considera un juego de orbitales moleculares ortogonales ϕ_r , de manera que se cumple

$$\phi_r = \sum_i A_{ri} \phi_i' \quad (\text{II.59})$$

con $\langle \phi_r | \phi_t \rangle = \delta_{rt}$

Para un orbital molecular ϕ_i , resultado de una transformación como la dada por (II.59), se define el centro de carga como

$$R_{i\alpha} = \langle \phi_i | r_\alpha | \phi_i \rangle \quad (\text{II.60})$$

Los orbitales excluyentes se eligen de manera de maximizar la función

$$\sum_{i < j} \pi \left[(R_{ix} - R_{jx})^2 + (R_{iy} - R_{jy})^2 + (R_{iz} - R_{jz})^2 \right] \quad (\text{II.61})$$

para cualquier variación de A_{ri} que satisfaga las condiciones dadas.

El método descripto permite a los orbitales moleculares ocupados separarse tanto como sea posible.

Los restantes orbitales moleculares se obtienen maximizando la si-

guiente función

$$\Omega = \sum_i \sum_k | \langle \phi_i | \vec{r} | \phi_{ik} \rangle |^2 \quad (\text{II.62})$$

siendo $|\phi_{ik}\rangle$ funciones construidas como combinación lineal de los orbitales moleculares no localizados aún

$$|\phi_{ik}\rangle = \sum_s \Lambda_{ik}^s |\eta_s\rangle \quad (\text{II.63})$$

cumpléndose además

$$\langle \phi_{ik} | \phi_j \rangle = 0 \quad (\text{II.64})$$

$$y \quad \langle \phi_{ik} | \phi_{jl} \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl}$$

II.2.5 Método de von Niessen /47,48/

Es un método intrínseco que se basa en las ideas propuestas por Edmiston y Ruedenberg /26a/. Los orbitales localizados se definen como aquellos que minimizan la suma de integrales de superposición de densidades inter-orbitales.

También en este método se considera a la función de onda molecular como producto antisimetrizado de orbitales moleculares, pudiendo hacerse una transformación unitaria entre ellos sin que haya variación en la función de onda total. Tampoco hay variación para la función

$$D_T = \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j \rangle = \sum_{i,j} \int |\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (\text{II.65})$$

Sin embargo, las cantidades

$$D_1 = \sum_{i \neq j} \langle \phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j \rangle \quad (\text{II.66})$$

$$y \quad D_2 = \sum_i \langle \phi_i \phi_i | \phi_i \phi_i \rangle \quad (\text{II.67})$$

en las que puede descomponerse (II.65) sí dependen de dicha transformación. Entonces, los orbitales moleculares localizados se eligen de manera de minimizar D_1 . Es de hacer notar que esto es equivalente a maximizar D_2 , lo que resulta similar a la maximización de la suma de energías de repulsión interorbital en el método de Edmiston y Ruedenberg. En el método de von Niessen, los orbitales localizados se obtienen cuando se cumple una condición parecida a la dada por (II.41):

$$\langle \phi_i \phi_i | \phi_i \phi_j \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_j \rangle$$

donde ahora la expresión de estas integrales corresponde a superposición de densidades como la dada por (II.65).

Nuevamente, la forma práctica de hallar ese mínimo consiste en hacer transformaciones sucesivas de pares de orbitales, como fue descrito.

II.2.6 Método de Mc Weeny y Del Re para la construcción de híbridos /49/

Este método intenta dar un criterio matemático para construir orbitales moleculares localizados a partir de orbitales atómicos híbridos centrados en átomos adyacentes a fin de describir adecuadamente por medio de ellos a los orbitales moleculares correspondientes a uniones químicas, capas internas y pares solitarios. La forma exacta de dichos híbridos se determina a su vez por medio del método de localización.

Se usa como criterio de localización la minimización de la energía total electrónica sujeta a ciertas condiciones de vínculo dadas por la forma de los híbridos que se consideran en el cálculo. El método parte de una función de onda determinantal como la dada por la ecuación (II.5) en la que las funciones de onda moleculares se obtienen por el método LCAO. Entonces, la

energía del sistema viene dada por la ecuación (II.21). Si se define una matriz \bar{G} con los elementos

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)/2] \quad (II.68)$$

la ecuación (II.21) puede ponerse en una forma más compacta

$$E = \text{Tr} (\bar{H} \bar{P}) + \frac{1}{2} \text{Tr} (\bar{G} \bar{P}) \quad (II.69)$$

donde \bar{P} es la matriz que tiene como elementos a los $P_{\mu\nu}$ dados por la ecuación (II.22), de tal forma que $P_{\mu\mu}$ representa la carga de un átomo y $P_{\mu\nu}$ ($\mu \neq \nu$) los órdenes de unión. Nótese que la matriz \bar{G} depende de \bar{P} . Así, el juego de orbitales moleculares se obtiene pidiendo que

$$E = \text{Tr} (\bar{h} \bar{P}) = \text{mínimo} \quad (II.70)$$

$$\text{siendo } \bar{h} = \bar{H} + \frac{1}{2} \bar{G} \quad (II.71)$$

Los orbitales moleculares hallados por medio de esta ecuación son irrestrictos, ya que no necesariamente concuerdan con los usados en la teoría de valencia. Ellos pueden estar formados por orbitales atómicos de cualquiera de los átomos de la molécula. Si el orbital molecular resulta de la superposición de orbitales atómicos de un centro, la descripción elemental de la teoría de valencia para una unión química resulta adecuada. Si el orbital molecular se obtiene a partir de híbridos que resultan como superposición de los orbitales atómicos de los dos centros involucrados en la unión, se dice que ésta tiene carácter iónico. Si el orbital molecular resulta de la superposición de híbridos formados por orbitales atómicos de tres o más centros, resulta imposible dar una descripción conforme a la teoría de valencia.

Para obtener una descripción de los orbitales moleculares que repre-

sentan uniones químicas en términos de orbitales atómicos híbridos, convenientemente orientados, que pertenezcan a los átomos involucrados en la unión, es necesario introducir una transformación de la base de orbitales atómicos ϕ en otra ϕ' , que expresada en forma matricial está dada por:

$$\bar{\phi}' = \bar{\phi} T \quad (II.72)$$

Cabe destacar que para el caso de los pares solitarios, los orbitales moleculares correspondientes quedan expresados en términos de un sólo híbrido perteneciente al juego de los ϕ'_i .

La función de onda expresada en función de estos orbitales híbridos está caracterizada por una matriz \bar{P}' en lugar de \bar{P} , cumpliéndose la siguiente relación:

$$\bar{P} = \bar{T} \bar{P}' \bar{T}^+ \quad (II.73)$$

siendo \bar{P} la matriz que se obtiene con el cálculo LCAO.

Teniendo en cuenta la ecuación (II.73) se obtiene para la (II.70)

$$E = \text{Tr} (\bar{h} \bar{T} \bar{P}' \bar{T}^+) = \text{mínimo} \quad (II.74)$$

El método consiste entonces en lograr un mínimo para E imponiendo como condición que \bar{P}' tenga cierta forma dada por la forma de construir los híbridos. Se verá a continuación la forma que toma \bar{P}' para algunos casos particulares.

La expresión de un orbital molecular correspondiente a una unión química en términos de los ϕ' está dada por

$$a \phi'_r + b \phi'_s \quad (II.75)$$

En el caso de una unión no polar se cumple $a = b = 1/\sqrt{2}$.

Si en vez de querer construir un orbital correspondiente a una unión química se quiere representar a un par solitario, basta con dar un sólo híbrido ϕ'_w .

Teniendo en cuenta la expresión de la densidad electrónica en función de P' se obtiene

$$D(\vec{r}) = \sum_{k,l} \phi'_k(\vec{r}) P'_{kl} \phi'_l^*(\vec{r}) \quad (II.76)$$

La contribución del orbital dado por (II.75) a $D(\vec{r})$ está dada por

$$\phi_r'^2 + \phi_s'^2 + 2 \phi_r' \phi_s' \quad (II.77)$$

en el caso de una unión no polar. La contribución del par solitario está dada a su vez por $2 \phi_w'^2$.

Así, teniendo en cuenta las expresiones (II.76) y (II.77), se obtiene la forma de la matriz P' en la base de los orbitales híbridos:

$$P' = \begin{matrix} & \begin{matrix} r & t & & s & u & & w \end{matrix} \\ \begin{matrix} r \\ t \\ s \\ u \\ w \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & & & & & & \\ & 1 & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & 1 & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & 1 & \\ & & & & & & 2 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (II.78)$$

Cada ordenamiento de cuatro 1 corresponde a una unión y el 2 se refiere a los pares solitarios.

De esta forma se puede lograr una descripción adecuadamente localizada pidiendo que los híbridos se construyan mezclando solamente orbitales atómicos de un centro, lo que se consigue pidiendo que \bar{T} tenga una forma diagonal en bloques, de manera que cada bloque representa la hibridización de un centro en especial. En ese caso, la matriz \bar{T} se obtiene minimizando la expresión (II.74) imponiendo una forma predeterminada para \bar{P}' .

Al hacer una transformación sobre la base de orbitales atómicos, la energía del sistema ya no permanece invariante, como sucede en el caso de hacer una transformación ortogonal de los orbitales moleculares. La diferencia

$$\Delta E = E_{\text{orb}}^{\text{C}} - E_{\text{orb}} = \text{Tr} (\bar{h} (\bar{P}^{\text{C}} - \bar{P})) \quad (\text{II.79})$$

da una medida del error introducido por la restricción impuesta a \bar{P}' . En (II.79), $E_{\text{orb}}^{\text{C}}$ es la energía que se obtiene imponiendo para \bar{P}' la condición de ser diagonal en bloques.

Puede ser ventajoso considerar variaciones para la forma propuesta para \bar{P}' . Por ejemplo, puede ser que los híbridos ϕ'_r y ϕ'_s de la ecuación (II.75) tengan ambos una cantidad considerable de orbital atómico de los dos centros, por lo que la unión resulta fuertemente polar y no se logra una adecuada descripción de la misma por medio de (II.75) si sólo se permite mezclar orbitales atómicos de un centro. En ese caso se puede lograr una descripción más apropiada considerando la siguiente expresión para (II.75)

$$\cos \theta_{rs} \phi'_r + \sin \theta_{rs} \phi'_s \quad (\text{II.80})$$

con lo que \bar{P}' toma la siguiente forma

$$\begin{matrix} & & r & s & & w \\ & r & & & & \\ & s & & & & \\ = & & & & & \\ P' = & & p_r & p_{rs} & & \\ & & p_{rs} & p_s & & \\ & w & & & & 2 \end{matrix} \quad (II.81)$$

con

$$\begin{aligned}
 p_r &= 1 + \cos 2 \theta_{rs} \\
 p_s &= 1 - \cos 2 \theta_{rs} \\
 p_{rs} &= \text{sen } 2 \theta_{rs}
 \end{aligned} \quad (II.82)$$

En este caso, los orbitales híbridos óptimos son aquéllos que se obtienen para el θ_{rs} que minimiza ΔE dado por (II.79).

Otra posibilidad es la de considerar híbridos formados por orbitales atómicos de tres centros y la forma de P' en ese caso tiene bloques de 3x3 en lugar de 2x2.

Para cada forma elegida, el método permite construir los híbridos minimizando la energía dada por (II.74), imponiendo la condición para T derivada de la forma que se espera para P' . Luego, por medio de la ecuación (II.79) se obtiene el error proveniente de imponer esa condición.

II.2.7 Método de Verwoerd /5/

Se propuso este método para cumplir con los siguientes objetivos:

- a) Lograr una mejor interpretación de los resultados obtenidos con orbitales localizados, en términos de uniones y otros conceptos químicos.
- b) Obtener un método simple y rápido que pueda aplicarse a moléculas de gran tamaño

Con respecto al punto b), los métodos ya descriptos como el de Edmiston y Ruedenberg o el de Boys, no resultan apropiados para el estudio de moléculas grandes, debido al número de integrales bielectrónicas que es necesario calcular para esos casos. Otros métodos, basados en la localización de poblaciones electrónicas, como el de Magnasco y Perico, se pueden aplicar mejor al estudio de dichas moléculas, ya que las integrales bielectrónicas no son necesarias en el cálculo; sin embargo, se presentan problemas de convergencia en el ciclo iterativo.

El método de Verwoerd es externo. El mismo parte de los orbitales moleculares canónicos calculados por el método LCAO, ya sea en forma semiempírica o "ab-initio" y permite obtener orbitales moleculares localizados "de a uno por vez". Para ello, se define a priori una base local de orbitales atómicos que participan en una determinada unión, que se quiere representar por medio del orbital molecular. La molécula queda así separada en dos partes: una a localizar y otra que forma un espacio "no local", ortogonal a la primera. Si posteriormente se quiere localizar otro orbital, se parte del espacio "no local", por lo que la nueva unión puede no estar tan localizada como la primera, debido a que se parte de un espacio total menor. Este método sirve entonces para localizar un número pequeño de uniones respecto del total de ellas en una molécula grande, ya que cada nueva localización está sujeta a un error mayor, debido al método de cálculo.

De esta forma, siguiendo el procedimiento indicado, se superan las dificultades de los métodos mencionados anteriormente y se da cumplimiento a los objetivos dados en a) y b).

A continuación se describe la forma en que el método se implementa matemáticamente. Se parte de la matriz E , que relaciona a los orbitales moleculares canónicos con los orbitales atómicos de la base en el método

LCAO. Cada columna de \bar{E} representa los coeficientes de la combinación lineal correspondiente a un orbital molecular dado. Definiendo a priori cuáles son los orbitales atómicos correspondientes a la base local de una unión, se puede obtener a partir de \bar{E} una matriz reducida \bar{R} , suprimiendo en \bar{E} todas las filas que correspondan a la base atómica local. La matriz \bar{R} contiene entonces, solamente las contribuciones a los distintos orbitales moleculares canónicos provenientes de la parte no local de la molécula. Así, para obtener un orbital molecular localizado a partir de \bar{R} se deben combinar sus columnas de manera de obtener una matriz nula. Si llamamos \bar{X} al vector columna que contiene los coeficientes apropiados para obtener una combinación lineal nula, para una fila dada de \bar{R} , se debe cumplir:

$$\bar{N} \bar{R} \bar{X} = 0 \quad (\text{II.83})$$

En el caso estudiado no se puede garantizar la existencia de soluciones no nulas para la ecuación (II.83), por lo que se procede de la siguiente manera: \bar{N} es un vector que tiene como elementos las combinaciones lineales que se obtienen a partir de las diferentes filas de \bar{R} . La mejor solución sería $\bar{N} = 0$; sin embargo, si no es posible obtenerla, siempre se puede minimizar los elementos de \bar{N} . Cuanto menores sean sus componentes, más cerca se está de la solución óptima. Entonces se pide:

$$|| \bar{N} ||^2 = \bar{N}^T \bar{N} = \text{mínimo} \quad (\text{II.84})$$

Esta minimización está sujeta a un vínculo. En efecto, si se busca que los nuevos orbitales moleculares estén normalizados se debe cumplir para los nuevos coeficientes LCAO, contenidos en un vector columna \bar{L} :

$$\bar{L}^T \bar{L} = 1 \quad (\text{II.85})$$

En el vector \bar{L} están las contribuciones de la base atómica local y no local, por lo que el vector \bar{N} , hallado por medio de (II.84) forma la parte no local de \bar{L} . El vector \bar{L} puede obtenerse a partir de \bar{E} de la siguiente forma:

$$\bar{L} = \bar{E} \bar{X} \quad (II.86)$$

siendo \bar{X} el mismo de la ecuación (II.83). Así, según se cumpla (II.83) o (II.84), la parte no local de \bar{L} resulta nula o mínima y la parte local, se ve transformada por los coeficientes de la combinación lineal que anula o minimiza la parte no local. Teniendo en cuenta la ecuación (II.86) se obtiene para \bar{X}

$$\bar{L}^T \bar{L} = \bar{X}^T \bar{E}^T \bar{E} \bar{X} \quad \bar{X}^T \bar{X} \quad (II.87)$$

y por medio de (II.85) y (II.87) queda

$$\bar{X}^T \bar{X} = 1 \quad (II.88)$$

que es la condición de vínculo para (II.84).

Usando un factor λ como multiplicador de Lagrange se obtiene la siguiente ecuación:

$$\delta (\bar{N}^T \bar{N} - \lambda \bar{X}^T \bar{X}) = 0 \quad (II.89)$$

que lleva al sistema de ecuaciones

$$\bar{R}^T \bar{R} \bar{X} = \lambda \bar{X} \quad (II.90)$$

Formalmente, el problema se resuelve diagonalizando la matriz $\bar{R}^T \bar{R}$. Los autovectores dan los coeficientes de la combinación lineal con que se obtienen los nuevos orbitales moleculares y los autovalores se pueden

interpretar teniendo en cuenta las ecuaciones (II.88) y (II.90).

$$\bar{N}^T \bar{N} = \bar{X}^T \bar{R}^T \bar{R} \bar{X} = \bar{X}^T \lambda \bar{X} = \lambda \quad (\text{II.91})$$

A partir de (II.91) se deduce que λ da una idea de cuán buena es la localización de un orbital dado. Si $\lambda = 0$, está completamente localizado, ya que eso garantiza el exacto cumplimiento de la ecuación (II.83). Si no se obtiene ningún λ nulo, se buscan los menores autovalores. El grado de localización alcanzado se obtiene multiplicando a λ por 100, lo que da el porcentaje no local en la unión. En el caso de tener uniones múltiples, se obtienen soluciones degeneradas. Puede suceder que dos valores de λ sean muy próximos y en ese caso cabe preguntarse cuándo corresponden a soluciones degeneradas y cuándo no. El criterio que propone el autor es el siguiente: teniendo en cuenta que las columnas de \bar{E} están normalizadas, los elementos de matriz de $\bar{R} \bar{R}^T$ tienen orden de magnitud igual a 1 y sus autovalores tienen también ese orden de magnitud; por lo tanto, resulta razonable considerar como degenerados a valores de λ que difieran en ± 0.01 .

Un aspecto importante de este método es que si se realizan localizaciones sucesivas para distintas uniones, el conjunto de orbitales moleculares localizados que se obtiene no es ortogonal. En efecto, para una nueva localización hay que definir otra base local, distinta a la anterior, y se obtiene otra matriz reducida \bar{R}' . Sus autovectores no son, en general, ortogonales a los autovectores de la primera matriz \bar{R} .

Una forma de salvar este problema es modificando el método de la siguiente forma. Si en vez de hallar las soluciones correspondientes a los menores autovalores de $\bar{R}^T \bar{R}$ solamente, se hallan todas las soluciones posibles, los autovectores obtenidos sí son ortogonales entre sí. En efecto, se verifica

$$\bar{L}_i^T \bar{L}_j = \bar{X}_i^T \bar{E}^T \bar{E} \bar{X}_j = \bar{X}_i^T \bar{X}_j \quad (\text{II.92})$$

siendo \bar{L}_i y \bar{L}_j los vectores columna que se obtienen aplicando la transformación dada por (II.86) con las soluciones posibles de (II.90). Como además se verifica

$$\bar{X}_i^T \bar{X}_j = \delta_{ij} \quad (\text{II.93})$$

los vectores \bar{L}_i resultan ortogonales entre sí. Se puede formar ahora una matriz \bar{E}' a partir de esos nuevos vectores. Para localizar una nueva unión, se puede partir de \bar{E}' en lugar de \bar{E} tratando solamente la parte de \bar{E}' que resulta ortogonal a la unión ya localizada. Los orbitales moleculares que se obtienen aplicando el método descrito a sucesivas matrices de partida \bar{E} , \bar{E}' , \bar{E}'' , etc, son ortogonales. Sin embargo, están menos localizados que los que se obtienen partiendo siempre de \bar{E} /5/.

En realidad, Verwoerd demuestra en su trabajo que el requisito de ortogonalidad de los orbitales moleculares localizados resulta incompatible con el requisito de localización. Si se considera que los orbitales moleculares perfectamente localizados se pueden escribir como combinación lineal de híbridos centrados en el par de átomos involucrados en la unión, se obtiene una relación entre la diferencia en el número de ocupación de los orbitales atómicos que forman los híbridos y la integral de recubrimiento de los orbitales localizados.

II.2.8 Método de Engelmann /1/

El método de Engelmann es también un método de localización externo que se basa en las ideas propuestas por Verwoerd. Las principales diferencias con éste, se detallan a continuación.

1) En vez de tratar el problema para una unión por vez, se trabaja con una zona a localizar dentro de la molécula. Así, la base atómica local elegida a priori, se extiende a todas las uniones moleculares comprendidas dentro de ella.

2) En lugar de minimizar las contribuciones de la base atómica no local a los orbitales moleculares localizados, se maximiza la contribución de la base local a los mismos. Esta manera de trabajar resulta ventajosa en el caso de estudiar porciones pequeñas dentro de una molécula grande, ya que en ese caso, la dimensión de la base atómica local puede resultar bastante menor que la de la base no local, por lo que se reduce también la dimensión de las matrices involucradas en el cálculo.

3) La formulación matemática del problema es similar a la del método de Verwoerd. También en este caso se llega a una ecuación de la forma dada por (II.90) pero en este caso \bar{R} contiene las contribuciones locales y los λ que se deben elegir son los de mayor valor. En esta parte del cálculo se decide cuántos orbitales moleculares quedan bien localizados dentro de la zona estudiada, de acuerdo con el valor de λ obtenido para ellos. Usualmente se considera bien localizados a aquéllos que tienen λ mayor que 0.9, ya que $\lambda = 1$ es el valor correspondiente a una perfecta localización. En efecto, en este caso, el análogo de la ecuación (II.91) para la parte localizada es

$$N_C^T N_C = \lambda = 1 \quad (\text{II.94})$$

donde el subíndice c indica parte complementaria. La ecuación (II.94) se cumple debido a que en virtud de la ecuación (II.87) el orbital molecular resultante debe estar normalizado.

4) Se localizan los espacios moleculares vacantes y ocupados por separado, siguiendo el procedimiento indicado.

5) El conjunto de soluciones de una ecuación como la (II.90) es ortogonal, por lo que los orbitales moleculares que se obtienen con el método así modificado, resultan ortonormales.

La correlación electrónica introducida por el último término del hamiltoniano (II.13) se tiene en cuenta sólo parcialmente en el cálculo de la función de onda descrito en la sección II.1. En efecto, al proponer como solución para dicho hamiltoniano una función de la forma (II.17) se está suponiendo que la probabilidad de encontrar a un electrón con determinadas coordenadas espaciales y de spin es independiente de las coordenadas de los demás electrones del sistema. Sin embargo, parte de la correlación se halla presente a través del último término de la ecuación (II.27), que representa una interacción promedio. Se debe lograr entonces alguna descripción adecuada que tenga en cuenta la diferencia entre la interacción total y dicha interacción promedio. Existen para ello distintos métodos de cálculo, que en forma muy general se pueden clasificar en variacionales y perturbativos. En ambos casos se presenta el problema de la elección de una buena función de onda de prueba, calculada a partir de alguna que tenga en cuenta los efectos interelectrónicos en forma parcial (por ejemplo, la resultante de un cálculo SCF).

En este capítulo se tratará brevemente ese problema y se describirán algunos métodos de cálculo. Para un tratamiento más extenso de este problema y una adecuada recopilación bibliográfica se puede consultar la referencia /50/. Finalmente, como alternativa más eficaz en el caso de moléculas de dimensiones grandes, se describirá el método PCILO.

III.1 Algunas funciones de onda para describir adecuadamente el efecto de correlación.

Cuando se propone una función de onda para un cálculo de este tipo, se busca describir adecuadamente la interacción interelectrónica. Para ello,

se suele tomar como punto de partida la función de Hartree-Fock y agregarle a ella contribuciones que describan las posibles interacciones de dos, tres, cuatro partículas, etc. Esto en general complica mucho los cálculos y se han encontrado simplificaciones de esta descripción que permiten tener en cuenta buena parte de la energía de correlación con expresiones más compactas de la función de onda.

En primer lugar se verá la función correspondiente a la teoría de pares electrónicos. La misma se basa en los siguientes hechos:

- 1) El hamiltoniano molecular contiene solamente operadores de uno y dos electrones.
- 2) El principio de Pauli no permite que haya más de dos electrones en un mismo orbital.

Debido al punto 2), la contribución a la energía de correlación (diferencia entre la energía de Hartree-Fock y la exacta energía no relativista) de una interacción que involucre a tres o más partículas debe ser pequeña ya que la misma ocurre en forma indirecta.

De acuerdo con esta teoría, la función de onda de un estado de n electrones está descrita por un producto antisimetrizado de funciones geminales fuertemente ortogonales (APSG) / 51/, cada una de las cuales depende de las coordenadas de los electrones pertenecientes a un mismo centro:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = A [\omega_1(1,2) \omega_2(3,4) \dots \omega_{n/2}(n-1,n)] \quad (\text{III.1})$$

donde ω_i son las funciones APSG y A indica un operador que antisimetriza el producto entre paréntesis. Para las ω_i se cumple

$$\int \omega_R(1,2) \omega_S(1,3) d\tau = 0 \quad \text{para } R \neq S \quad (\text{III.2})$$

En forma general las funciones ω_i se pueden construir de distintas

formas, sin recurrir a funciones de un electrón. Sin embargo, resulta práctico construir las funciones geminales de tipo singlete a partir de ellas, de la siguiente forma

$$\omega_R(1,2) = C_R \left\{ \phi_R(1) \phi_R(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)] + u_R(1,2) \right\} \quad (\text{III.3})$$

El primer término de ω_R corresponde a la descripción que se obtiene para un sistema de dos electrones con la aproximación de electrones independientes. El segundo término es una función de correlación de esos dos electrones.

Si se introduce esta expresión en (III.1) se obtiene

$$\begin{aligned} \Psi(1,2,\dots,n) = & C_0 \left\{ A[\phi_1 \alpha(1) \phi_1 \beta(2) \phi_2 \alpha(3) \dots \phi_{n/2} \beta(n)] + \right. \\ & + \sum_{R=1}^{n/2} A \left[\frac{\phi_1 \alpha(1) \phi_1 \beta(2) \dots \phi_{n/2} \beta(n)}{\phi_R \alpha(2R-1) \phi_R \beta(2R)} u_R(2R-1,2R) \right] + \\ & + \sum_{R<S=1}^{n/2} A \left[\frac{\phi_1 \alpha(1) \phi_1 \beta(2) \dots \phi_{n/2} \beta(n)}{\phi_R \alpha(2R-1) \phi_R \beta(2R) \phi_S \alpha(2S-1) \phi_S \beta(2S)} u_R(2R-1,2R) u_S(2S-1,2S) \right] \\ & \dots \left. \right\} \quad (\text{III.4}) \end{aligned}$$

El primer término de (III.4) corresponde a la solución propuesta para el problema de Hartree-Fock. El segundo término corresponde a suprimir en la solución de Hartree-Fock el producto de funciones de un electrón correspondiente al par (2R-1,2R) y reemplazarlo por una función bielectrónica u_R . Similarmente, el tercer término corresponde a un reemplazo de dos pares de electrones. La suma total se extiende hasta tener ningún producto de funciones de un electrón y n/2 productos de funciones u_i .

Nótese que en la ecuación (III.1), no necesariamente se parte de

la función de onda de Hartree-Fock. Sin embargo, al considerar a los APSG como dados por una expresión como la (III.3), se obtiene como expresión para la función de onda total una suma que tiene como primer término la función de onda de Hartree-Fock y luego $n/2$ sumas de términos que dan correcciones sucesivas según se tengan en cuenta las interacciones simultáneas de uno a $n/2$ pares electrónicos.

Las ventajas de esta descripción son las siguientes /51,52/:

1) Minimizando la energía respecto de la función (III.1) se pueden derivar ecuaciones de Schrödinger de dos electrones para las funciones geminales ω_i , las que representan la interacción de un par de electrones con el campo efectivo producido por los otros.

2) La energía de correlación total E_{APSG}^C se puede obtener así como suma de energías individuales ϵ_R correspondientes a los pares de interacción:

$$E_{APSG}^C = \sum_R \epsilon_R \quad (III.5)$$

3) Un sistema de n pares de electrones entre los que hay una separación infinita se puede describir adecuadamente con una función como la dada por (III.1). Además, la energía de correlación dada por (III.5) resulta proporcional al número de electrones.

En la práctica, este tipo de funciones no resulta apropiada para átomos y moléculas, ya que esta descripción no tiene en cuenta la energía de correlación interorbital porque la condición de ortogonalidad fuerte es demasiado severa /53/. Sin embargo, aparece en ella un aspecto importante que luego se repetirá en otras descripciones: el hecho de tener en cuenta las interacciones de más de dos partículas, como producto de interacciones de a

pares.

Existe otra posibilidad para describir una función de onda que tenga en cuenta la correlación interelectrónica por medio de una suma de términos correctivos a partir de la función de onda de orden cero en forma similar a la expresión dada por (III.4). Esta parte de un determinante ϕ , de orbitales moleculares ψ_i , el que se toma como función de onda de orden cero (puede ser la función de onda de Hartree-Fock). Luego, a partir de ϕ se construyen otros determinantes que pueden ser monosustituidos ϕ_i^a (se promueve un electrón de un orbital ocupado ψ_i a uno vacante ψ_a), disustituidos ϕ_{ij}^{ab} (se promueven dos electrones de orbitales ocupados ψ_i y ψ_j a orbitales vacantes ψ_a y ψ_b), trisustituidos ϕ_{ijk}^{abc} , etc. La función de onda total resulta /54/

$$\Psi = C_0 \phi + \sum_{i,a} C_i^a \phi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (\text{III.6})$$

donde los C son coeficientes a determinar.

Para hacer un cálculo riguroso se deben incluir hasta los determinantes n sustituidos. Sin embargo, una aproximación usual es la de incluir en (III.6) solamente hasta los determinantes disustituidos. En ese caso, se deben incluir en el cálculo las contribuciones correspondientes a términos superiores que resulten de combinar términos monosustituidos y disustituidos, a fin de satisfacer la siguiente condición: que para subsistemas no interactuantes, la energía total resulte ser la suma de las energías de los subsistemas.

Una forma de tener en cuenta este hecho es considerando la siguiente expresión para Ψ :

$$\Psi = e^{\sum^{\Lambda} S} \phi \quad (\text{III.7})$$

donde $S = S_1 + S_2$ (III.8)
 siendo S_1 y S_2 la suma de operadores que promueven uno y dos electrones en Φ , respectivamente, de orbitales ocupados a desocupados /55,56/.

Una aproximación usual, en el caso de usar expresiones como las dadas por (III.6) o (III.7), es la de usar la condición de Brillouin-Brueckner /54,57/. De acuerdo con ella, siempre es posible elegir los orbitales ocupados ψ_j de tal forma que resulte $C_j^a = 0$, lo que permite simplificar notablemente los cálculos. Sin embargo, para el cálculo de ciertas propiedades, como las de segundo orden la influencia de los estados monosustituidos puede ser importante aún cuando su influencia en la energía sea pequeña /58/..

Se puede usar también como función de onda, una generalización de la ecuación (III.7), considerando para S

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n \quad (III.9)$$

Esta generalización fue propuesta por primera vez por Coester y Kümmel /55/.

Otra descripción posible para la función de onda total es en términos de las funciones de pares, que se definen a partir de orbitales moleculares de un electrón ψ_a y ψ_b para un par de electrones (1,2):

$$u_{ij}(1,2) = \sum_{a<b} C_{ij}^{ab} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_b(1) \psi_a(2)] \quad (III.10)$$

La generalización de esta expresión da lugar a los orbitales naturales para pares (PNO), que se definen a partir de spin orbitales χ_k y χ_k' , para estados singletes y tripletes de la siguiente manera:

singlete: $u_{ij}(1,2) = \sum_k C_k^{ij} \chi_k(1) \chi_k(2)$, con $\langle \chi_k | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$

$$\text{tripleto: } u_{ij}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k c_k^{ij} [x_k^{ij}(1) x_k^{ij'}(2) - x_k^{ij'}(1) x_k^{ij}(2)]$$

$$\text{con } \langle x_k | x_j \rangle = \langle x_k' | x_j' \rangle = \delta_{ij}$$

$$\text{y } \langle x_k' | x_j' \rangle = 0 \quad (\text{III.11})$$

Los orbitales naturales son las autofunciones de la matriz densidad (independiente del spin) de un electrón:

$$P_{\Psi}^1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\sigma} \Gamma_{\Psi}^{(1)}(\vec{r}, \sigma | \vec{r}', \sigma) \quad (\text{III.12})$$

donde $\Gamma_{\Psi}^{(1)}$ es la matriz densidad de un electrón dada por

$$\Gamma_{\Psi}^{(1)}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_1', \sigma_1) = \left(\begin{matrix} N \\ 1 \end{matrix} \right) \int \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_n) \Psi^*(\vec{r}_1', \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \vec{r}_3, \sigma_3, \dots, \vec{r}_n, \sigma_n) d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_n \quad (\text{III.13})$$

Estos orbitales presentan la ventaja de acelerar los cálculos en los que se incluyen efectos de correlación. En esta línea de trabajo, Kutzelnigg y colaboradores /59,60/ desarrollaron un método para calcular orbitales naturales de sistemas bielectrónicos por medio de ecuaciones integro-diferenciales y luego aplicaron el método al estudio de la energía de correlación en la serie isoelectrónica del He /59/. Los autores obtuvieron con su método energías y funciones de onda tan buenas como las obtenidas con cálculos más complicados, destacando así la ventaja del uso de los orbitales naturales en este tipo de estudios. Posteriormente extendieron el método al estudio de la molécula del hidrógeno /60/ obteniendo para ella el 96 % de la energía de unión de la molécula, lograda con métodos más precisos. También se han desarrollado métodos que utilizan este tipo de orbitales para estudios de correlación electrónica en moléculas de n electrones /61/.

En general, el problema de construir una función del tipo (III.6)

para ser usada en el cálculo de la energía de correlación es bastante complejo. A las contribuciones ϕ_i^a , ϕ_{ij}^{ab} , etc, se las suele llamar configuraciones y según la forma en que éstas hayan sido construidas el cálculo puede simplificarse notablemente. Se acostumbra construir dichas contribuciones como combinación lineal de productos de funciones de un electrón (spin-orbitales) y elegir esas combinaciones lineales de tal manera que las configuraciones ϕ_S cumplan todas o alguna de las condiciones de simetría que debe satisfacer Ψ . Además, una de las condiciones que debe satisfacer ésta necesariamente es la de estar antisimetrizada y esto se logra haciendo combinaciones lineales de determinantes de Slater para las ϕ_S . En general, se dice que si una configuración satisface las condiciones de spin (ser autofunción del operador total S^2 y de la proyección S_z) es "spin-adaptada"; por otra parte, si satisface las condiciones de simetría espacial se dice que tiene "adaptación de simetría". Una descripción detallada de los distintos problemas que se presentan en un cálculo de energía de correlación está fuera del contexto de esta tesis. No obstante, para ampliar este punto se puede recurrir a la referencia /50/ y a las allí citadas.

III.2 Desarrollo en racimos de una cantidad molecular. Separabilidad en sumas y productos.

Si A es una cantidad asociada a un sistema de n partículas, llamamos desarrollo en racimos de A a la siguiente expresión:

$$A = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i + \sum_{i < j=1}^n A_{ij} + \sum_{i < j < k=1}^n A_{ijk} + \dots \quad (\text{III.14})$$

donde A_0 es la cantidad correspondiente a un sistema de n partículas independientes, A_{ij} tiene en cuenta el efecto de correlación de dos partículas, etc.

Existen dos casos muy importantes: las cantidades separables en sumas o en productos. El primer caso se da cuando se tiene un supersistema formado por dos subsistemas independientes; la cantidad A del supersistema es la suma de las cantidades correspondientes a los subsistemas. Si la cantidad es separable en productos, se obtendrá A como producto de las cantidades de los subsistemas.

En el caso de las cantidades A_{ijkl} que aparecen en (III.14), éstas pueden provenir de una correlación de cuatro partículas o dos correlaciones de dos partículas que se producen al mismo tiempo (contribuciones no ligadas). En este último caso se obtiene A_{ijkl} como suma de productos de la forma $A_{ij} A_{kl}$. Sin embargo, para el caso de cantidades separables en sumas, sólo pueden aparecer contribuciones ligadas, ya que la existencia de efectos debidos a dos correlaciones de a pares, independientes y simultáneas, estaría en contradicción con la separabilidad en sumas de esa cantidad /50/. En esta clasificación entra la energía de un sistema de n partículas. La correspondiente función de onda, en cambio, es cuasi-separable en productos, por lo que las contribuciones no ligadas pueden aparecer en un desarrollo de la misma en la forma dada por (III.14).

Este tipo de consideraciones son importantes cuando se quieren llevar a cabo cálculos en los que se considera correlación electrónica, sobre todo si se quiere contar con un criterio razonable para cortar un desarrollo de la forma (III.6) en algún orden del mismo.

III.3 Métodos variacionales para el cálculo de correlación

III.3.1 Cálculo completo de interacción de configuraciones (CI)

Este método parte de considerar la ecuación de Schrödinger indepen-

diente del tiempo para el sistema de n partículas:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{III.15})$$

donde Ψ tiene la siguiente expresión

$$\Psi = \sum_{\nu} C_{\nu} \phi_{\nu} \quad (\text{III.16})$$

donde los ϕ_{ν} son las llamadas "configuraciones" o "funciones de configuración", que cumplen con los requisitos descritos en el último párrafo de la sección III.1. En general Ψ es una combinación lineal de determinantes de Slater.

Introduciendo la expresión (III.16) en (III.15) y considerando además que

$$\langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{III.17})$$

se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones

$$\sum_{\mu} H_{\nu\mu} C_{\mu} = E C_{\nu} \quad (\text{III.18})$$

siendo $H_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | \hat{H} | \phi_{\mu} \rangle \quad (\text{III.19})$

La ecuación (III.18) es la misma que se obtiene minimizando la energía media del sistema $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ respecto de los coeficientes C_{ν} e imponiendo la condición de ortonormalidad (III.17) para los ϕ_{ν} . Debido a ello, este método y los que derivan de él pueden ser considerados como variacionales. La solución de este problema se obtiene entonces diagonalizando el hamiltoniano dado por (III.19)

Un cálculo de este tipo suele resultar muy complicado, debido a la dificultad para construir una buena función de onda y la evaluación de los elementos $H_{\nu\mu}$. No obstante, existen cálculos completos de este tipo pa-

ra moléculas pequeñas.

Se pueden obtener simplificaciones de esta formulación, proponiendo funciones de onda más sencillas.

Antes de hacer simplificaciones, consideremos una función de onda como la dada por la expresión (III.6), construida a partir de un determinante no sustituido y sucesivos determinantes monosustituídos, disustituídos, etc. Introduciendo esa expresión en (III.15) se obtienen las siguientes expresiones para C_0 , C_i^a , C_{ij}^{ab} , etc:

para $C_v = C_0$:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle C_0 + \sum_{i,a} \langle \Phi | H | \Phi_i^a \rangle C_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} \langle \Phi | H | \Phi_{ij}^{ab} \rangle C_{ij}^{ab} = E C_0 \quad (\text{III.20})$$

para $C_v = C_i^a$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | H | \Phi \rangle C_0 + \sum_j \sum_b \langle \Phi_i^a | H | \Phi_j^b \rangle C_j^b + \sum_{j < k} \sum_{b < c} \langle \Phi_i^a | H | \Phi_{jk}^{bc} \rangle C_{jk}^{bc} + \\ + \sum_{j < k < l} \sum_{b < c < d} \langle \Phi_i^a | H | \Phi_{jkl}^{bcd} \rangle C_{jkl}^{bcd} = E C_i^a \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

para $C_v = C_{ij}^{ab}$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi \rangle C_0 + \sum_{k,c} \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_k^c \rangle C_k^c + \sum_{k < l} \sum_{c < d} \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_{kl}^{cd} \rangle C_{kl}^{cd} + \\ + \sum_{k < l < m} \sum_{c < d < e} \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_{klm}^{cde} \rangle C_{klm}^{cde} + \sum_{k < l < m < n} \sum_{c < d < e < f} \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_{klmn}^{cdef} \rangle C_{klmn}^{cdef} = \\ = E C_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

Se pueden seguir derivando así las ecuaciones hasta la correspondiente al coeficiente C_v de una sustitución de n electrones.

En el caso de no hacer aproximaciones, las ecuaciones quedan acopladas unas con otras, ya que para conocer C_i^a es necesario conocer C_{ij}^{ab} y C_{ijk}^{abc} ; para conocer C_{ij}^{ab} , hay que contar con C_{ijk}^{abc} y C_{ijkl}^{abcd} , etc. La resolución completa de este sistema de ecuaciones es equivalente a la diagonalización que resuelve la ecuación (III.18). Sin embargo, la utilidad de este tratamiento consiste en hacer una aproximación para el cálculo completo de interacción de configuraciones, cortando el desarrollo dado por (III.6) en algún orden. Por ejemplo, si se hace un desarrollo que incluya hasta las sustituciones dobles, basta con tener en cuenta sólo las ecuaciones (III.20) - (III.22). En ese caso se debe recordar que a fin de no violar la condición de separabilidad en productos de la función de onda, se deben retener las contribuciones tri y tetrasustituidas que se obtienen como producto de sustituciones simples y dobles.

En el caso de considerar determinantes de Slater para los ϕ_ν , se obtiene una simplificación adicional: solamente resultan no nulos en (III.20)-(III.22) aquellos elementos de matriz de H para los cuales los determinantes a la derecha y a la izquierda de H no difieren en más de dos spin-orbitales.

Además, teniendo en cuenta la ecuación (III.20) se obtiene a E como suma de contribuciones de la forma dada por (III.14).

$$E = E_0 + \sum_i \epsilon_i + \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \quad (III.23)$$

Esta expresión sigue siendo válida aún cuando se desprecien las contribuciones de los estados con más de dos sustituciones. Sin embargo, como ϵ_i depende de los C_i^a y ϵ_{ij} depende de los C_{ij}^{ab} , al hacer dicha aproximación, el valor obtenido para E por medio de (III.23) es distinto del que se obtendría en ausencia de aproximaciones, debido a la relación de los C_i^a y los C_{ij}^{ab} con términos de orden superior.

III.3.2 Teoría de muchos electrones usando pares acoplados (CP-MET) /62/

Las ecuaciones correspondientes a este método se pueden obtener a partir de las ecuaciones (III.20)-(III.22), haciendo las siguientes aproximaciones adicionales:

1) Se aplica la aproximación de Brillouin-Brueckner, por lo que se obtiene $C_i^a = 0$.

2) Al despreciar las sustituciones superiores a las dobles y en virtud de lo establecido en 1) resulta también $C_{ijk}^{abc} = 0$, ya que necesariamente C_{ijk}^{abc} debe obtenerse como producto de coeficientes de una sustitución simple y una doble.

3) Se considera a C_{ijkl}^{abcd} como suma de productos de los coeficientes de todas las dobles sustituciones independientes que se puedan formar.

En virtud de 1) - 3) queda para las ecuaciones (III.20) y (III.22)

$$\langle \phi | \overset{\Lambda}{H} | \phi \rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} \langle \phi | \overset{\Lambda}{H} | \phi_{ij}^{ab} \rangle d_{ij}^{ab} = E \quad (III.24)$$

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | \overset{\Lambda}{H} | \phi \rangle + \sum_{k < l} \sum_{c < d} \langle \phi_{ij}^{ab} | \overset{\Lambda}{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} + \sum_{k < l} \sum_{c < d} \langle \phi_{ij}^{ab} | \overset{\Lambda}{H} | \phi_{ijkl}^{abcd} \rangle C_0^{-1} C_{ijkl}^{abcd}$$

$$= E d_{ij}^{ab} \quad (III.25)$$

$$\text{con } d_{ij}^{ab} = C_0^{-1} C_{ij}^{ab}$$

A pesar de que las ecuaciones (III.24) y (III.25) resultan de hacer aproximaciones en un método variacional, las mismas se pueden resolver en forma algebraica, reemplazando E de la expresión (III.24) en (III.25). Se obtiene así un sistema de ecuaciones para los d_{ij}^{ab} .

Se obtiene una deducción más rigurosa de este método por medio de una expresión de Ψ dada por (III.7), considerando $S_1^\Lambda = 0$ /62/.

III.3.3 Aproximación de pares electrónicos acoplados (método CEPA) /63/

En las ecuaciones (III.24) y (III.25) hay una cancelación parcial de términos, debido a que se verifica la igualdad:

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | H | \phi_{ijkl}^{abcd} \rangle d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd} = \langle \phi | H | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd} \quad (III.26)$$

con $k, l \neq i, j$

$c, d \neq a, b$

Así, si se introduce en (III.25) la expresión de E dada por (III.24) y se tiene en cuenta además la expresión (III.26) se obtiene

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | H | \phi \rangle + \sum_{k < l} \sum_{c < d} \langle \phi_{ij}^{ab} | H | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} = E_{ij} d_{ij}^{ab} \quad (III.27)$$

$$\text{con } E_{ij} = \langle \phi | H | \phi \rangle + \sum_{c < d} \langle \phi | H | \phi_{ij}^{cd} \rangle d_{ij}^{cd} \quad (III.28)$$

Para derivar la ecuación (III.27) se tuvo en cuenta además, la siguiente aproximación: $C_0^{-1} C_{ijkl}^{abcd} \approx d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd}$.

En la ecuación (III.27), si bien se han descartado muchas de las contribuciones que aparecen en (III.24) y (III.25), se tiene en cuenta la interacción entre pares, por lo que las ecuaciones aparecen acopladas.

Este método también ha sido desarrollado en términos de los orbitales naturales dados por la ecuación (III.11) /64/ y aplicado al estudio de varias moléculas.

III.3.4 Aproximación de pares electrónicos independientes (método IEPA) /65/

Si en las ecuaciones dadas por (III.27) se hace la aproximación adicional de despreciar los términos que contienen

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | \overset{\Lambda}{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle \quad \text{con } i, j \neq k, l \quad \text{y } a, b \neq c, d \quad (\text{III.29})$$

se obtienen las ecuaciones para el método IEPA:

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | \overset{\Lambda}{H} | \phi \rangle + \sum_{c < d} \langle \phi_{ij}^{ab} | \overset{\Lambda}{H} | \phi_{ij}^{cd} \rangle d_{ij}^{cd} = E_{ij} d_{ij}^{ab} \quad (\text{III.30})$$

con E_{ij} dado por (III.28).

En virtud de la ecuación (III.23), la energía total de correlación se obtiene como suma de contribuciones de energías E_{ij} correspondientes a pares electrónicos, las que se calculan en forma independiente a partir de las ecuaciones dadas por (III.28) y (III.30). No es un método demasiado exacto, ya que en la mayoría de los casos se obtiene entre el 80% y el 120% de la energía de correlación exacta /50/. Sin embargo, con este método se reduce el error de la energía dada por el método de Hartree-Fock en un orden de magnitud y esta diferencia resulta decisiva para la resolución de algunos problemas. A pesar de esta mejora, el método sólo resulta adecuado para el caso en que las contribuciones intraorbitales dan la mayor parte de la energía de correlación, ya que en virtud de la aproximación (III.29) se desprecian las interacciones entre pares, que son las que aportan contribuciones interorbitales. En ese sentido, las fallas del método son similares a las producidas por una función APSG, de la forma dada por (III.1) y, en la práctica, el método también puede implementarse considerando una función de onda de ese tipo, obteniéndose ecuaciones similares.

Además, tanto el método IEPA como el CEPA pueden implementarse usando orbitales naturales /52,61a,61c,66/, con lo que el método se vuelve muy

eficiente y se evita el problema de seleccionar las configuraciones adecuadas para un cálculo CI.

III.4 Métodos perturbativos para el cálculo de correlación

III.4.1 Métodos de Rayleigh-Schrödinger y de Brillouin-Wigner

En este tipo de métodos se considera al hamiltoniano \hat{H} como suma de un hamiltoniano \hat{H}_0 y una perturbación V , que debe tener en cuenta la correlación electrónica.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V \quad (\text{III.31})$$

Los autovalores y autofunciones de \hat{H}_0 son conocidas:

$$\hat{H}_0 \phi_i = \omega_i \phi_i \quad (\text{III.32})$$

A su vez, si llamamos E_i y ψ_i a los correspondientes autovalores y autovectores de \hat{H} tenemos que

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{III.33})$$

A fin de hallar las soluciones de (III.33) se hace un desarrollo de E_i y ψ_i en serie de potencias de algún parámetro λ , característico del sistema

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (\text{III.34})$$

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots \quad (\text{III.35})$$

siendo $E_i^{(0)} = \omega_i$ y $\psi_i^{(0)} = \phi_i$

Introduciendo las expresiones dadas por (III.34) y (III.35) en la

ecuación (III.33) se obtienen ecuaciones que se deben satisfacer para cada orden λ . Por medio de ellas se encuentran expresiones adecuadas de los E_i y Ψ_i en términos de los ω_i y ϕ_i . Una forma compacta de dar estas expresiones es en términos de un operador $G(z)$ que se define como

$$G(z) = \sum_{i=1}^{\infty} (z - \omega_i)^{-1} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (\text{III.36})$$

donde los ω_i son los autovalores de H_0 dados por la ecuación (III.32). Según el valor que se da a z se tienen versiones diferentes del método perturbativo:

1) Si $z = \omega_0$ (energía total del sistema no perturbado), se tiene un desarrollo de Rayleigh-Schrodinger (RS). Las expresiones de distintos órdenes de la energía están dadas por:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle \\ E^{(2)} &= \langle \phi_0 | V G V | \phi_0 \rangle \\ E^{(3)} &= \langle \phi_0 | V G (V - \langle V \rangle) G V | \phi_0 \rangle \\ E^{(4)} &= \langle \phi_0 | V G (V - \langle V \rangle) G (V - \langle V \rangle) G V | \phi_0 \rangle - \\ &\quad - E^{(2)} \langle \phi_0 | V G G V | \phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.37})$$

con $\langle V \rangle = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle$

2) Si $z = E$ (energía total del sistema perturbado), se tiene un desarrollo de Brillouin-Wigner (BW). En ese caso, las expresiones de los distintos órdenes de la energía tienen una forma más sencilla:

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \langle \phi_0 | \overset{\Lambda}{V} | \phi_0 \rangle \\
E^{(2)} &= \langle \phi_0 | \overset{\Lambda}{V} \overset{\Lambda}{G} \overset{\Lambda}{V} | \phi_0 \rangle \\
E^{(3)} &= \langle \phi_0 | \overset{\Lambda}{V} \overset{\Lambda}{G} \overset{\Lambda}{V} \overset{\Lambda}{G} \overset{\Lambda}{V} | \phi_0 \rangle \\
E^{(4)} &= \langle \phi_0 | \overset{\Lambda}{V} \overset{\Lambda}{G} \overset{\Lambda}{V} \overset{\Lambda}{G} \overset{\Lambda}{V} \overset{\Lambda}{G} \overset{\Lambda}{V} | \phi_0 \rangle
\end{aligned}
\tag{III.38}$$

Es de hacer notar que $E^{(0)}$ y $E^{(1)}$ son iguales en el método de RS y el de BW. La energía $E^{(2)}$ resulta formalmente igual, aunque en realidad difieren por la expresión diferente que toma el operador $\overset{\Lambda}{G}$ en uno y otro caso.

Para las correcciones de orden superior al primero, en el método BW es necesario conocer la energía total del sistema perturbado en forma anticipada. Como esto no es posible, la energía se aproxima hasta un cierto orden k-ésimo, por lo que el método se vuelve iterativo.

En realidad, el método BW no es un desarrollo en serie de potencias de λ , ya que en E aparecen todos los órdenes del desarrollo y esta cantidad se tiene en cuenta en todas las expresiones dadas en (III.38). Por otra parte, si se desarrolla E en serie de potencias de λ y se recompone la suma, se obtiene el método RS /67/. Si en cambio se trata el método en forma iterativa, truncando el desarrollo de E en $\overset{\Lambda}{G}$, se llega a un resultado inadecuado para las energías de correlación, ya que en el caso de tener un sistema de n pares de electrones no interactuantes el método no predice la proporcionalidad de la energía total con n /50/.

III.4.2 Distintas particiones del hamiltoniano para el método perturbativo RS

El modo en que se parte el hamiltoniano en este tipo de cálculos

es muy importante, al igual que resultan importantes las distintas configuraciones incluidas en los cálculos variacionales.

La forma más natural es separarlo en sus partes monoeléctronica y bielectrónica. Esta partición se usó para estudiar la dependencia de la energía de correlación con el número atómico Z en series isoelectrónicas /68/ ya que en este caso $1/Z$ aparece como el parámetro λ característico del desarrollo. Sin embargo, este método resulta poco apropiado en general, debido a las dificultades en la convergencia para átomos con n (número de electrones) ≥ 3 /69/. Además, la diferencia entre ϕ_0 y ψ resulta muy grande con esta partición.

Para salvar esta dificultad resulta conveniente incluir en H_0^Λ parte de la interacción electrónica, de la siguiente forma:

$$H_0^\Lambda = \sum_{i=1}^n [h(i) + \sum_{k=1}^n [J_k(i) - K_k(i)]] \quad (\text{III.39})$$

$$V_0^\Lambda = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n [J_k(i) - K_k(i)]$$

donde J_k y K_k son los operadores de Coulomb y de intercambio, respectivamente. La desventaja de esta partición es que la energía de orden cero resulta igual a la suma de energías orbitales (que es distinta de la energía de Hartree-Fock) por lo que cada interacción electrónica se cuenta dos veces.

Este problema se soluciona considerando la siguiente partición:

$$\begin{aligned} H_0' &= H_0^\Lambda - \langle \phi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \phi \rangle \\ V_0' &= V_0^\Lambda - \langle \phi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \phi \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

En las expresiones dadas por (III.40) $H_0'^\Lambda$ y $V_0'^\Lambda$ son los dados por las expresiones de (III.39). Con esta elección resulta

$$E^{(0)} = \langle \phi | \overset{\Lambda}{H} | \phi \rangle$$

$$E^{(1)} = 0$$
(III.41)

La partición dada por (III.40) corresponde a la de Moller y Plessett /70/. De acuerdo con ella el hamiltoniano queda separado en la forma

$$\overset{\Lambda}{H} = \overset{\Lambda}{H}_{SCF} + \overset{\Lambda}{V}$$
(III.42)

siendo $\overset{\Lambda}{H}_{SCF}$ el correspondiente al problema de Hartree-Fock. La ventaja de esta partición es que las diferencias de energías que aparecen en $\overset{\Lambda}{G}(w_0)$ resultan ser diferencias entre energías monoeléctricas. Pero esto implica que hay elementos diagonales grandes en la matriz de perturbación, lo que produce una convergencia lenta del método. A pesar de esta dificultad, esta partición presenta una característica importante que consiste en que las contribuciones de la energía de distintos órdenes ($E^{(1)}$, $E^{(2)}$, $E^{(3)}$, etc) resultan invariantes frente a transformaciones unitarias de los orbitales moleculares ocupados.

Otra posibilidad está dada por la partición de Epstein /71/ y Nesbet /72/ que consiste en considerar

$$\overset{\Lambda}{H} = \overset{\Lambda}{H}'_0 + \overset{\Lambda}{V}'$$

$$\overset{\Lambda}{H}'_0 = \overset{\Lambda}{H}_{SCF} + \sum_{\nu} \langle \phi_{\nu} | \overset{\Lambda}{V} | \phi_{\nu} \rangle | \phi_{\nu} \rangle \langle \phi_{\nu} |$$

$$\overset{\Lambda}{V}' = \overset{\Lambda}{V} - \sum_{\nu} \langle \phi_{\nu} | \overset{\Lambda}{V} | \phi_{\nu} \rangle | \phi_{\nu} \rangle \langle \phi_{\nu} |$$
(III.43)

donde los ϕ_{ν} pertenecen a un conjunto completo de autofunciones de $\overset{\Lambda}{H}'_0$, que puede estar dado por el conjunto de todos los determinantes que se pueden construir con los orbitales moleculares ocupados y vacantes que son soluciones de $\overset{\Lambda}{H}_{SCF}$. Con esta partición se obtienen las siguientes expresiones para los elementos de matriz de $\overset{\Lambda}{H}'_0$ y $\overset{\Lambda}{V}'$

$$\langle \phi_\nu | \overset{\Lambda}{H}'_0 | \phi_\nu \rangle = \langle \phi_\nu | \overset{\Lambda}{H} | \phi_\nu \rangle \quad \nu \quad (III.44)$$

$$\langle \phi_\nu | \overset{\Lambda}{V}' | \phi_\nu \rangle = 0 \quad \nu \quad (III.45)$$

$$\langle \phi_\nu | \overset{\Lambda}{V}' | \phi_\mu \rangle = \langle \phi_\nu | \overset{\Lambda}{H} | \phi_\mu \rangle \quad \nu \neq \mu \quad (III.46)$$

$$\langle \phi_\nu | \overset{\Lambda}{H}'_0 | \phi_\mu \rangle = 0 \quad \nu \neq \mu \quad (III.47)$$

El principal defecto de esta partición es que las energías de transición ya no son aditivas y que las contribuciones de distintos órdenes a la energía no resultan invariantes frente a transformaciones unitarias de los orbitales, debido a la presencia del término adicional $\overset{\Lambda}{H}'_0$.

III.5 Método PCILO /14/

En las secciones anteriores se han visto distintas posibilidades para calcular la energía de correlación electrónica en un sistema molecular.

Si se quieren estudiar moléculas formadas por muchos átomos estos métodos no resultan convenientes debido a que el tiempo de cómputo necesario en ese caso es muy grande. Además, el tratamiento de las ecuaciones resulta complejo en el caso de los métodos variacionales debido a la gran cantidad de configuraciones que se deben incluir en los cálculos. Los métodos perturbativos también se complican cuando se quiere tener en cuenta contribuciones a la energía superiores a la de segundo orden.

Existe un método semiempírico alternativo, muy eficiente en el caso de moléculas grandes, que ha recibido el nombre de PCILO /14/. El mismo se describe en las secciones siguientes.

III.5.1 Descripción del método PCILO

Este método consiste en un desarrollo perturbativo de la energía usando orbitales moleculares localizados para construir las distintas configuraciones, a fin de simplificar los cálculos. En forma breve, los pasos seguidos en este método son los siguientes:

- 1) A partir de un conjunto de orbitales atómicos híbridos se construyen orbitales moleculares que describen las distintas uniones, capas internas y pares no ligantes de la molécula. Estos orbitales pueden ser ligantes o antiligantes.
- 2) Con los orbitales moleculares ligantes se construye un determinante totalmente localizado (FLBO), que se toma como función de onda a orden cero.
- 3) Con los orbitales moleculares antiligantes se construyen estados excitados, promoviendo un electrón, dos, tres, etc, de un orbital ligante a uno antiligante. Se toma a dichos estados excitados como base para hacer un cálculo de interacción de configuraciones (CI).
- 4) Por medio de un desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger se halla el más bajo autovalor y su correspondiente autoestado.

Antes de dar una descripción más amplia de estos pasos es conveniente señalar las ventajas que ofrece el trabajar con orbitales localizados en la forma descripta.

- a) Cada paso del proceso y cada tipo de término en la serie de la energía del estado fundamental tiene una interpretación físico-química en términos de interacciones entre las uniones.
- b) Las integrales que involucran orbitales localizados son de diferentes ór-

denes de magnitud según su naturaleza y se pueden introducir simplificaciones adicionales en los distintos órdenes del desarrollo perturbativo.

c) El método permite obtener energías menores que con un cálculo autoconsistente, con menor tiempo de cómputo.

Teniendo en claro las ventajas de este método, se detallarán los pasos indicados en 1)-4).

1) Construcción de la base de orbitales moleculares

La construcción de la misma depende de la extensión de la base que se quiera usar en el cálculo.

i) Base de valencia: se construye un orbital ligante y un antiligante por cada unión.

ii) Base mínima: se agregan las capas internas, que se tratan como pares solitarios. Para estos últimos, tanto con esta base como con la anterior, se da sólo un orbital ligante.

iii) Base extendida: se agregan pares de orbitales u orbitales correspondientes a pares solitarios, desocupados.

Así, los orbitales ligantes y antiligantes asociados con una unión i , pueden representarse por medio de dos híbridos i_1 e i_2 :

$$\phi_i = \alpha i_1 + \beta i_2 \quad (\text{III.48})$$

$$\phi_i^* = \beta' i_1 - \alpha' i_2$$

donde α , β , β' y α' satisfacen las condiciones de ortonormalidad

$$\begin{aligned} \alpha^2 + \beta^2 &= 1 \\ \alpha &= \alpha' \\ \beta &= \beta' \end{aligned} \quad (\text{III.49})$$

y determinan la polaridad de la unión.

Los híbridos i_1 e i_2 pueden elegirse en forma simple como ser sp , sp_2 y sp_3 o bien como híbridos optimizados por el método de Mc Weeny y Del Re /49/.

2) Función de onda de orden cero

Una vez construidos los orbitales moleculares ϕ_i , se construye un determinante de orden cero, con n orbitales ligantes:

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \bar{\phi}_1 & \dots & \phi_i \bar{\phi}_i & \dots & \phi_n \bar{\phi}_n \end{vmatrix} \quad (\text{III.50})$$

La energía de orden cero se calcula como el valor medio del hamiltoniano para la función ϕ_0

3) Base para el cálculo de interacción de configuraciones

Se construyen los estados excitados de la siguiente manera :

i) estados monoexcitados: se obtienen promoviendo un electrón de un orbital ligante i a uno antiligante j^* . Esta función se denota de la siguiente manera:

$$\phi \left(\begin{array}{c} \bar{j}^* \\ \bar{i} \end{array} \right) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \bar{\phi}_1 & \dots & \phi_i \bar{\phi}_{j^*} & \dots & \phi_n \bar{\phi}_n \end{vmatrix} \quad (\text{III.51})$$

ii) estados diexcitados : se promueven electrones de orbitales ligantes i y k a orbitales antiligantes j^* y l^* . La notación correspondiente es:

$$\phi \left(\begin{array}{cc} \bar{j}^* & \bar{l}^* \\ \bar{i} & \bar{k} \end{array} \right) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1 \bar{\phi}_1 & \dots & \phi_i \bar{\phi}_{j^*} & \dots & \phi_k \bar{\phi}_{l^*} & \dots & \phi_n \bar{\phi}_n \end{vmatrix} \quad (\text{III.52})$$

iii) de la misma forma se construyen los estados tri, cuadriexcitados, etc,

todos ortogonales entre sí.

4) Cálculo de la energía por medio de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger

De acuerdo con esta teoría, la corrección a la energía E_0 , de orden i -ésimo está dada por:

$$\sum_{I \neq 0}^{\Sigma'} \sum_{J \neq 0}^{\Sigma'} \frac{\langle \phi_0 | \hat{V} | \phi_I \rangle \langle \phi_I | \hat{V} | \phi_J \rangle \dots \langle \phi_M | \hat{V} | \phi_0 \rangle}{(E_0 - E_I)(E_0 - E_J) \dots (E_0 - E_M)} \quad (\text{III.53})$$

donde los ϕ_I , $I \neq 0$ son los estados descriptos en el punto 3) y Σ' significa que ϕ_0 se excluye de la sumatoria. Además, se agregan a (III.53) ciertos términos especiales, cada uno de los cuales involucra correcciones de orden menor que la suma general. Por ejemplo, si ψ_q es la corrección de orden q a la función de onda, y usamos la condición de normalización:

$$\langle \phi | \psi^q \rangle = 0 \quad \forall q \quad (\text{III.54})$$

se obtiene para el término correctivo de orden 3 en (III.53), el siguiente término adicional

$$- \epsilon^1 \langle \psi^1 | \psi^1 \rangle \quad (\text{III.55})$$

y para el término correctivo de orden 4, se agrega:

$$- \epsilon^1 \langle \psi^1 | \psi^2 \rangle + \langle \psi^2 | \psi^1 \rangle - \epsilon^2 \langle \psi^1 | \psi^1 \rangle \quad (\text{III.56})$$

Si se usa la partición de Epstein y Nesbet /71,72/, se obtienen las siguientes ventajas:

i) en virtud de la ecuación (III.45) la corrección de primer orden de la energía (ϵ^1) se anula. Por lo tanto, el término correctivo de ϵ^3 , dado por (III.55)

también es nulo.

ii) Recién para la corrección a la energía de cuarto orden ϵ^4 el término proporcional a ϵ^2 comienza a pesar como corrección en (III.56). Por lo tanto, si se calcula la energía hasta tercer orden solamente, los términos correctivos dados por (III.55) y (III.56) no se tienen en cuenta.

iii) Para correcciones de la energía de orden mayor al tercero, los autores hacen una analogía entre los diagramas de Rayleigh-Schrödinger, que representan los términos de la sumatoria (III.53) y los de Goldstone, lo que permite aplicar un teorema para las contribuciones ligadas (representadas por diagramas cerrados), de tal forma que algunas sumas parciales de éstos se cancelan con los términos adicionales correctivos del tipo (III.56). Sin embargo, en su formulación original este método sólo incluye energías hasta tercer orden y esta cancelación no influye en tal caso.

Teniendo en cuenta lo descripto precedentemente se obtienen las siguientes correcciones a la energía de primero, segundo y tercer orden:

$$\epsilon^1 = 0 \quad (III.57)$$

$$\epsilon^2 = \sum_{I \neq 0} \frac{\langle \phi_0 | H | \phi_I \rangle^2}{(E_0 - E_I)} \quad (III.58)$$

$$\epsilon^3 = \sum_{I \neq 0} \sum_{\substack{J \neq 0 \\ I \neq J}} \frac{\langle \phi_0 | H | \phi_I \rangle \langle \phi_I | H | \phi_J \rangle \langle \phi_J | H | \phi_0 \rangle}{(E_0 - E_I)(E_0 - E_J)} \quad (III.59)$$

$$\text{con } E_I = \langle \phi_I | H | \phi_I \rangle \quad (III.60)$$

Los distintos términos que aparecen en (III.58) y (III.59) se pueden interpretar debido al uso de orbitales moleculares localizados.

Para la corrección a la energía ϵ^2 , dada por (III.58), ϕ_I puede ser un estado simple o doblemente excitado, ya que debido al carácter bielec-

trónico del hamiltoniano, solamente dichos estados pueden interactuar con ϕ_0 a través de Λ . Veamos los distintos casos posibles.

a) ϕ_I es un estado simplemente excitado. Entonces puede ser:

i) $\phi_I = \phi\left(-\frac{i^*}{i}\right)$. Esta excitación produce un cambio en la polaridad de la unión y da lugar al término de energía de polarización.

ii) $\phi_I = \phi\left(-\frac{j^*}{i}\right)$. Esta excitación representa la delocalización de un electrón en la unión i para pasar a una unión j^* . A estos estados se los denomina estados de delocalización o transferencia de carga. Su contribución en (III.58) da lugar a la energía de delocalización.

b) ϕ_I es un estado doblemente excitado. Estos estados permiten introducir una parte de la energía de correlación. Se pueden presentar distintos casos.

i) La excitación involucra solamente a una unión, de manera que $\phi_I = \phi\left(-\frac{i^* \bar{i}^*}{i \bar{i}}\right)$.

Para este estado se obtiene:

$$\langle \phi_0 | \Lambda H | \phi\left(-\frac{i^* \bar{i}^*}{i \bar{i}}\right) \rangle = \langle i \bar{i} | \frac{1}{r_{12}} | i^* \bar{i}^* \rangle = K_{i \bar{i} i^*} = (i \bar{i} | i^* \bar{i}^*) \quad (\text{III.61})$$

que corresponde a la integral de intercambio para los estados i e i^* . Este término tiene en cuenta la energía de correlación interna.

ii) La excitación involucra a dos uniones i y j . Se obtiene entonces la siguiente contribución:

$$\langle \phi_0 | \Lambda H | \phi\left(-\frac{i^* j^*}{i j}\right) \rangle = \langle i j | \frac{1}{r_{12}} | (1-P) i^* j^* \rangle = \begin{cases} (ij | i^* j^*) & \text{si spin } i \neq \text{spin } j \\ (ij | i^* j^*) - (ij | j^* i^*) & \text{si spin } i = \text{spin } j \end{cases} \quad (\text{III.62})$$

En la expresión dada por (III.62), $(ij | i^* j^*)$ representa la interacción entre la distribución dipolar ii^* y la distribución dipolar jj^* . Esta interacción decrece como $1/r^3$ cuando crece la distancia entre las uniones

i y j y da lugar a la mayor parte de la energía de correlación entre uniones.

En cambio, la integral de intercambio ($ij|j^*i^*$) representa la interacción entre distribuciones ij^* y i^*j . Estas tienen amplitudes muy pequeñas si la superposición entre los orbitales i y j es pequeña. Si se usa la aproximación ZDO, como sucede en la formulación original de este método, esta integral resulta nula. Además, en el contexto de esta aproximación, las integrales ($ij|k^*l^*$) son todas nulas salvo las de la forma ($ij|i^*j^*$), con lo que el número de integrales se reduce de n^4 a n^2 . Así, el uso de la aproximación ZDO para uniones moleculares dadas por orbitales localizados, produce una gran disminución del número de integrales a calcular.

Para la corrección de tercer orden a la energía, dada por (III.59) también se encuentra que solamente los estados simple y doblemente excitados pueden interactuar con ϕ_0 . Los casos que se presentan son los siguientes:

a) ϕ_I y ϕ_J simplemente excitados. Dan lugar a los términos de polarización, polarización-delocalización y delocalización-delocalización.

b) ϕ_I es simplemente excitado y ϕ_J es doblemente excitado. Estos estados aportan la energía de polarización-correlación y la de delocalización-correlación de dos uniones.

c) ϕ_I y ϕ_J doblemente excitados. Estos términos tienen en cuenta la energía de excitación doble de dos y tres uniones.

III.5.2 Distintas formulaciones del método PCILO

En su formulación original /14-16,73/ el método PCILO se implementó usando la aproximación de Parriser-Parr /74/ que corresponde a la aproxi-

mación ZDO y la parametrización usada fue la correspondiente al método CNDO/2.

El método así formulado se aplicó al estudio de moléculas con sistemas π /15/ ya que la delocalización propia de estos sistemas permite poner a prueba la convergencia del método, la que resulta satisfactoria. También se aplicó con posterioridad al estudio de moléculas con sistemas saturados, se analizó la estabilidad del método respecto a la elección de los orbitales de unión y la influencia de la hibridización y de la polaridad de las uniones en las energías obtenidas en los distintos órdenes /16,73/. Además, se hicieron estudios conformacionales en moléculas grandes /75/ y se analizaron los estados excitados de algunos radicales libres /76/. Posteriormente, J. Langlet y J. P. Malrieu /77,78/ extendieron el método para obtener una adecuada representación de estados excitados usando un producto antisimetrizado de orbitales localizados.

No obstante todas las posibilidades de cálculo ofrecidas por este método, el mismo presenta como desventaja el uso de la aproximación CNDO/2, hecho que fuera destacado por sus mismos autores /16/. Como resultado de esa aproximación, se desprecian todas las integrales de intercambio, lo que trae como consecuencia que las variaciones de energía que se producen por deformaciones geométricas de la molécula no se puedan reproducir correctamente. Tampoco se puede aplicar este método en forma satisfactoria al estudio de observables cuyo cálculo involucre contribuciones de dichas integrales a la energía, por ejemplo, parámetros de RMN. Esta dificultad fue superada gracias a la introducción de las integrales de intercambio por medio del método INDO /79/. El método modificado se aplicó al estudio de longitudes de unión y ángulos optimizados como así también barreras de rotación y de inversión, obteniéndose en todos los casos una buena convergencia en los cálculos. La intro-

ducción del método INDO en el cálculo produce la aparición de términos adicionales en las correcciones de la energía de segundo y tercer orden, siendo el más importante aquél que tiene en cuenta la energía de dispersión para las uniones geminales (término de segundo orden), que corresponde al efecto de correlación de los pares solitarios, ausente en el método PCILO/CNDO. Además, los autores modifican el método de construcción de híbridos /80/ respecto de la formulación original del PCILO /14/ de acuerdo con un método debido a Rastelli /81/ y Del Re /82/, lo que permite dar una mejor descripción del estado fundamental de orden cero. Con esto se logra a su vez una mejor convergencia del método perturbativo.

Boča y Pelikán /83/ desarrollaron también un método PCILO modificado cuyas principales características son las siguientes:

- a) se pueden hacer cálculos tanto con el método CNDO/2 como con el método INDO.
- b) se usa una partición del hamiltoniano del tipo Moller-Plessett, en lugar de Epstein-Nesbet como en el método original /70/.
- c) los híbridos se obtienen con el método de Boča y colaboradores /84/ lo que permite obtener una mayor insensibilidad de los resultados frente a la elección de los híbridos que describen a los pares no ligantes.
- d) la serie perturbativa de la energía se corta en el segundo orden.
- e) se modifica el método para tratar las ecuaciones de Roothaan de manera de resolver matrices de 2×2 en cada paso.

Este método fue posteriormente extendido por sus mismos autores para poder tratar con él sistemas con átomos desde el H hasta el Br, incluyendo los metales de transición, en moléculas de capa cerrada o capa abierta (iones) /85/.

Más adelante, Boča /86/ reconsideró algunos aspectos de este método modificándolo de la siguiente manera:

- a) Como los centros correspondientes a metales de transición se describen mejor por medio de orbitales semi-localizados, el autor incluyó la posibilidad de considerar un orbital de este tipo para algunos centros. El mismo se construye por combinación de híbridos que pueden pertenecer a tres o más centros. Para el resto de la molécula los orbitales son localizados.
- b) Con esta modificación se pueden tratar en forma distinta los sistemas σ y π , ya que estos últimos presentan marcadas características de delocalización.
- c) El uso de estos orbitales permite hacer un desarrollo perturbativo hasta tercer orden usando un tiempo de cómputo razonable.

Por último, cabe destacar que el método PCILO también fue implementado en forma "ab-initio" y que con él se estudiaron algunos sistemas moleculares de tamaño reducido /87,88/.

IV.1 Cálculo del tensor de apantallamiento usando la teoría de perturbaciones

El primer estudio del tensor de apantallamiento en una molécula fue hecho por Ramsey /89-91/ quien aplicó la teoría de perturbaciones hasta segundo orden al estudio de moléculas poliatómicas que en ausencia de campo magnético externo no tienen spin electrónico o momento angular orbital electrónico resultante. Se considera que la molécula está formada por M núcleos y 2N electrones (sistema de capa cerrada) y se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer /92/, por lo que los núcleos se consideran como centros atractivos estacionarios. Adoptando además la medida de Coulomb para el potencial vector de un electrón ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$) /92/ se obtiene el siguiente hamiltoniano para el sistema mencionado

$$H = \sum_{k=1}^{2N} \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \vec{\nabla}_k + \frac{e}{2c} \vec{H} \times \vec{r}_k + \frac{e}{c} \frac{\vec{\mu}_N \times \vec{r}_{kN}}{r_{kN}} \right]^2 + V \quad (\text{IV.1})$$

donde m es la masa del electrón, H es el campo magnético externo aplicado, \vec{r}_k es la posición del electrón k-ésimo respecto de un origen arbitrario, \vec{r}_{kN} es la posición del electrón k-ésimo respecto del núcleo con momento magnético $\vec{\mu}_N$ y V es un potencial que incluye la interacción de los electrones entre sí, de los electrones con los núcleos y de los núcleos entre sí.

Desarrollando el cuadrado que aparece en (IV.1) se obtiene para H

$$H = H^0 + H^1 + H^2 \quad (\text{IV.2})$$

donde H^0 , H^1 y H^2 vienen dados por:

$$H^0 = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V \quad (\text{IV.3})$$

$$H^1 = - \frac{e \hbar}{2mc i} \left\{ \sum_k \vec{H} \cdot \vec{L}_k + \sum_k 2 \vec{\mu}_N \cdot \frac{\vec{L}_{kN}}{r_{kN}^3} \right\} \quad (\text{IV.4})$$

$$H^2 = -\frac{e^2}{8mc^2} \sum_k \left\{ \vec{H} \times \vec{r}_k + \frac{2\mu_N \vec{r}_k \times \vec{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \right\} \quad (IV.5)$$

En (IV.4), \vec{L}_k y \vec{L}_{kN} corresponden al vector momento angular del electrón k-ésimo medido desde el origen arbitrario y desde el núcleo N, respectivamente.

Teniendo en cuenta que H^1 produce solamente un desdoblamiento de los niveles de spin nuclear y no altera la estructura electrónica de la molécula, se considera que H^1 y H^2 son pequeñas perturbaciones frente a H^0 por lo que la energía total de la molécula se calcula aplicando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger hasta segundo orden. De las contribuciones a la energía obtenidas de esta manera se seleccionan los términos proporcionales a μ_N y a H y a partir de ellos se calcula el tensor de apantallamiento teniendo en cuenta la siguiente relación /93/

$$\sum_{\alpha, \beta} E_{N\alpha\beta}^{(1,1)} \mu_{N\beta} H_\alpha = \sum_{\alpha, \beta} H_\alpha \sigma_{N\alpha\beta} \mu_{N\beta} \quad (IV.6)$$

donde $\sigma_{N\alpha\beta}$ representa la componente $\alpha\beta$ del tensor de apantallamiento correspondiente al núcleo N.

De esta forma, considerando que ψ_j y E_j son las autofunciones y energías del nivel i-ésimo en ausencia de perturbación, se obtiene el tensor de apantallamiento como suma de dos contribuciones: una diamagnética $\sigma_{N\alpha\beta}^d$, proveniente de la corrección de primer orden de la energía, y otra paramagnética, $\sigma_{N\alpha\beta}^p$, proveniente de la corrección de segundo orden:

$$\sigma_{N\alpha\beta}^d = -\frac{e^2}{2mc^2} \langle \psi_0 | \sum_{k=1}^{2n} \frac{(\vec{r}_k \cdot \vec{r}_{kN}) \delta_{\alpha\beta} - r_{k\alpha} r_{kN\beta}}{r_{kN}^3} | \psi_0 \rangle \quad (IV.7)$$

$$\sigma_{N\alpha\beta}^p = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{(E_0 - E_n)} \left[\langle \psi_0 | \sum_{k=1}^{2N} L_{k\alpha} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \sum_{k=1}^{2N} \frac{L_{kN\beta}}{r_{kN}^3} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \sum_{k=1}^{2N} \frac{L_{kN\beta}}{r_{kN}^3} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \sum_{k=1}^{2N} L_{k\alpha} | \psi_0 \rangle \right] \quad (IV.8)$$

Para llevar a cabo el cálculo del tensor de apantallamiento a partir de las expresiones (IV.7) y (IV.8) es necesario tener en información acerca del estado fundamental del sistema ψ_0 , descrito por el hamiltoniano H^0 , dado por (IV.3), así como también de los estados excitados en ausencia de perturbación ψ_j . Además, tanto $\sigma_{N\alpha\beta}^d$ como $\sigma_{N\alpha\beta}^p$ dependen del origen de coordenadas elegido para el potencial vector del campo H, por lo que las expresiones correspondientes resultan dependientes de medida.

Un aspecto importante común a todos los métodos que se pueden derivar es que la suma sobre n que aparece en (IV.8) se extiende a todos los estados excitados del sistema no perturbado, incluyendo el continuo /93,94/. En general, no es posible tener información sobre éste ni sobre los estados discretos de alta energía /94/, por lo que los mismos se omiten en la sumatoria. Sin embargo, algunos autores /95,96/ señalan que la contribución de ellos puede ser tan importante como la de los estados de baja energía.

IV.1.1 Aproximación de la energía promedio

Un método simple para tratar las diferencias de energía que aparecen en (IV.8) consiste en aproximarlas por una energía ΔE que representa una excitación promedio /93,94/. Así, se obtiene:

$$\sigma_{N\alpha\beta}^p = - \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{\Delta E} \langle \psi_0 | \left(\sum_k L_{k\alpha} \right) \left(\sum_j \frac{L_{jN\beta}}{r_{jN\beta}^3} \right) | \psi_0 \rangle \quad (\text{IV.9})$$

El correspondiente término diamagnético viene dado por la ecuación (IV.7)

A pesar de su simplicidad, este método presenta las siguientes desventajas:

- 1) El término paramagnético resulta muy sensible a cualquier error en la elección de ψ_0 .
- 2) No siempre es posible encontrar un valor adecuado para ΔE .
- 3) Las ecuaciones para calcular el tensor de apantallamiento siguen siendo dependientes de medida.
- 4) En moléculas de tamaño moderado los términos diamagnético y paramagnético se hacen muy grandes y de signo opuesto /94/.

IV.1.2 Método de Barfield y Grant /100/

Este método se desarrolla a partir de las siguientes consideraciones:

- 1) Las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de apantallamiento se obtienen a partir de las ecuaciones (IV.7) y (IV.8).
- 2) La función de onda para el estado fundamental del sistema no perturbado (ψ_0) se calcula con el método INDO descrito en el capítulo II de esta tesis. De esta manera, ψ_0 viene dada por las expresiones (II.5) y (II.17).
- 3) Los estados excitados que se incluyen en la sumatoria sobre n que aparece en (IV.8) son todos los determinantes que se pueden construir promoviendo un electrón de un orbital molecular ocupado a uno desocupado, es decir que se

incluyen en el cálculo solamente las excitaciones simples. Así, la función de onda total para el sistema perturbado es de la forma dada por la expresión (III.6) en la que se incluyen solamente los términos dados por ϕ y la primer sumatoria.

4) El origen de coordenadas para el potencial vectorial se fija en el núcleo en estudio. Existen otros métodos para los que se hace esta aproximación /98-100/ aunque otra posibilidad consiste en tomar dicho origen en el centro de masa de la molécula /98,99/.

Teniendo en cuenta lo indicado en (IV.1), (IV.2) y (IV.4) se obtiene para la parte diamagnética

$$\sigma_{N\alpha\beta}^d = -\frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \phi_{\mu} | \frac{(\vec{r}_N \cdot \vec{r}_N) \delta_{\alpha\beta} - r_{N\alpha} r_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\nu} \rangle \quad (IV.10)$$

siendo
$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{k=1}^N C_{k\mu}^* C_{k\nu} \quad (IV.11)$$

que en la aproximación INDO representa la carga total asociada a los orbitales $\phi_{\mu} \phi_{\nu}$.

Para obtener la correspondiente contribución paramagnética se recurre además a las reglas de Slater-Condon /101,102/ para obtener a partir de (IV.8) una expresión que involucre elementos de matriz de un electrón. Así se obtiene /103/.

$$\sigma_{N\alpha\beta}^p = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_l \sum_m \text{oc desoc} \frac{1}{(E_l^m - E_0)} \left\{ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu\nu}^* C_{m\nu} C_{m\lambda}^* C_{l\sigma} \right. \\ \left. [\langle \phi_{\mu} | L_{N\alpha} | \phi_{\nu} \rangle \langle \phi_{\lambda} | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\sigma} \rangle + \langle \phi_{\mu} | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\nu} \rangle \langle \phi_{\lambda} | L_{N\alpha} | \phi_{\sigma} \rangle] \right\} \quad (IV.12)$$

En las expresiones dadas por (IV.11) y (IV.12) las sumatorias sobre orbitales atómicos se extienden a todos aquellos que integran la base del cálculo LCAO. Así, aparecen distintos tipos de integrales. Si N es el centro para el cual se hace el cálculo y O_N es cualquiera de los operadores que aparecen en (IV.11) y (IV.12), dichas integrales pueden tener alguna de las siguientes formas:

$$\langle \phi_N | O_N | \phi_N \rangle \quad (\text{IV.13})$$

$$\langle \phi_A | O_N | \phi_A \rangle \quad (\text{IV.14})$$

$$\langle \phi_A | O_N | \phi_N \rangle \quad (\text{IV.15})$$

$$\langle \phi_A | O_N | \phi_B \rangle \quad (\text{IV.16})$$

En (IV.13)-(IV.16) el subíndice del orbital ϕ indica el centro al cual pertenece el mismo. Así, (IV.13) representa a una integral monocéntrica, (IV.14) y (IV.15) a integrales bicéntricas simétricas y asimétricas, respectivamente, y (IV.16) representa a una integral tricéntrica.

En este punto es necesario agregar dos consideraciones adicionales a las ya enunciadas en 1)-4) para este método:

5) Se retienen solamente las integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas

6) En la expresión dada por (IV.11), si bien la base del método LCAO es una base de valencia, se incluyen también las contribuciones del tipo (IV.13) y (IV.14) correspondientes a las capas interiores, para las que se considera:

$$P_{\mu\nu} = 2 \delta_{\mu\nu} \quad (\text{IV.17})$$

IV.1.3 Invariancia de medida. Método de Barfield y Grant modificado

Una forma de superar los problemas originados por la dependencia de los resultados respecto del origen de coordenadas del potencial vectorial consiste en desarrollar los orbitales moleculares ϕ_i en una base de orbitales atómicos invariantes de medida γ_μ (GIAO)

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \gamma_{\mu} \quad (IV.18)$$

Estos orbitales dependen del campo magnético \vec{H} en la forma

$$\gamma_{\mu} = \exp\left[-\frac{i e}{\hbar c} \vec{A}_{\mu} \cdot \vec{r} \right] \phi_{\mu} \quad (IV.19)$$

siendo
$$\vec{A}_{\mu} = -\frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{R}_{\mu} \quad (IV.20)$$

donde \vec{R}_{μ} es el vector posición del átomo al que pertenece el orbital ϕ_{μ} , medido desde el origen de coordenadas que se elija para el cálculo. Además, los ϕ_{μ} son orbitales atómicos de Slater.

Cabe destacar que los GIAO fueron usados por primera vez por London /104/ y posteriormente aplicados en numerosos trabajos sobre tensores de apantallamiento y susceptibilidad diamagnética /105-117/.

Teniendo en cuenta las mismas consideraciones que en el método de Barfield y Grant y que ahora ψ_0 queda expresado en términos de \vec{H} , pueden aparecer nuevas contribuciones a las partes diamagnética y paramagnética del tensor.

Así, para la parte diamagnética se obtiene:

$$\begin{aligned} \sigma_{N\alpha\beta}^d = & \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left\{ \langle \phi_{\mu} | \frac{r_{\nu} \cdot r_N \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu\alpha} r_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\nu} \rangle + \right. \\ & \left. + \langle \phi_{\mu} | \frac{[(\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}) \times \vec{r}]_{\alpha} L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\nu} \rangle \right\} \quad (IV.21) \end{aligned}$$

En (IV.21) \vec{r}_ν indica que el vector se mide desde el centro al cual pertenece el átomo ν . Así, para las integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas, el origen del potencial vector aparece naturalmente fijado en el centro del orbital ϕ_ν , en virtud del uso de una base de orbitales GIAO. Para las demás integrales, no obstante, se sigue teniendo cierta indeterminación en el origen de coordenadas debido a la contribución dada por el último término de (IV.21).

Para la parte paramagnética, en cambio, se obtiene la misma expresión que en el método de Barfield y Grant original y nuevamente aparece una indeterminación en el origen de coordenadas del potencial vector que se manifiesta a través del operador \vec{L} . En el método original, dicho origen de coordenadas se fijaba arbitrariamente en el núcleo de interés. En este caso, a fin de guardar consistencia con lo obtenido para la parte diamagnética, se toma dicho origen en el núcleo al cual pertenece el orbital sobre el que actúa el operador \vec{L} . También puede hacerse esto para el segundo término de (IV.21). Con esta consideración se obtiene para la parte paramagnética:

$$\sigma_{N\alpha\beta}^p = - \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_l \sum_m^{oc} \frac{1}{(E_l^m - E_0)} \left\{ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{l\mu}^* C_{m\nu} C_{m\lambda}^* C_{l\sigma} \right. \\ \left. \left[\langle \phi_\mu | L_{\nu\alpha} | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\lambda | -\frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\sigma \rangle + \langle \phi_\mu | -\frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\lambda | L_{\sigma\alpha} | \phi_\sigma \rangle \right] \right\} \quad (IV.22)$$

Con respecto a las integrales que hay que calcular en (IV.21) y (IV.22), también en este método se retienen solamente las monocéntricas y bicéntricas simétricas.

IV.1.4 Extensión del método modificado de Barfield y Grant

En el contexto de esta tesis se extendió el método descrito ante-

riormente, incluyendo en el cálculo las integrales bicéntricas no simétricas y tricéntricas. Cabe destacar aquí que tanto en el método original de Barfield y Grant como en el modificado por medio de los GIAO /12/ las integrales monocéntricas fueron calculadas por medio de su expresión analítica y las integrales bicéntricas simétricas se calcularon por medio del método de Pitzer y colaboradores /118/. Este método consiste en desarrollar el operador de la integral en función de la coordenada del orbital sobre el que actúa, en un sistema de coordenadas centrado en el núcleo al cual pertenece este último y cuyo eje z está en la dirección que une ambos centros. Esto trae una gran complicación en el cálculo de las integrales ya que para cada una de ellas es necesario hacer una rotación de los ejes, construir un tensor con las integrales del operador entre orbitales de un mismo carácter en el sistema rotado y luego volver al sistema de ejes que se usa para describir a toda la molécula, rotando adecuadamente el tensor. Por otra parte, este método sirve sólo para calcular integrales bicéntricas simétricas.

Existen otros métodos para el cálculo de estas integrales. Ellis y colaboradores /114/, en un trabajo desarrollado para calcular tensores de apantallamiento en el carbono, calculan las integrales bicéntricas simétricas haciendo la aproximación de largo alcance propuesta por Mc Connell /119/ y Pople /109/. En un trabajo posterior, también para el carbono, Ellis y colaboradores /115/ incluyen las integrales bicéntricas no simétricas, que se resuelven utilizando las funciones C de Roothaan y colaboradores /120,121/.

Un método que resulta apropiado para el cálculo de todas las integrales dadas en (IV.13)-(IV.16) consiste en desarrollar cada orbital atómico de Slater en una base de N gaussianas /122/ y luego resolver las integrales entre estas funciones por el método de Kern y Karplus /123,124/. Este método fue usado por Dobosh y colaboradores /116/ para incluir todas las contribu-

ciones multicéntricas en el cálculo del tensor de apantallamiento protónico y fue elegido en el contexto de esta tesis a fin de evaluar las integrales faltantes en los métodos descritos anteriormente. El mismo presenta una ventaja importante, ya que las integrales con carácter tensorial se obtienen directamente en el sistema molecular. A continuación, se describe dicho método en forma sintética.

Los desarrollos en una base de N gaussianas para orbitales de Slater 1s, 2s y 2pz con exponentes de Slater $\xi=1$ vienen dados por /122/

$$\phi'_{1s}(1,r) = \sum_{k=1}^N d_{1s}^k g_{1s}(\alpha_{1k},r) \quad (IV.23)$$

$$\phi'_{2s}(1,r) = \sum_{k=1}^N d_{2s}^k g_{1s}(\alpha_{2k},r) \quad (IV.24)$$

$$\phi'_{2pz}(1,r) = \sum_{k=1}^N d_{2p}^k g_{2pz}(\alpha_{2k},r) \quad (IV.25)$$

En (IV.23)-(IV.25), los d^k y α_k son coeficientes determinados por los autores para cada N, con un método que se describe más adelante. Las funciones g_{1s} y g_{2pz} son orbitales de tipo gaussiano que tienen la siguiente expresión

$$g_{1s}(\alpha,r) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp[-\alpha r^2] \quad (IV.26)$$

$$g_{2pz}(\alpha,r) = (128 \alpha^5 / \pi^3)^{1/4} r \cos\theta \exp[-\alpha r^2] \quad (IV.27)$$

Los desarrollos de los orbitales 2px y 2py, ϕ'_{2px} y ϕ'_{2py} , se obtienen reemplazando $\cos\theta$ por $\sin\theta \cos\phi$ y $\sin\theta \sin\phi$, respectivamente en (IV.27).

A partir de (IV.23)-(IV.25) se obtienen los correspondientes desarrollos para orbitales de Slater con exponente ξ distinto de 1.0, teniendo en cuenta el teorema de factor de escala /125/.

$$\phi'_\mu(\xi, r) = \xi^{3/2} \phi'_\mu(1, \xi r) \quad (\text{IV.28})$$

Las funciones g_{1s} y g_{2pz} están normalizadas, de manera que se cumple

$$\int |g(\alpha, r)|^2 \cdot r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, dr = 1 \quad (\text{IV.29})$$

Es necesario destacar que se desarrollan los orbitales de Slater 2s en función de gaussianas tipo 1s debido a que las integrales que involucran a orbitales gaussianos tipo 2s no son sencillas de evaluar. Por otra parte, la utilización de los mismos coeficientes α_k para los orbitales 2s y 2p agiliza el cálculo del juego de coeficientes α_k y d^k /122/. Dichos coeficientes se eligen de manera de minimizar las integrales

$$\epsilon_{1s} = \int (\phi_{1s} - \phi'_{1s})^2 \, d\tau \quad (\text{IV.30})$$

$$\epsilon_{2s} + \epsilon_{2p} = \int (\phi_{2s} - \phi'_{2s})^2 \, d\tau + \int (\phi_{2p} - \phi'_{2p})^2 \, d\tau \quad (\text{IV.31})$$

imponiendo al mismo tiempo la condición de normalización

$$\int [\phi'(1, r)]^2 \, d\tau = 1 \quad (\text{IV.32})$$

En (IV.30) y (IV.31), ϕ_{2s} , ϕ_{2p} y ϕ_{1s} son los correspondientes orbitales de Slater. Por medio de esas ecuaciones se minimiza el error cuadrático que se obtiene al reemplazar un orbital de Slater ϕ por su desarrollo en gaussianas ϕ' . El método que se usa para llevar a cabo esta minimización está descrito en la referencia /126/.

Nótese que en el trabajo de Hehre y colaboradores /122/ sólo se consideran los orbitales correspondientes a una base atómica de la primera fila. Sin embargo, para llevar a cabo los estudios de interés en esta tesis, fue necesario contar con una base adecuada para describir átomos hasta la

segunda fila. Existen en la bibliografía otros cálculos de coeficientes para desarrollos del tipo (IV.23)-(IV.25), algunos de los cuales incluyen también orbitales 3s y 3p. El juego elegido en este caso para la segunda fila fue el correspondiente a O-ohata y colaboradores /125/. En este caso, los coeficientes α_{3s} y α_{3p} son distintos entre sí, pero se sigue usando un orbital gaussiano tipo 1s para describir al orbital de Slater 3s. O-ohata y colaboradores /125/ también calcularon los coeficientes correspondientes a orbitales hasta la primera fila pero en esta tesis se prefirieron los coeficientes de Hehre y colaboradores /122/ para ellos por la siguiente razón. Cuando se calcula la integral de un operador entre desarrollos gaussianos de orbitales de Slater se espera que al incrementar el número de gaussianas en la base el valor obtenido para la integral mejore. Dicho valor sólo se puede comparar con el calculado exactamente por medio de orbitales de Slater en el caso de las integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas. Para las demás integrales, el criterio elegido para decidir sobre la calidad del valor obtenido es que al incrementar el número de gaussianas en la base, la diferencia entre dos valores aproximados sucesivos tienda a cero. Se dice en ese caso que la integral converge. Así, al hacer un estudio sistemático de la convergencia de todas las integrales que aparecen en el cálculo del tensor de apantallamiento

$$\langle \phi_A | O_C | \phi_B \rangle \quad (IV.33)$$

con $\phi_A = 1s_A, 2s_A, 2px_A, 2py_A, 2pz_A$

$\phi_B = 1s_B, 2s_B, 2px_B, 2py_B, 2pz_B$

y O_C , un alguno de los siguientes operadores:

$$L_x, L_y, L_z$$

$$\begin{aligned}
&L_x/r^3, L_y/r^3, L_z/r^3 \\
&x/r^3, y/r^3, z/r^3 \\
&xy/r^3, xz/r^3, yz/r^3 \\
&\frac{x^2+y^2}{r^3}, \frac{y^2+z^2}{r^3}, \frac{x^2+z^2}{r^3}
\end{aligned}
\tag{IV.34}$$

todos centrados en C, se obtuvo una mejor convergencia con los coeficientes de Hehre y colaboradores /122/ que con los de Oohata y colaboradores /125/, por lo que se prefirió trabajar con los primeros para átomos hasta la primera fila. En este estudio se observó además que las integrales monocéntricas no convergen tan bien como las restantes, por lo que se prefirió retener su expresión analítica para hacer los cálculos correspondientes.

Además, Ditchfield y colaboradores /127/ calcularon distintas propiedades moleculares de primero y segundo orden y analizaron su convergencia en función del número de gaussianas. Obtuvieron buena convergencia para base de seis gaussianas, por lo que se decidió tomar ese número de funciones para los desarrollos.

Una vez elegida la base de gaussianas para desarrollar cada orbital de Slater es necesario saber calcular las integrales entre esas funciones que aparecen en virtud de esos desarrollos. Kern y Karplus /123,124/ desarrollaron un método para resolver integrales bielectrónicas de cuatro centros entre orbitales gaussianos 1s sin normalizar de la forma

$$\langle t_{12} \rangle_{G,1s} = \int \int \exp[-ar_{1A}^2 - br_{1B}^2] t_{12} \exp[-cr_{2C}^2 - dr_{2D}^2] d\tau_1 d\tau_2
\tag{IV.35}$$

En (IV.35), el subíndice G,1s indica que se calcula la integral entre orbitales gaussianos 1s; t_{12} es un operador bielectrónico y r_{1A} , r_{1B} , r_{2C}

y r_{2D} son los módulos de los vectores posición del electrón 1 respecto de los centros A y B y del electrón 2 respecto de los centros C y D, respectivamente.

La expresión para las integrales entre gaussianas tipo 2p se obtiene a partir de (IV.35) teniendo en cuenta que

$$x_{1A} \exp[-ar_{1A}^2] = \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial A_x} [\exp[-ar_{1A}^2]] \quad (\text{IV.36})$$

En (IV.36) el primer miembro representa a un orbital gaussiano tipo 2px sin normalizar y A_x es la coordenada x del centro A respecto del origen de coordenadas.

La expresión encontrada por Kern y Karplus para la integral dada por (IV.35) es la siguiente

$$K_g 2\pi^{5/2} (pq)^{g_1-1} (p+q)^{-g_1-1/2} (\overline{PQ})_x^{g_2} (\overline{PQ})_y^{g_3} (\overline{PQ})_z^{g_4} (\overline{PQ})^{g_5} \exp\left[-\frac{a-b}{a+b}(\overline{AB})^2 - \frac{c-d}{c+d}(\overline{CD})^2 - \delta_{\pm,+} \frac{p-q}{p+q}(\overline{PQ})^2\right] F_{g_6}^{\pm} \left[\frac{p-q}{p+q}(\overline{PQ})^2\right] \quad (\text{IV.37})$$

donde p , q , P_x , Q_x , $(\overline{PQ})_x$, (\overline{PQ}) y $(\overline{AB})^2$ están dados por

$$p = (a+b) \quad (\text{IV.38})$$

$$q = (c+d) \quad (\text{IV.39})$$

$$P_x = (aA_x + bB_x) / p \quad (\text{IV.40})$$

$$Q_x = (cC_x + dD_x) / q \quad (\text{IV.41})$$

$$(\overline{PQ})_x = P_x - Q_x \quad (\text{IV.42})$$

$$(\overline{PQ}) = [(P_x - Q_x)^2 + (P_y - Q_y)^2 + (P_z - Q_z)^2]^{1/2} \quad (\text{IV.43})$$

$$(\overline{AB})^2 = [(A_x - B_x)^2 + (A_y - B_y)^2 + (A_z - B_z)^2] \quad (\text{IV.44})$$

Además, K_g y g_i , $i=1, \dots, 6$ son constantes que los autores tabularon

para distintos operadores t_{12} . Por ejemplo, para algunos de los operadores que aparecen en (IV.34), dichas constantes toman los valores indicados en la tabla I.

Para los operadores que intervienen en la parte paramagnética se debe considerar que, en virtud de haber tomado origen de coordenadas del potencial vector en el centro al cual pertenece el orbital sobre el que actúa, las integrales del operador \vec{L} siempre resultan monocéntricas o bicéntricas asimétricas, de la forma

$$\begin{aligned} & \langle \phi_A | \vec{L}_A | \phi_A \rangle \\ & \langle \phi_A | \vec{L}_B | \phi_B \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV.45})$$

Para una base de orbitales de Slater en la que sólo intervienen orbitales tipo s y p, basta con conocer la siguiente expresión entre orbitales gaussianos

$$\langle 1s_A | 1s_B \rangle_G = \left[\frac{\pi}{a+b} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{a b}{(a+b)} (\overline{AB})^2 \right] \quad (\text{IV.46})$$

y tener en cuenta relaciones de la forma dada por (IV.36). Por ejemplo,

$$\langle 2py_A | L_{xB} | 2pz_B \rangle = \langle 2py_A | 2py_B \rangle = \frac{1}{4ab} \frac{\partial}{\partial A_x} \frac{\partial}{\partial B_x} \left[\langle 1s_A | 1s_B \rangle_G \right] \quad (\text{IV.47})$$

En cuanto a los operadores de la forma \vec{L}_N/r_N^3 , se calculan a partir de los operadores dados en la tabla I, de la forma en que se indica más adelante.

Las funciones $F_m^{\pm}(t)$ que aparecen en (IV.37) se definen de la siguiente manera

$$F_m^{\pm}(t) = \int_0^1 u^{2m} \exp [\pm t u^2] du \quad t \geq 0 \quad (\text{IV.48})$$

$$m = 0, 1, 2, \dots$$

Se utiliza la función F_m^+ o F_m^- según el operador t_{12} involucrado en el cálculo. La función δ (delta de Kronecker) que aparece en el argumen-

Tabla I : Valores de K_g y g_i , $i=1,\dots,6$ para los distintos operadores que intervienen en el cálculo de la parte diamagnética del tensor de apantallamiento.

t_{12}	término	K_g	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
x_{12}/r_{12}^3	1	2	1	1	0	0	0	1
y_{12}/r_{12}^3	1	2	1	0	1	0	0	1
z_{12}/r_{12}^3	1	2	1	0	0	1	0	1
x_{12}^2/r_{12}^3	1	1	0	0	0	0	0	1
	2	2	1	2	0	0	0	1
	3	-2	1	2	0	0	0	2
y_{12}^2/r_{12}^3	1	1	0	0	0	0	0	1
	2	2	1	0	2	0	0	1
	3	-2	1	0	2	0	0	2
z_{12}^2/r_{12}^3	1	1	0	0	0	0	0	1
	2	2	1	0	0	2	0	1
	3	-2	1	0	0	2	0	2
$x_{12} y_{12}/r_{12}^3$	1	2	1	1	1	0	0	1
	2	-2	1	1	1	0	0	2
$x_{12} z_{12}/r_{12}^3$	1	2	1	1	0	1	0	1
	2	-2	1	1	0	1	0	2
$y_{12} z_{12}/r_{12}^3$	1	2	1	0	1	1	0	1
	2	-2	1	0	1	1	0	2

to de la exponencial en (IV.37) también depende de t_{12} y puede tomar alguno de los valores

$$\delta_{+,+} = 1 \quad ; \quad \delta_{+,-} = 0 \quad (IV.49)$$

Sin embargo, para los casos analizados en este trabajo siempre se tiene $\delta = 0$.

Las integrales involucradas en el cálculo del tensor de apantallamiento son monoeléctricas y de hasta tres centros a lo sumo. Para obtener las correspondientes integrales gaussianas se deben tomar ciertos límites en la expresión (IV.37):

$$\begin{aligned} (\overline{CD}) &\rightarrow 0 \\ (\overline{PQ}) &\rightarrow (\overline{PC}) \\ (\overline{pq}) &\rightarrow p \\ (p+q) &\rightarrow 1 \\ K_g &\rightarrow K_g/\pi^{3/2} \end{aligned} \quad (IV.50)$$

Así, la integral tricéntrica monoeléctrica entre orbitales gaussianos 1s:

$$\langle t_C \rangle_{G,1s} = \int \exp[-ar_{1A}^2] t_C \exp[-br_{1B}^2] d\tau_1 \quad (IV.51)$$

se obtiene a partir de (IV.37) y (IV.50):

$$\begin{aligned} 2\pi K_g (a+b)^{g_1-1} (\overline{PC})_x^{g_2} (\overline{PC})_y^{g_3} (\overline{PC})_z^{g_4} (\overline{PC})^{g_5} \exp\left[-\frac{a-b}{(a+b)} (\overline{AB})^2\right] \\ F_{g_6}^- [(a+b) (\overline{PC})^2] \end{aligned} \quad (IV.52)$$

Las correspondientes expresiones para las integrales que involucran orbitales 2p se obtienen aplicando relaciones como las dadas por (IV.36) a la

expresión (IV.52). Esto puede hacerse ya que las variables de derivación no afectan a los límites dados por (IV.50) y viceversa.

Cabe aclarar en este punto, la forma en que se calculan las integrales del operador L_C/r_C^3 . Para ello se tiene en cuenta que una de las componentes del operador es L_{x_C}/r_C^3 y tiene la siguiente expresión

$$\frac{1}{r_{1C}^3} \left(y_{1C} \frac{\partial}{\partial z_{1C}} - z_{1C} \frac{\partial}{\partial y_{1C}} \right) = \frac{1}{r_{1C}^3} \left(y_{1C} \frac{\partial}{\partial z_{1B}} - z_{1C} \frac{\partial}{\partial y_{1B}} \right) \quad (IV.53)$$

$$\text{ya que } \bar{r}_{1C} = \bar{r}_{1B} + \overline{BC} \quad (IV.54)$$

$$\text{y } \frac{\partial}{\partial x_{1C}} = \frac{\partial}{\partial x_{1B}}$$

Teniendo en cuenta (IV.53) se obtiene

$$\langle 1s_A | \frac{1}{r_{1C}^3} \left(y_{1C} \frac{\partial}{\partial z_{1B}} - z_{1C} \frac{\partial}{\partial y_{1B}} \right) | 1s_B \rangle_G = \langle 1s_A | \frac{2ib}{r_{1C}^3} (y_{1C} z_{1B} - z_{1C} y_{1B}) | 1s_B \rangle \quad (IV.55)$$

Esta integral equivale a tomar los límites dados por (IV.50) en la integral

$$\langle 2ib \left(z_{1B} \frac{y_{12}}{r_{12}^3} - y_{1B} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} \right) \rangle_{G,1s} \quad (IV.56)$$

y es equivalente también a la siguiente expresión

$$i \frac{\partial}{\partial Bz} \langle \frac{y_{12}}{r_{12}^3} \rangle_{G,1s} - i \frac{\partial}{\partial By} \langle \frac{z_{12}}{r_{12}^3} \rangle_{G,1s} \quad (IV.57)$$

Considerando lo indicado en (IV.53)-(IV.57) se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \frac{L_{Cx}}{r_C^3} \rangle_{G,1s} &= i \frac{8\pi ab}{(a+b)} \left[(\overline{PC})_y (\overline{AB})_z - (\overline{PC})_z (\overline{AB})_y \right] \exp \left[-\frac{a b}{(a+b)} (\overline{AB})^2 \right] \\ &\cdot F_1 \left| (a+b) (\overline{PC})^2 \right| \quad (IV.58) \end{aligned}$$

con expresiones similares para L_{Cy}/r_C^3 y L_{Cz}/r_C^3 .

Para obtener las expresiones de las integrales que involucran orbitales gaussianos es necesario conocer la regla de derivación de las funciones $F_m^-(t)$.

$$\frac{dF_m^-(t)}{dt} = -F_{m+1}^-(t) \quad (IV.59)$$

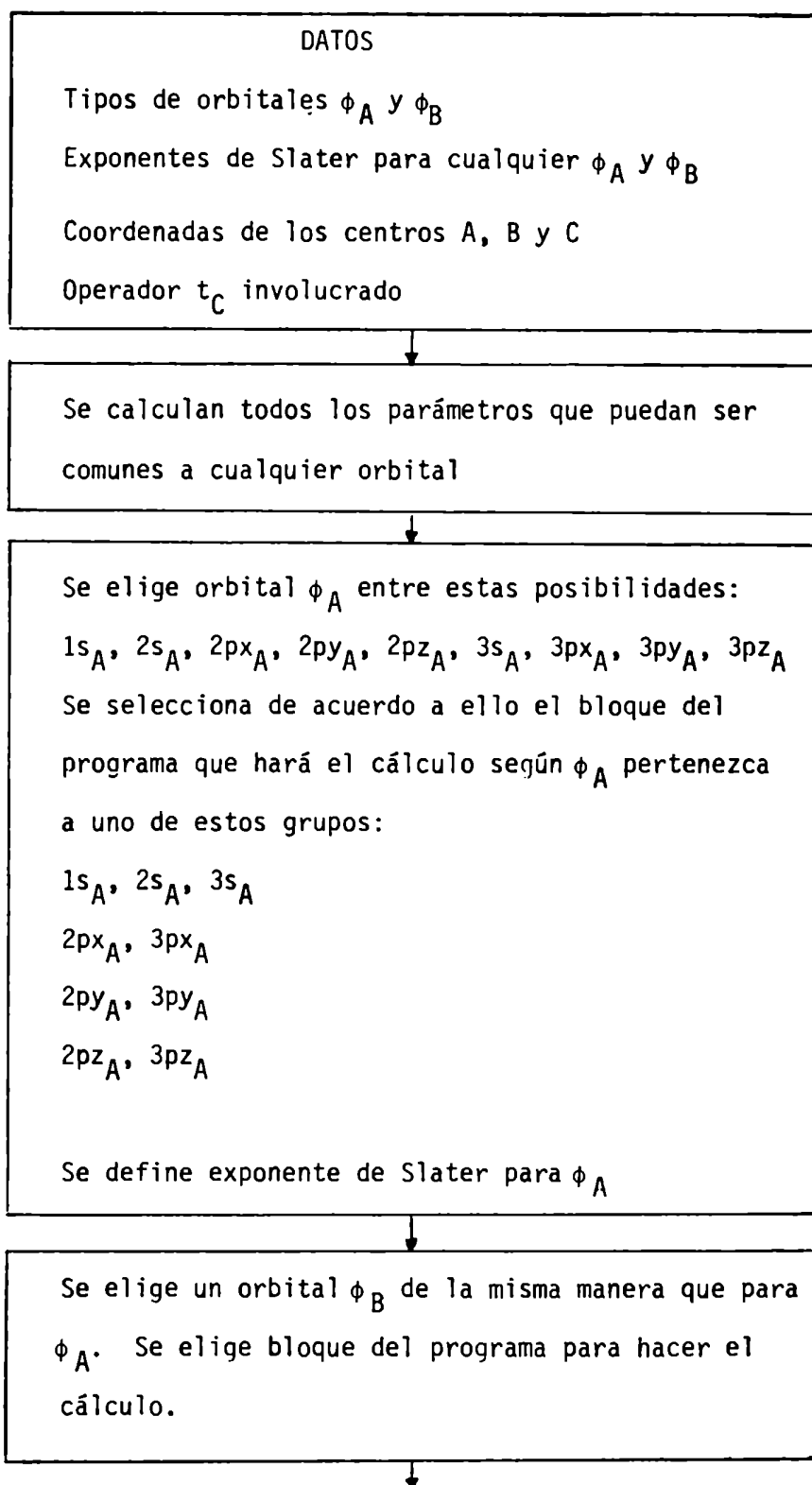
Además, resulta ventajoso contar con la siguiente fórmula de recurrencia:

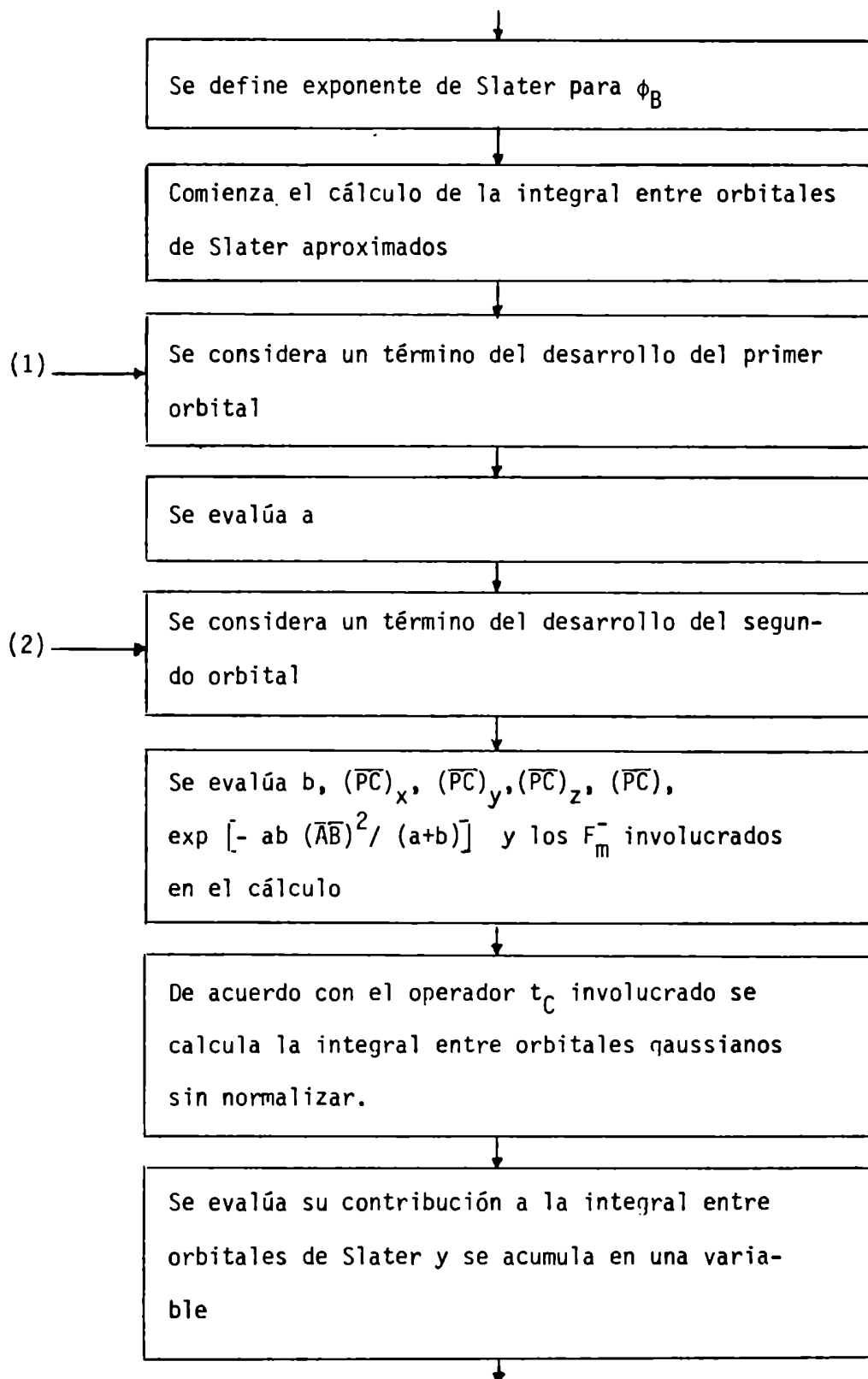
$$F_m^-(t) = \frac{1}{(2m+1)} \left[\exp(-t) + 2t F_{m+1}^-(t) \right] \quad (IV.60)$$

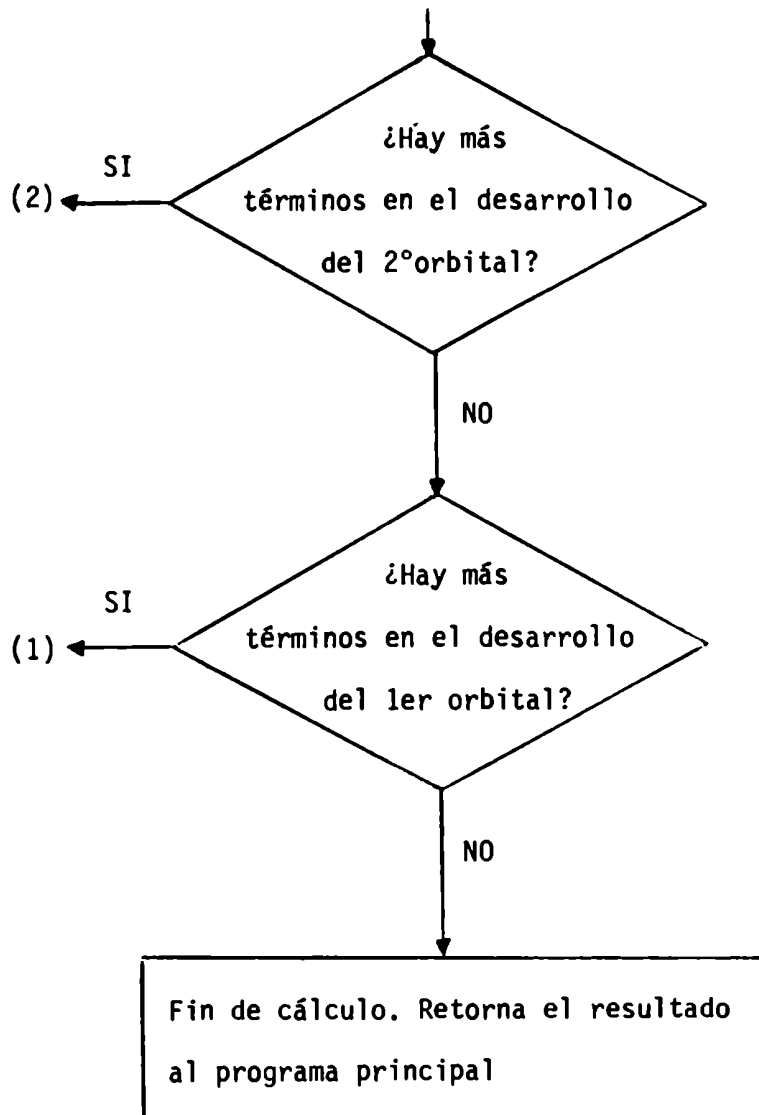
Teniendo en cuenta lo expuesto precedentemente, se pueden calcular todas las integrales de los operadores que aparecen en (IV.34) entre todos los pares de orbitales que se pueden construir con los dados en (IV.33). Considerando además, los desarrollos (IV.23)-(IV.25) y la relación (IV.28) se pueden calcular las expresiones analíticas entre orbitales de Slater. Debido a la gran cantidad de expresiones que se obtienen, se omite enumerarlas en esta tesis. No obstante se da el diagrama de flujo de la subrutina construida para calcularlas (ver hoja aparte)

Las contribuciones diamagnética y paramagnética a las componentes del tensor de apantallamiento se obtienen por medio de las expresiones (IV.21) y (IV.22). El correspondiente diagrama de flujo no se da en esta parte ya que el programa de cálculo del tensor cuenta con otras posibilidades de cálculo, además del método expuesto, por lo que resulta conveniente ver más adelante el diagrama de flujo correspondiente al programa completo.

Diagrama de flujo para el cálculo de integrales tricéntricas







IV.2 Cálculo del tensor de apantallamiento usando el método de Hartree-Fock acoplado

En los métodos descritos anteriormente, no se tiene en cuenta la perturbación para el cálculo de la función de onda del estado fundamental del sistema perturbado. Dicha función se calcula exclusivamente a partir de los posibles estados del sistema no perturbado.

Existen otros métodos en los cuáles la perturbación se introduce en la matriz de Fock y el estado fundamental del sistema perturbado se halla en forma autoconsistente. Dichos métodos se denominan como de "Hartree-Fock acoplado". A continuación se describen algunos métodos de cálculo del tensor de apantallamiento que resultan de la aplicación de ese criterio.

IV.2.1 Método de Stevens y colaboradores /98,129-132/

Este método se desarrolló para hacer cálculos ab-initio en moléculas diatómicas.

Se parte de considerar una función de onda total Ψ del sistema perturbado como producto antisimetrizado de spin-orbitales χ_i , ambos dependientes de \vec{H} y de $\vec{\mu}_N$ /106/:

$$\Psi(\vec{H}, \vec{\mu}_N) = \left| \begin{array}{cc} \chi_1(\vec{H}, \vec{\mu}_N) & \overline{\chi_1(\vec{H}, \vec{\mu}_N)} \\ \dots & \dots \\ \chi_N(\vec{H}, \vec{\mu}_N) & \overline{\chi_N(\vec{H}, \vec{\mu}_N)} \end{array} \right| \quad (\text{IV.61})$$

siendo

$$\chi_i = \phi_i(\vec{H}, \vec{\mu}_N) \alpha \quad (\text{IV.62})$$

$$\overline{\chi}_i = \phi_i(\vec{H}, \vec{\mu}_N) \beta$$

El operador de Fock F , los orbitales moleculares ϕ_i y las energías orbitales ϵ_i se desarrollan en función del campo magnético y del momento magnético nuclear /94/:

$$F = F^{(0)} + F^{(1)} + F^{(2)}$$

$$\phi_i = \phi_i^{(0)} + \phi_i^{(1)} + \phi_i^{(2)} \quad (\text{IV.63})$$

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

Luego, teniendo en cuenta la ecuación de Hartree-Fock

$$F \phi = \epsilon \phi \quad (\text{IV.64})$$

y los desarrollos dados por (IV.63) se obtienen ecuaciones de orden cero, uno, etc. La ecuación de orden cero resulta:

$$F^{(0)} \phi_i^{(0)} = \epsilon_i^{(0)} \phi_i^{(0)} \quad (\text{IV.65})$$

que es formalmente igual a la dada por (IV.64). La ecuación de primer orden está dada por

$$(F^{(1)} - \epsilon_i^{(1)}) \phi_i^{(0)} - (F^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}) \phi_i^{(1)} \quad (\text{IV.66})$$

La corrección a primer orden $\phi_i^{(1)}$ se desarrolla ahora en función de los orbitales moleculares no perturbados:

$$\phi_i^{(1)} = \sum_k C_{ki}^{(1)} \phi_k^{(0)} \quad (\text{IV.67})$$

y teniendo en cuenta las ecuaciones (IV.66) y (IV.67) se obtienen las siguientes ecuaciones para los $C_{ki}^{(1)}$:

$$(\epsilon_k^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}) C_{ki}^{(1)} + \langle \phi_k^{(0)} | \hat{L} | \phi_i^{(0)} \rangle + \sum_j \sum_l^{\text{oc desoc}} [\langle li | kj \rangle - \langle ji | kl \rangle] C_{lj}^{(1)} = 0 \quad (\text{IV.68})$$

$$\text{donde } \langle li | kj \rangle = \int \int \phi_l^*(1) \phi_i^*(2) \frac{-1}{r_{12}} \phi_k(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{IV.69})$$

Las expresiones para calcular el tensor de apantallamiento vienen

dadas por

$$\sigma_{N\alpha\beta}^d = -\frac{e^2}{2mc^2} \sum_j^{oc} \langle \phi_j^{(0)} | \frac{(\vec{r} \cdot \vec{r}_N) \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_j^{(0)} \rangle \quad (IV.70)$$

$$\sigma_{N\alpha\beta}^p = -\frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_j^{oc} \sum_k^{desoc} (C_{kj}^{(1)})_\alpha \langle \phi_k^{(0)} | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_j^{(0)} \rangle \quad (IV.71)$$

Nótese que si bien la expresión (IV.70) es análoga a la obtenida en el método de Barfield y Grant, la (IV.71) es distinta.

Sin embargo, si se desacoplan las ecuaciones dadas por (IV.68) /132-134/ de tal manera de conservar solamente los términos con $j=i$ y $l=k$, se obtiene para $(C_{ki}^{(1)})_\alpha$

$$(C_{ki}^{(1)})_\alpha = -\frac{\langle \phi_k^{(0)} | L_\alpha | \phi_i^{(0)} \rangle}{\epsilon_k^{(0)} - \epsilon_i^{(0)} + K_{ik} - J_{ik}} \quad (IV.72)$$

con lo que $\sigma_{N\alpha\beta}^p$ toma la siguiente expresión

$$\sigma_{N\alpha\beta}^p = -\frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_j^{oc} \sum_k^{desoc} \frac{\langle \phi_j^{(0)} | L_\alpha | \phi_k^{(0)} \rangle \langle \phi_k^{(0)} | L_{N\beta}/r_N^3 | \phi_j^{(0)} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_j + K_{jk} - J_{jk}} \quad (IV.73)$$

La expresión dada por (IV.73) resulta ahora análoga a la dada por el método de Barfield y Grant para la contribución paramagnética. Así, el efecto de aplicar la teoría de perturbaciones para el cálculo del tensor, es equivalente al de desacoplar las ecuaciones de Roothaan-Hartree-Fock dadas por (IV.68).

IV.2.2 Método de Ditchfield y colaboradores /127,135,136/

Ditchfield, Miller y Pople desarrollaron un método equivalente al

anterior en el que resuelven las ecuaciones de Roothaan-Hartree-Fock acopladas para valores finitos del campo magnético y evalúan numéricamente la matriz densidad hasta primer orden. La corrección de primer orden a los orbitales moleculares $\phi_i^{(1)}$ se desarrolla directamente en función de los orbitales atómicos:

$$\phi_i^{(1)} = \sum_{\mu} C_{i\mu}^{(1)} \phi_{\mu} \quad (IV.74)$$

Con este método se obtienen las siguientes expresiones para $\sigma_{N\alpha\beta}$

$$\sigma_{N\alpha\beta}^d = -\frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^{(0)} \langle \phi_{\mu} | \frac{\vec{r}_{\mu} \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{\mu\alpha} r_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\nu} \rangle \quad (IV.75)$$

$$\sigma_{N\alpha\beta}^p = -\frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (P_{\mu\nu}^{(1)})_{\alpha} \langle \phi_{\mu} | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_{\nu} \rangle \quad (IV.76)$$

siendo
$$P_{\mu\nu}^{(0)} = 2 \sum_j C_{\mu j}^{(0)} \cdot C_{\nu j}^{(0)} \quad (IV.77)$$

$$P_{\mu\nu}^{(1)} = 2 \sum_j (C_{\mu j}^{(0)} C_{\nu j}^{(1)} - C_{\mu j}^{(1)} C_{\nu j}^{(0)}) \quad (IV.78)$$

IV.2.3 Invariancia de medida

Al igual que las expresiones obtenidas por Barfield y Grant, las dadas por Stevens y colaboradores /98,129-132/ y por Ditchfield y colaboradores /127,135,136/ resultan dependientes del origen del potencial vector del campo \vec{H} . Sin embargo, los métodos en los que se usa la teoría de Hartree-Fock acoplado pueden dar resultados independientes de medida si se usan en el cálculo las soluciones exactas de las ecuaciones de Hartree-Fock /137/. Pero al considerar una base finita de orbitales atómicos para representar a los orbitales moleculares, las soluciones que se obtienen son sólo aproximaciones a las de Hartree-Fock.

Arrighini y colaboradores /137/ estudiaron la influencia que tiene la extensión de la base atómica en cálculos ab-initio del tensor de susceptibilidad diamagnética basados en la teoría de Stevens y colaboradores /98, 129-132/. Para la parte diamagnética obtuvieron que los resultados no cambian en forma notable respecto de los que se obtienen con una base mínima. En cambio, para la parte paramagnética se observan variaciones notables. Esto se debe a que la representación dada por la base mínima para la función de onda del estado fundamental del sistema no perturbado es buena y en cambio es insuficiente para representar el efecto de la perturbación. Debido a que ésta se manifiesta en el cálculo como una modificación a primer orden en los orbitales moleculares no perturbados, la que a su vez se obtiene a partir de esos mismos orbitales, el error que se produce debido al truncamiento de la base atómica influye más en este último caso. En el trabajo de Arrighini y colaboradores /137/ se demuestra que al incrementar el número de orbitales en la base mejoran los resultados obtenidos y se señala la importancia que tiene la elección del origen de coordenadas del potencial vector, ya que una extensión de la base aporta mejores resultados, comparados con los experimentales, según cuál haya sido dicha elección.

En los trabajos que se desarrollan en este grupo de investigación no es posible extender sensiblemente la base, ya que ello involucra tiempos de cómputo prohibitivos para moléculas de cierto tamaño. Por este motivo, se decidió emplear los GIAO, a fin de superar los problemas originados por la dependencia de medida. Sin embargo, dichos problemas sólo pueden superarse en parte en el caso de los métodos perturbativos, ya que sólo pueden obtenerse resultados independientes de medida si se usa la aproximación de Hartree-Fock acoplado. Más adelante, se describirá un método con el que se cuenta en el grupo de investigación, que emplea dicha aproximación y que

también fuera extendido por la informante en el contexto de esta tesis.

IV.2.4 Método de Ellis y colaboradores /114,116/

Este método se basa en la teoría de perturbaciones finitas /127,135, 136/ y emplea una base de orbitales atómicos invariantes de medida. El mismo se describe brevemente a continuación. Una descripción más extensa puede encontrarse en la referencia /103/.

Se parte del hamiltoniano para el sistema perturbado, dado por (IV.1). A partir de un desarrollo de la energía en términos de $\vec{\mu}_N$ y \vec{H} se obtiene

$$\sigma_{N\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial H_\alpha \partial \mu_{N\beta}} \right|_{\vec{\mu}_N = \vec{H} = 0} \quad (IV.79)$$

Se tiene en cuenta que la expresión de la energía en un cálculo de Hartree-Fock viene dada por

$$E(\vec{\mu}_N, \vec{H}) = \sum_{i=1}^N (2 \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | g | \phi_i \rangle) \quad (IV.80)$$

donde

$$h = -\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla_k + \frac{e}{c} \vec{A}_k \right)^2 - \sum_N \frac{e^2 Z_N}{r_{kN}} \quad (IV.81)$$

$$g = \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) \quad (IV.82)$$

y los ϕ_i son orbitales moleculares del sistema perturbado, que en este método se expresan en términos de los orbitales atómicos invariantes de medida en la forma dada por (IV.18).

Con las consideraciones indicadas y por medio de (IV.79) se obtiene

$$\sigma_{N\alpha\beta} = \sum_A \sigma_{N\alpha\beta}^{AA} + \sum_{A \neq B} \sum \sigma_{N\alpha\beta}^{AB} \quad (IV.83)$$

donde la primer sumatoria incluye todas las contribuciones tales que los orbitales ϕ_μ y ϕ_ν pertenecen al mismo átomo A y la segunda sumatoria corresponde al caso en que dichos orbitales pertenecen a átomos distintos A y B. Además, cada una de esas contribuciones tiene partes diamagnética y paramagnética. Su expresión viene dada por

$$\sigma_{N\alpha\beta}^{dAA} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} P_{\mu\nu}^0 \langle \phi_\mu | \frac{\vec{r}_\nu \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu\alpha} r_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle \quad (IV.84)$$

$$\sigma_N^{pAA} = -\frac{e\hbar}{mc} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} P_{\mu\nu\alpha}^1 \langle \phi_\mu | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle \quad (IV.85)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{N\alpha\beta}^{dAB} &= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^0 \langle \phi_\mu | \frac{\vec{r}_\nu \cdot \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu\alpha} r_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle + \\ &+ \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^0 (\vec{R}_\mu \times \vec{R}_\nu)_\alpha \langle \phi_\mu | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle + \\ &+ \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^0 \langle (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_\mu)_\alpha \phi_\mu | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle \end{aligned} \quad (IV.86)$$

$$\sigma_{N\alpha\beta}^{pAB} = -\frac{e\hbar}{mc} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^1 (H_\alpha) \langle \phi_\mu | \frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle \quad (IV.87)$$

Con respecto al cálculo de la función de onda cabe puntualizar algunos aspectos del mismo:

1) Para dicho cálculo se usa el método INDO. La base de orbitales en la que se expresan la matriz de Fock y la de recubrimiento es la de los GIAO. Así, como el hamiltoniano h contiene la influencia del campo magnético \vec{H} , los autores hacen una revisión de las aproximaciones del método INDO. De todas ellas la única que sufre modificación es la correspondiente a $H_{\mu\nu}$. La expresión modificada de $H_{\mu\nu}$ en función de los parámetros β se introduce en el proceso de

cálculo /115,116/.

2) Se usa una base mínima de valencia y se supone para las capas internas

$$P_{\mu\nu} = 2 \delta_{\mu\nu}.$$

3) Los coeficientes $C_{i\mu}^0$, a partir de los cuáles se obtiene $P_{\mu\nu}^0$ se hallan resolviendo las ecuaciones de Roothaan-Hall correspondientes a los orbitales moleculares del sistema no perturbado.

4) Los $P_{\mu\nu}^1$ que aparecen en (IV.85) y (IV.87) se encuentran aplicando el método de las perturbaciones finitas /127,135,136/: se elige un valor pequeño de H_α , se construye con él la matriz de Fock y se resuelven las ecuaciones de Roothaan-Hall, hallando la modificación de primer orden de los coeficientes $C_{i\mu}$. Luego, se evalúa $P_{\mu\nu\alpha}^1$ numéricamente:

$$\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial H_\alpha} = i P_{\mu\nu\alpha}^1 = i \frac{P_{\mu\nu}^1}{H_\alpha} \quad (\text{IV.88})$$

donde se tiene en cuenta la siguiente expresión para $P_{\mu\nu}$:

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^0 + i P_{\mu\nu}^1 \quad (\text{IV.89})$$

5) En cuanto a las integrales de operadores que aparecen en (IV.84)-(IV.87), los autores incluyen todas las contribuciones, las que se calculan usando desarrollos con una base de seis gaussianas /122/ y el método de Kern y Karplus /123,124/ para evaluar las integrales entre dichas funciones.

IV.2.5 Comparación entre el método de Ellis y colaboradores/116/ y el de Barfield y Grant modificado y extendido.

La comparación entre el método original de Barfield y Grant / 97/ y el de Ellis y colaboradores /114-116/ ya ha sido objeto de estudio /103/.

Es interesante hacer aquí una comparación entre el método modificado y extendido de Barfield y Grant y el de Ellis y colaboradores /114-116/.

- 1) En ambos métodos se calcula la función de onda por el método INDO, aunque en el caso de Ellis y colaboradores /114-116/ la perturbación entra en el cálculo autoconsistente.
- 2) En ambos métodos se usa una base mínima de valencia para el cálculo y se considera para las capas interiores $P_{\mu\nu} = 2\delta_{\mu\nu}$.
- 3) El método de cálculo de las integrales para los operadores involucrados en el cálculo del tensor es el mismo. Sólo difieren en la manera de incluir las integrales monocéntricas, ya que en el método de Barfield y Grant modificado y extendido éstas se evalúan por su expresión analítica.
- 4) Las expresiones para el cálculo del tensor son similares, a pesar de que en el método de Barfield y Grant modificado y extendido es necesario salvar alguna indeterminación para el origen de coordenadas del potencial vectorial, fijándolo arbitrariamente en el núcleo del segundo orbital para las integrales del operador \vec{L} en el término paramagnético.

Si se compara el término diamagnético dado por (IV.21) con el dado por (IV.84) y (IV.86) se encuentra que ambas expresiones coinciden totalmente. En efecto, esta equivalencia se obtiene teniendo en cuenta la relación

$$\left[\vec{H} \times (\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu) \right] \cdot \vec{r} = \vec{H} \cdot (\vec{R}_\mu \times \vec{R}_\nu) + \vec{H} \cdot (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_\mu) \quad (\text{IV.90})$$

En cuanto al término paramagnético, dado por (IV.22) para el método de Barfield y Grant modificado y extendido, y por (IV.85) y (IV.87) por el de Ellis y colaboradores, si bien sus expresiones no coinciden se puede establecer alguna analogía entre $P_{\mu\nu}^1(H_\alpha)$ y la expresión

$$\frac{-ef\hbar}{2mc} \sum_{\Sigma} \frac{oc}{1} \sum_{\Sigma} \frac{desoc}{m} \frac{C_{1\mu}^*}{(E_1^m - E_0)} \frac{C_{m\nu}}{\lambda \sigma} \sum_{\lambda \sigma} C_{m\lambda}^* C_{1\sigma} \langle \phi_{\lambda} | L_{\alpha} | \phi_{\sigma} \rangle \quad (IV.91)$$

de la misma forma que en el método de Stevens y colaboradores /98,128-132/ al desacoplar las ecuaciones de Roothaan-Hartree-Fock se obtiene una expresión para $(C_{ki}^1)_{\alpha}$ directamente relacionada con la integral del operador L_{α} . Si bien en este caso, la expresión dada por (IV.91) resulta sólo una analogía, parece natural pensar que el efecto de desacoplar las ecuaciones en el método de Ellis y colaboradores resulte en una expresión como la dada por (IV.22), en forma similar a lo que sucede en el método de Stevens antes mencionado.

5) Hecha esta comparación, se comprende la necesidad de incluir las integrales bicéntricas no simétricas y tricéntricas en el método de Barfield y Grant modificado /12 / a fin de poder comparar resultados entre ambos métodos. Esta posibilidad es muy importante, ya que se sabe que el método de Ellis y colaboradores reproduce resultados "ab-initio" obtenidos con el método de Hartree-Fock acoplado /105/.

IV.2.6 Cálculo del tensor de apantallamiento por medio de la teoría de perturbaciones, incluyendo excitaciones dobles.

En la sección IV.1 de esta tesis se describieron métodos de cálculo del tensor de apantallamiento que se derivan de la aplicación de la teoría de perturbaciones, suponiendo que la función de onda del sistema perturbado se construye a partir de estados simplemente excitados. Ya se explicó en el capítulo III que la descripción de la correlación electrónica mejora cuando dicha función de onda incluye términos doble, triplemente excitados, etc. y que es habitual cortar ese desarrollo en los términos doblemente excitados.

Como primer paso para mejorar los métodos de cálculo existentes en el grupo de investigación, se incluyeron excitaciones dobles en la descripción del tensor de apantallamiento. En virtud de un trabajo de Nakatsuji /138/ se demuestra que esta extensión equivale a un cálculo de Hartree-Fock acoplado, ya que la energía de segundo orden de la teoría de Hartree-Fock acoplado puede escribirse en forma exacta como suma sobre estados, cuando se incluyen excitaciones dobles en la descripción de los estados excitados.

Haciendo esta consideración, la parte diamagnética del tensor sigue estando dada por la expresión (IV.21) ya que esta contribución proviene de la energía de primer orden, que no depende de los estados excitados. En cambio, la parte paramagnética viene dada por /12 /

$$\sigma_{N\alpha\beta}^d = \frac{e^2 h^2}{m^2 c^2} \sum_{\substack{mi \\ nj}} (E_0 - \bar{A} + \bar{B})_{mi}^{-1} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{i\mu} C_{m\nu} C_{n\lambda} C_{j\sigma} \\ | \langle \phi_\mu | L_{\nu\alpha} | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\lambda | -\frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\sigma \rangle + \langle \phi_\mu | -\frac{L_{N\beta}}{r_N^3} | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\lambda | L_{\sigma\alpha} | \phi_\sigma \rangle | \quad (IV.92)$$

donde el efecto de tener en cuenta las dobles excitaciones se traduce en una doble sumatoria sobre orbitales moleculares ocupados (m y n) y vacantes (i y j). Además, la diferencia de energía que aparece en el denominador de (IV.22) se reemplaza ahora por:

$$(\bar{A} - \bar{B} - E_0)_{mi}^{-1} = - \left[(\epsilon_m - \epsilon_i) \delta_{mn} \delta_{ij} - \langle mj | ni \rangle + \langle mn | ji \rangle \right] \quad (IV.93)$$

siendo ϵ_i las energías orbitales y los dos últimos términos de (IV.93), las integrales de Coulomb e intercambio, respectivamente.

Así, construyendo la matriz cuyos elementos están dados por (IV.93) e invirtiéndola se puede hacer un cálculo de Hartree-Fock acoplado con una expresión similar a la dada por (IV.22), de suma sobre los estados.

También en el contexto de esta tesis se incluyeron las integrales tricéntricas en el cálculo del tensor de apantallamiento por este método.

IV.3 Aplicación del método de proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP) al análisis del tensor de apantallamiento. Contribuciones de fragmentos moleculares.

El método de las proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP) se desarrolló en primer lugar para el estudio de constantes de acoplamiento /1 / y posteriormente se implementó para el cálculo del tensor de apantallamiento /12 /. Las ventajas de este método son las siguientes:

- 1) Se hace un cálculo de Hartree-Fock acoplado.
- 2) Por medio del método de localización de Engelmann /1 / es posible separar la contribución de fragmentos moleculares al tensor de apantallamiento, lo que resulta particularmente ventajoso cuando se quiere estudiar la influencia de los distintos mecanismos de transmisión sobre dicho tensor.

Se resume aquí brevemente el método de cálculo. Para mayor información acerca del cálculo de propiedades perturbativas usando el propagador de polarización siguiendo el formalismo de la segunda cuantificación, véanse las referencias /3,139,140/

Nuevamente, la expresión del término diamagnético del tensor no se modifica, por provenir de la energía de primer orden que no depende de los estados excitados. En cambio, la expresión de la energía de segundo orden en este formalismo está dada por

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \tilde{V}_i P_i V_i \quad (\text{IV.94})$$

donde V_i es una matriz columna que contiene los elementos de matriz del operador que caracteriza a la perturbación, entre orbitales espaciales; P_i es alguno de los siguientes propagadores

$$\begin{aligned}
 P(1,+)&= (\overset{1}{A} + \overset{1}{B})^{-1} \\
 P(1,-)&= (\overset{1}{A} - \overset{1}{B})^{-1} \\
 P(3,+)&= (\overset{3}{A} + \overset{3}{B})^{-1} \\
 P(3,-)&= (\overset{3}{A} - \overset{3}{B})^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{IV.95}$$

siendo

$${}^{2s+1}A_{mi,nj} = (\epsilon_m - \epsilon_i) \delta_{mn} \delta_{ij} - \langle mi|nj\rangle + 2(s-1) \langle mj|in\rangle
 \tag{IV.96}$$

$${}^{2s+1}B_{mi,nj} = \langle mn|ji\rangle + 2(s-1) \langle mn|ij\rangle
 \tag{IV.97}$$

En (IV.94) la sumatoria incluye ocho términos porque se consideran los promedios en los índices de spin para V_i .

En el caso del tensor de apantallamiento se cumple que

$$- (\tilde{A} - \tilde{B} - E_0 \tilde{I})^{-1} = \overset{1}{A} + \overset{1}{B}
 \tag{IV.98}$$

y se identifica a \tilde{V}_i y V_i de la siguiente manera

$$\tilde{V}_i \rightarrow \langle \phi_i | h_1 | \phi_m \rangle
 \tag{IV.99}$$

$$V_i \rightarrow \langle \phi_n | h'_1 | \phi_j \rangle$$

$$\text{con } h_1 = - \frac{i e \hbar}{2 m c} \sum_{j=1}^{2N} L_{j\alpha}
 \tag{IV.100}$$

$$h'_1 = - \frac{i e \hbar}{m c} \sum_{j=1}^{2N} \frac{L_{jN\alpha}}{r_{jN}}
 \tag{IV.101}$$

Hasta aquí, la expresión que se obtiene para el término paramagnético es la dada por la ecuación (IV.92). La novedad que introduce este método es que los orbitales moleculares que aparecen en (IV.99) se localizan primero por el método de Engelmann /1 / y se discrimina la contribución de un fragmento molecular proyectando el propagador y los operadores involucrados en el cálculo sobre la base local. De esta forma se obtiene para el tensor de apantallamiento /12 /

$$\sigma_{L\alpha\beta}^d = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j^{oc} \langle \phi_j | \frac{R(\vec{r}, \vec{r}_N \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_{NB})}{r_N^3} R | \phi_j \rangle \quad (IV.102)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L\alpha\beta}^p &= \sum_{\substack{mi \\ nj}} \{ \langle \phi_i | h_1 | \phi_m \rangle [R(1^A + 1^B)R]_{mi} \langle \phi_m | h_1' | \phi_j \rangle + \\ &+ \langle \phi_n | h_1 | \phi_j \rangle [R(1^A + 1^B)R]_{nj} \langle \phi_i | h_1' | \phi_m \rangle \} \quad (IV.103) \end{aligned}$$

donde el subíndice L indica componente local y R es el proyector, que se construye como producto tensorial de los proyectores que seleccionan los orbitales ocupados y vacantes.

La parte local del tensor se obtiene como

$$\sigma_{L\alpha\beta} = \sigma_{L\alpha\beta}^d + \sigma_{L\alpha\beta}^p \quad (IV.104)$$

y la parte no local como

$$\sigma_{(NL)\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{L\alpha\beta} \quad (IV.105)$$

Cabe destacar aquí que los orbitales moleculares que aparecen en (IV.102) y (IV.103) se expresan en una base de orbitales atómicos. Así, en los elementos dados por la expresión (IV.99) aparecen nuevamente integrales de la forma (IV.13)-(IV.16). En la formulación original del método se usa

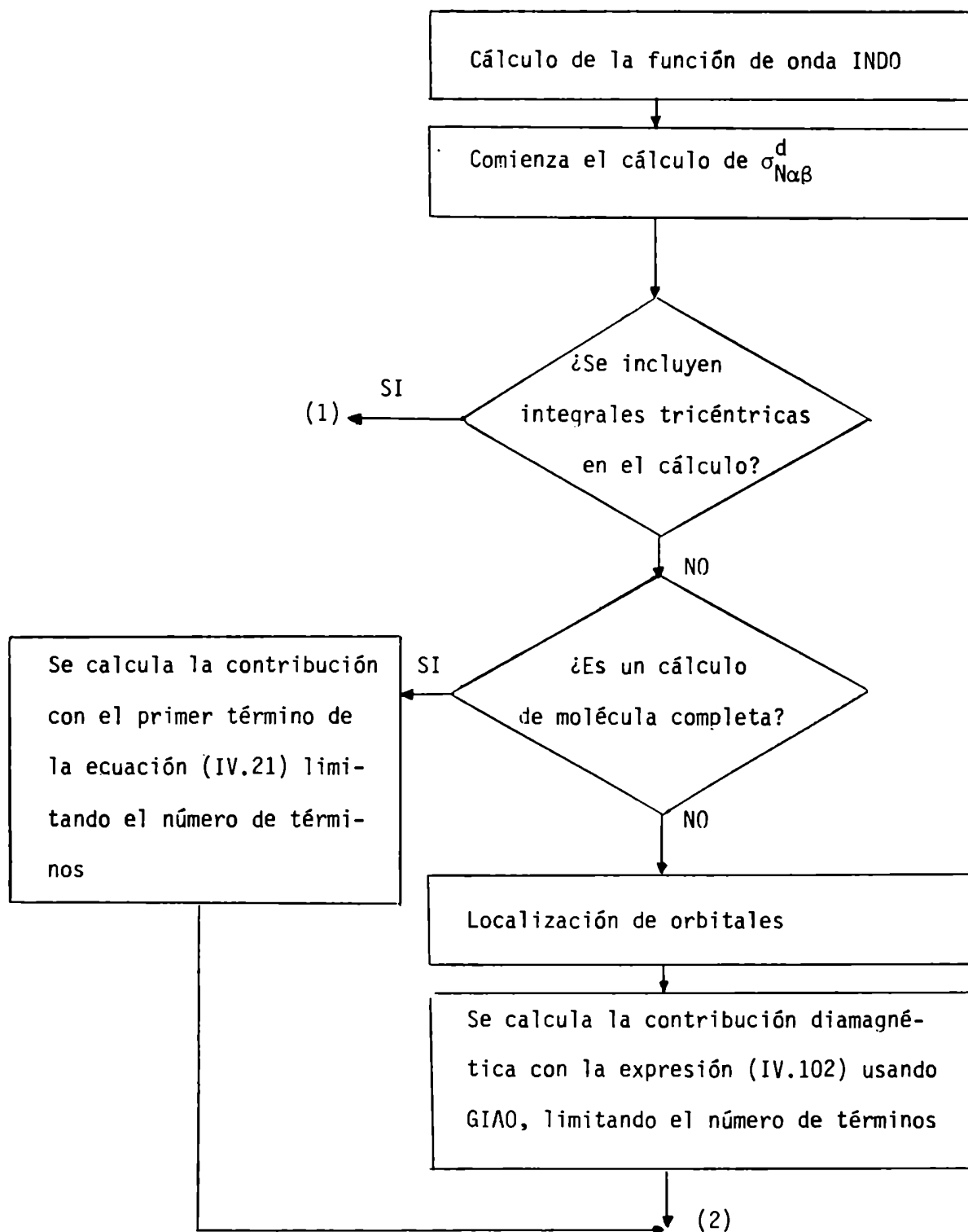
una base de GIAO y se incluyen solamente las integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas. Nuevamente, en el contexto de esta tesis se incluyeron las integrales dadas por las expresiones (IV.15) y (IV.16).

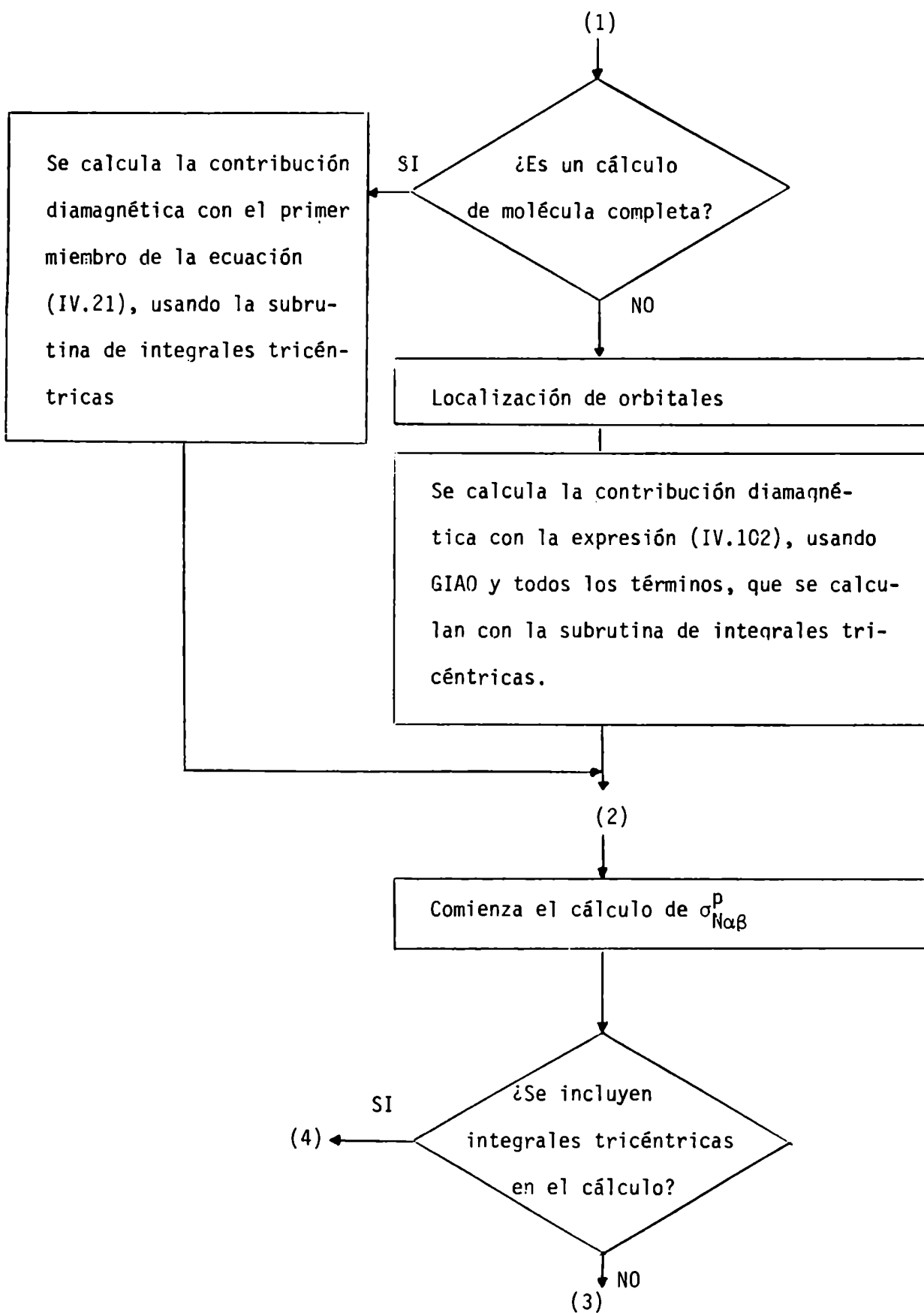
IV.4 Cálculo del tensor de apantallamiento con el método de Barfield y Grant modificado, usando localización.

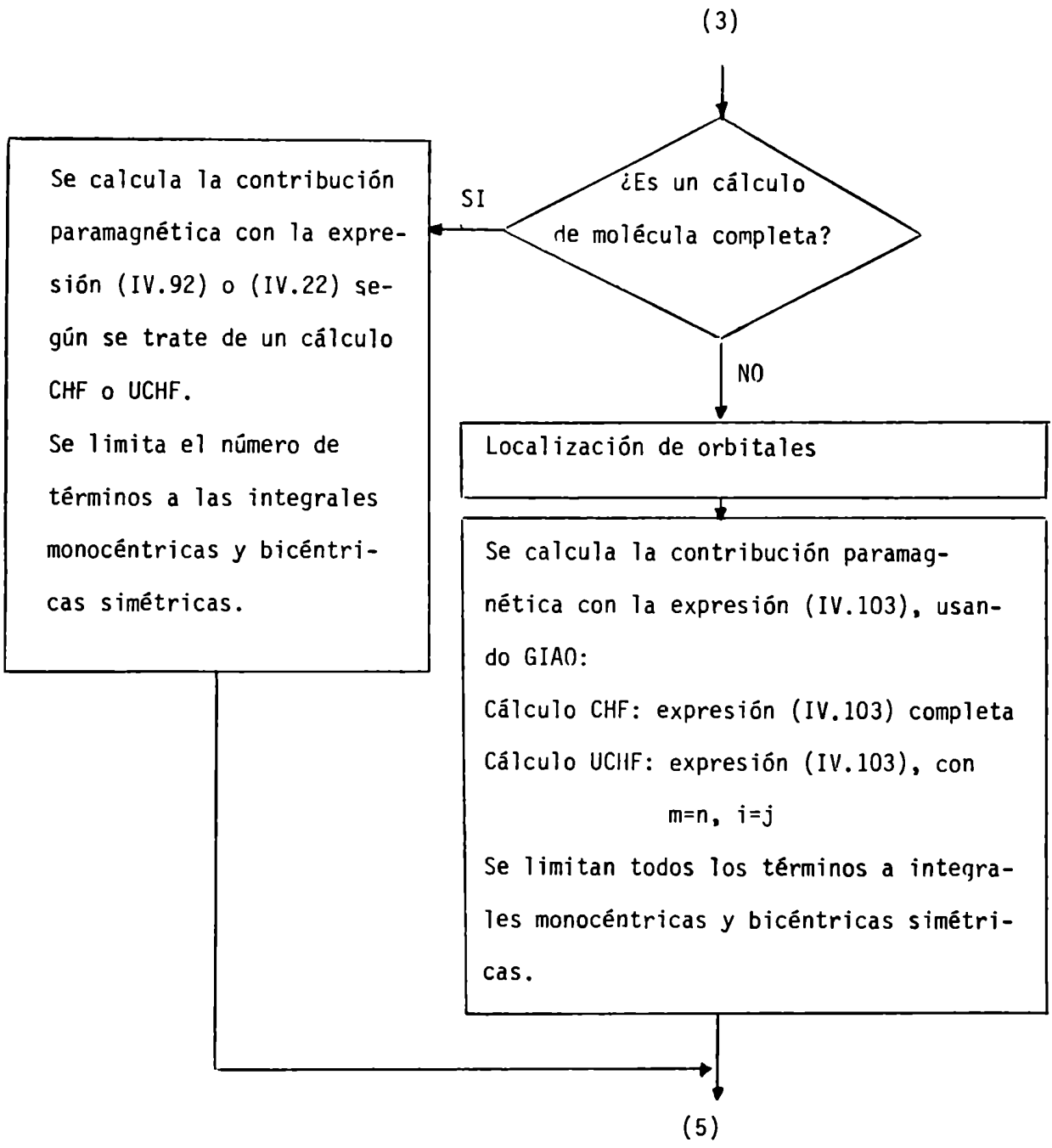
Si en las expresiones (IV.102) y (IV.103) se tienen en cuenta sólo los términos correspondientes a $m=n$ e $i=j$, se obtiene una expresión similar a la dada por (IV.21) y (IV.22) que permite hacer un cálculo UCHF discriminando contribuciones de fragmentos moleculares, previa localización de los orbitales moleculares de la base.

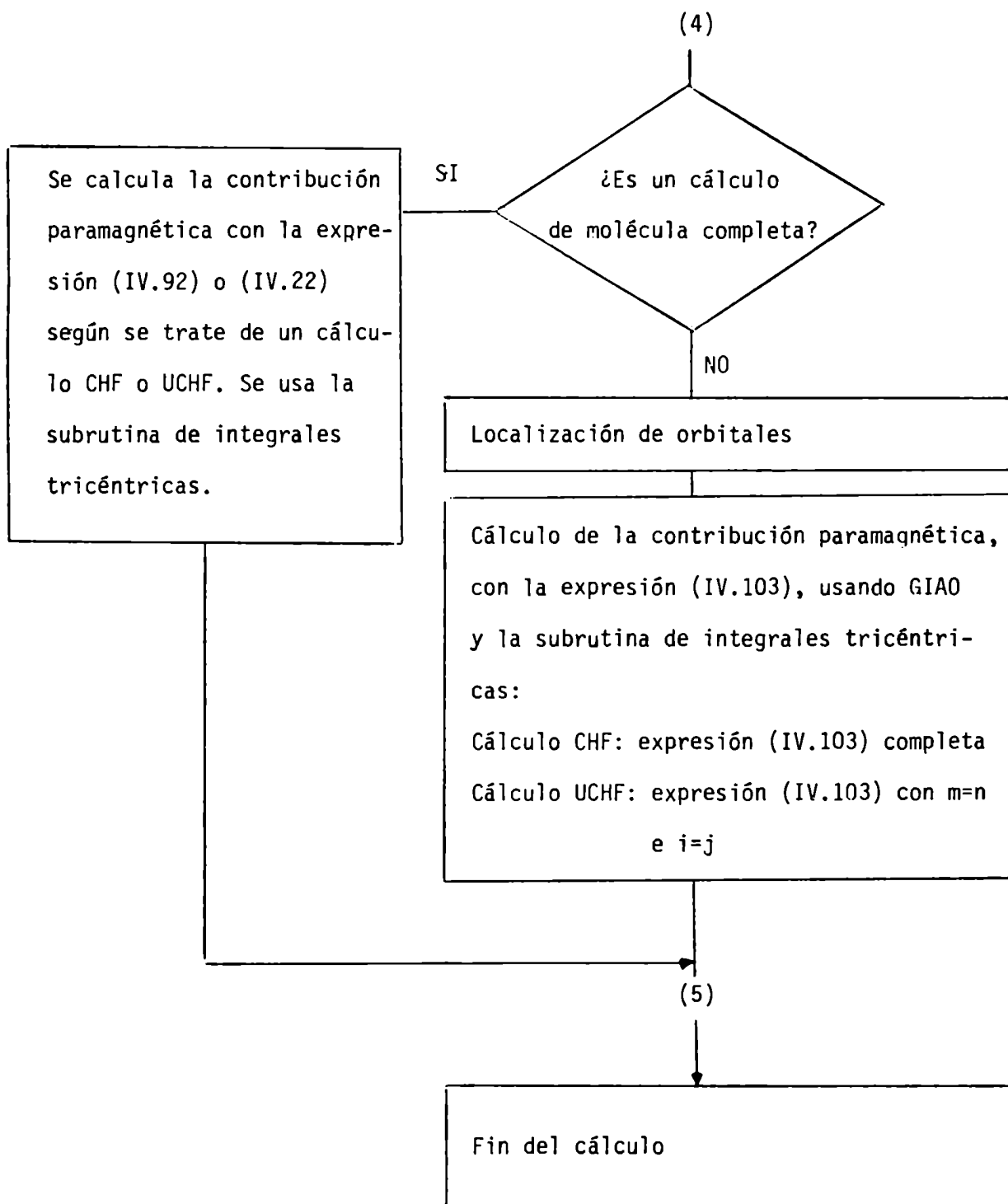
IV.5 Diagrama de flujo del programa completo

Debido a la inclusión de integrales tricéntricas en el cálculo del tensor de apantallamiento, se cuenta actualmente con un programa de cómputo para el cálculo de dicho tensor teniendo en cuenta las siguientes posibilidades: cálculo UCHF o CHF con base GIAO, pudiendo hacerse un cálculo de molécula completa o por fragmentos en ambos casos. Para las cuatro posibilidades planteadas, pueden incluirse o no las integrales bicéntricas asimétricas y tricéntricas, según se desee. En las hojas subsiguientes se da un esquema general del programa que incluye todas las opciones descritas precedentemente.









V.1 El hamiltoniano de interacción

El hamiltoniano que caracteriza a la interacción indirecta de dos spines \vec{I}_N e $\vec{I}_{N'}$, en un cálculo no relativista está dado por una suma de términos:

$$H = h_1 + h_F + h_{SO} + h_{SD} \quad (V.1)$$

con

$$h_1 = \sum_{N N'} \gamma_N \gamma_{N'} [(\vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'}) (\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'}) - (\vec{I}_N \cdot \vec{r}_N) (\vec{I}_{N'} \cdot \vec{r}_{N'})] r_N^{-3} r_{N'}^{-3} \quad (V.2)$$

$$h_F = - \frac{16 \pi}{3} \beta \hbar \sum_N \gamma_N \vec{S} \cdot \vec{I}_N \delta(r_N) \quad (V.3)$$

$$h_{SO} = - 2 \beta \hbar \sum_N \gamma_N \frac{\vec{I}_N \cdot \vec{L}_N}{r_N^3} \quad (V.4)$$

$$h_{SD} = - 2 \beta \hbar \sum_N \gamma_N \left(\frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r}_N) (\vec{I}_N \cdot \vec{r}_N)}{r_N^3} - \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}_N}{r_N^3} \right) \quad (V.5)$$

En las expresiones anteriores, γ_N es el cociente giromagnético del núcleo N, β es el magnetón de Bohr, \vec{S} es el momento angular orbital y \vec{r}_N está dado por

$$\vec{r}_N = \vec{r} - \vec{R}_N \quad (V.6)$$

siendo \vec{R}_N el vector posición del núcleo N medido desde un origen arbitrario.

El hamiltoniano h_1 , dado por (V.2) contribuye solamente a la corrección de la energía hasta primer orden en un desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger y se denomina término orbital diamagnético. El mismo no se tiene en cuenta en el contexto de esta tesis.

Los hamiltonianos h_F , h_{SO} y h_{SD} dados por (V.3)-(V.5) corresponden a los términos llamados de Fermi, spin-orbital paramagnético y spin-

dipolar y contribuyen a la corrección de segundo orden a la energía.

V.2 Cálculo de la constante de acoplamiento por medio de un desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger

Para hacer un cálculo de la constante de acoplamiento en forma similar al método dado en IV.1 para el tensor de apantallamiento, se hace un desarrollo de la energía hasta segundo orden en los spines nucleares y luego se seleccionan los términos proporcionales a \vec{I}_N e $\vec{I}_{N'}$. Teniendo en cuenta que la energía proveniente de la interacción indirecta entre spines nucleares está dada por

$$E = \sum_{NN'} h J_{NN'} \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'} \quad (V.7)$$

dichos términos dan la constante de acoplamiento $J_{NN'}$.

La teoría para el cálculo de la constante de acoplamiento, desarrollada a partir de las ideas descriptas precedentemente, fue propuesta por primera vez por Ramsey /141/ en 1953. La expresión obtenida por ese autor para el término de contacto de Fermi de la constante de acoplamiento reducida $K_{NN'}$ está dada por

$$K_{NN'} = -\left(\frac{8\pi}{3}\right)^2 \left(\frac{8}{3} \beta^2\right) \sum_n \langle 0 | \sum_k \delta(r_{kN}) \vec{S}_k | n \rangle \cdot \quad (V.8)$$

$$\cdot \langle n | \sum_j \delta(r_{jN'}) \vec{S}_j | 0 \rangle (E_n - E_0)^{-1}$$

siendo
$$K_{NN'} = \frac{4\pi^2}{h} J_{NN'} \gamma_N \gamma_{N'} \quad (V.9)$$

En (V.8), $|0\rangle$ y $|n\rangle$ indican los estados fundamental y excitado para la molécula en cuestión y E_0 y E_n son las correspondientes energías. Las expresiones para los términos spin orbital y spin dipolar son similares:

$$K_{NN'}^{SO} = -\frac{8}{3} \beta^2 \hbar^2 \sum_n \langle 0 | \sum_k \frac{\vec{r}_{kN} \times \vec{\nabla}_k}{r_{kN}^3} | n \rangle \cdot \langle n | \sum_k \frac{\vec{r}_{jN'} \times \vec{\nabla}_k}{r_{jN'}^3} | 0 \rangle (E_n - E_0)^{-1} \quad (V.10)$$

$$K_{NN'}^{SD} = -\frac{8}{3} \beta^2 \hbar^2 \sum_n \langle 0 | \sum_k \frac{(S_k \cdot r_{kN})}{r_{kN}^5} \frac{\vec{r}_{kN} - S_k r_{kN}^2}{r_{kN}} | n \rangle \langle n | \sum_j \frac{(S_j \cdot r_{jN})}{r_{jN}^5} \frac{\vec{r}_{jN} - S_j r_{jN}^2}{r_{jN}} | 0 \rangle (E_n - E_0)^{-1} \quad (V.11)$$

A partir de (V.8), (V.10) y (V.11) se han desarrollado expresiones usando la aproximación de la energía promedio /142,143/. En el método de Mc Connell /142/, que usa esta aproximación, el término de contacto de Fermi resulta proporcional al cuadrado de la matriz de "bond-order" entre los orbitales s de valencia centrados en los núcleos que se acoplan. El término diamagnético se anula, ya que se retienen sólo las integrales monocéntricas. Además, las contribuciones spin-orbital y spin-dipolar no se anulan sólo si hay orbitales $2p$ centrados en ambos núcleos que se acoplan. En el nivel de aproximación usado, no hay tales orbitales para el hidrógeno, de manera que todas las contribuciones menos la de Fermi se anulan cuando hay un protón involucrado.

Los métodos que usan la aproximación de la energía promedio presentan serias desventajas y se usan poco actualmente. Las mismas consisten en:

- a) Hay arbitrariedad en la elección de ΔE adecuado.
- b) Si se usa un determinante singlete como función de onda, siempre se obtienen valores positivos para $J_{NN'}$.

A pesar de estas desventajas, Mc Connell usó esta teoría para estudiar el acoplamiento protónico en CH_2 /144/ y luego la aplicó también a moléculas.

las de mayor tamaño usando la teoría de orbitales moleculares /142/.

La aproximación de la energía promedio fue implementada también por Karplus y colaboradores usando la teoría de uniones de valencia /143,145/.

Un método muy usado para calcular el término de contacto de Fermi es el de Pople y Santry /146/. El mismo se basa en un desarrollo perturbativo de la energía hasta segundo orden, usando una base truncada de autofunciones para los estados excitados. Dicha base está formada por los estados tripletes que se obtienen promoviendo un electrón de un orbital molecular ocupado a uno desocupado. La expresión que se obtiene para el término de contacto de Fermi está dada por

$$J_{NN'}^F = - \frac{64}{9} \beta^2 h \gamma_N \gamma_{N'} \sum_i \sum_a ({}^3\Delta E_{i \rightarrow a})^{-1} \langle i | \delta(\vec{r}_N) | a \rangle \langle a | \delta(\vec{r}_{N'}) | i \rangle \quad (V.12)$$

donde $|i\rangle$ es un orbital molecular ocupado, $|a\rangle$, uno desocupado y ${}^3\Delta E_{i \rightarrow a}$ es la energía de excitación de un electrón de un orbital $|i\rangle$ a otro $|a\rangle$ para una configuración triplete.

En el método de Pople y Santry se retienen sólo las integrales atómicas monocéntricas y se considera

$${}^3\Delta E_{i \rightarrow a} = \epsilon_a - \epsilon_i \quad (V.13)$$

donde ϵ_a y ϵ_i son las correspondientes energías orbitales. Usando además la aproximación LCAO se obtiene

$$J_{NN'} = \frac{16}{9} \beta^2 h \gamma_N \gamma_{N'} S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \pi_{NN'} \quad (V.14)$$

$$\text{con } \pi_{NN'} = -4 \sum_i^{\text{oc}} \sum_a^{\text{desoc}} \frac{C_{iN} C_{aN} C_{iN'} C_{aN'}}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (V.15)$$

En (V.14) $S_N(0)$ es la amplitud en el origen del orbital s de valen-

cia asociado al núcleo N y π_{NN} , es la llamada polarizabilidad átomo-átomo. En la expresión de esta última, C_{iN} es el coeficiente del orbital s de valencia del átomo N en el orbital molecular i-ésimo.

Al igual que para el método de Mc Connell, en esta aproximación se anula el término diamagnético y los términos spin-orbital y spin-dipolar son nulos si hay un protón involucrado en el acoplamiento. Para los acoplamientos que involucran átomos de la primera fila, Pople y Santry introdujeron en los términos spin-orbital y spin-dipolar la aproximación de la energía promedio. Obtuvieron expresiones en términos de la matriz de bond-order y de las integrales

$$\langle 2p_N | r^{-3} | 2p_N \rangle \quad (V.16)$$

y encontraron que el término spin-orbital no se anula sólo para átomos unidos directamente por una ligadura múltiple y que el término spin-dipolar es pequeño, salvo para acoplamientos F-F.

Con este método, los resultados mejoran respecto de los obtenidos con la aproximación de la energía promedio pero sigue habiendo problemas debido a la cancelación de términos grandes de signo opuesto /147/.

También hay métodos de cálculo basados en un desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger y en la teoría de uniones de valencia, que no usan la aproximación de la energía promedio /148/.

Por otra parte, en la deducción de (V.14) se ha tomado el modelo del electrón independiente al considerar para ${}^3\Delta E_{i \rightarrow a}$ la expresión (V.13). En el cálculo de orbitales moleculares, la expresión para esa diferencia se modifica de la siguiente manera:

$${}^3\Delta E_{i \rightarrow a} = \epsilon_a - \epsilon_i - (ii|aa) \quad (V.17)$$

donde $(ii|aa)$ corresponde a la integral de Coulomb.

La expresión (V.12) fue aplicada también junto con los métodos CNDO /149/ e INDO /150/.

Los principales inconvenientes que presentan todas las teorías basadas en un desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrodinger consisten en que para hacer un cálculo de ese tipo es necesario conocer todos los estados excitados de la molécula, incluyendo el continuo. Se han hecho diferentes aproximaciones; algunas de ellas usan distintos grados de truncamiento de los estados excitados. En general, se hace necesario usar interacción de configuraciones para hacer un cálculo adecuado de los mismos. Otra posibilidad consiste en usar el método de Hartree-Fock acoplado (CHF). Este tipo de cálculos se describen en las secciones siguientes.

V.3 Cálculo de la constante de acoplamiento por medio del método de Hartree-Fock acoplado (CHF).

Estos métodos tienen como característica que las ecuaciones de Hartree-Fock se resuelven en presencia de la perturbación. Los dos métodos más importantes que siguen esta línea de trabajo son, el de perturbaciones finitas (FPT) /151-153/ y el método autoconsistente de Blizzard y Santry /154/. Los mismos se describen seguidamente junto con otras alternativas para este tipo de cálculos.

V.3.1 Método de las perturbaciones finitas /151-153/

En este método, la función de onda de un orbital molecular se calcula en presencia de una perturbación pequeña y finita λ /152/:

$$\Psi(\lambda) = \Psi^{(0)} + \sum_r \lambda_r \Psi_r^{(1)} + \dots \quad (\text{V.18})$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \sum_r \lambda_r E_r^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{rs} \lambda_r \lambda_s E_{rs}^{(2)} + \dots \quad (\text{V.19})$$

En (V.18), $\Psi(\lambda)$ se calcula como una función de onda determinantal a partir de orbitales moleculares χ_i , los que a su vez se calculan con un desarrollo LCAO en presencia de una perturbación λ finita. Luego, $\Psi_r^{(1)}$ se obtiene por diferenciación.

El valor medio de la energía del sistema está dado por

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | H(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \quad (\text{V.20})$$

siendo $H(\lambda)$ el hamiltoniano del sistema perturbado:

$$H(\lambda) = H_0 + \sum_r \lambda_r H_r \quad (\text{V.21})$$

Usando el teorema de Hellmann-Feynmann /148/ se obtiene

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda_r} = \langle \Psi(\lambda) | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda_r} | \Psi(\lambda) \rangle = f_r(\lambda) \quad (\text{V.22})$$

Luego, a partir de (V.22) se deduce

$$E_{rs}^{(2)} = \left. \frac{\partial f_r(\lambda)}{\partial \lambda_s} \right|_{\lambda=0} \quad (\text{V.23})$$

Esta formulación presenta las siguientes ventajas:

- 1) Al calcular $E_{rs}^{(2)}$ sólo se necesita incluir la perturbación λ_s en el cálculo de la función de onda.
- 2) Para calcular la constante de acoplamiento entre un núcleo A y todos los otros núcleos de la molécula basta con incluir en la perturbación el spin

nuclear del átomo A. Luego, con n-1 cálculos de la función de onda, siendo n el número de spines, se pueden obtener los acoplamientos buscados. En cambio, si los acoplamientos se calculan directamente a partir de la energía, como en los métodos descritos en V.2, hay que hacer n(n-1)/2 cálculos para obtener la misma información, resultando los mismos, en general, más cortos que los anteriores.

3) El método permite obtener fácilmente los elementos extradiagonales del tensor de acoplamiento.

En la formulación original del método /153/ se usa la expresión (V.23) para calcular constantes de acoplamiento isotrópicas suponiendo que el término principal es el de contacto de Fermi. En ese caso, se obtiene para H:

$$H = H_0 + \left(\frac{16\pi}{3}\right) \beta \sum_k \sum_N \delta(r_{kN}) \vec{S}_k \cdot \vec{\mu}_N \quad (\text{V.24})$$

Si se considera una molécula con dos momentos nucleares $\vec{\mu}_A$ y $\vec{\mu}_B$, ambos dirigidos a lo largo del eje z, el hamiltoniano resulta

$$H = H_0 + \mu_A H'_A + \mu_B H'_B \quad (\text{V.25})$$

siendo
$$H'_A = \left(\frac{16\pi}{3}\right) \beta \sum_k \delta(r_{kA}) S_{kz} \quad (\text{V.26})$$

Así se obtiene para la constante de acoplamiento reducida:

$$K_{AB} = \frac{\partial}{\partial \mu_B} \left[\langle \Psi(\mu_B) | H'_A | \Psi(\mu_B) \rangle \right] \Big|_{\mu_B=0} \quad (\text{V.27})$$

donde $\Psi(\mu_B)$ es la autofunción para el sistema perturbado cuando sólo μ_B está presente, de manera que para calcularla se usa el hamiltoniano

$$H(\mu_B) = H_0 + \mu_B H'_B \quad (\text{V.28})$$

Dicha autofunción se calcula con el método autoconsistente de Hartree-Fock irrestricto /156/, con la aproximación LCAO y parametrizaciones INDO y CNDO. Haciendo dichas aproximaciones se obtiene para K_{AB}

$$K_{AB} = \left(\frac{8\pi\beta}{3} \right)^2 S_A^2(0) S_B^2(0) \frac{\rho_{sA, sA}(h_B)}{h_B} \quad (V.29)$$

donde S_A^2 es la densidad en el núcleo del orbital de valencia s del átomo A y ρ , que es la densidad de spin, está dado por

$$\rho = \bar{p}^\alpha - \bar{p}^\beta \quad (V.30)$$

siendo \bar{p}^α y \bar{p}^β las matrices de los $P_{\mu\nu}$ con spines α y β respectivamente.

En general, los resultados obtenidos son superiores a los que se consiguen con los métodos de suma sobre estados.

Además de implementarse el método FPT con las parametrizaciones CNDO e INDO, se ha desarrollado también una versión "ab-initio" de este método /157/ y también se ha aplicado junto con otros métodos semiempíricos. Dewar y colaboradores /158/ y Pandey y Chandra /159/ obtuvieron resultados con MINDO/3 para un gran número de acoplamientos que involucran átomos de C, H, N y F y comprobaron que los mismos no mejoran respecto de los obtenidos con INDO. Resultados obtenidos con el método NDDO /160/ permiten llegar a conclusiones similares.

Por otra parte, se ha podido observar una gran sensibilidad en algunos acoplamientos calculados con el método FPT con respecto a la variación de parámetros del INDO (parámetros de unión, electronegatividades, exponentes de Slater) /161/ y a la extensión de la base atómica del hidrógeno, incluyendo orbitales de polarización (2p) en el método INDO /162/.

Ditchfield y colaboradores /163/ analizaron el método FPT por medio

de un desarrollo perturbativo de los determinantes de Slater construidos a partir de orbitales moleculares perturbados. Comparando la expresión obtenida con la dada por el método FPT concluyeron que en este último se incluyen excitaciones dobles en forma restringida. Este resultado puede considerarse como un caso particular de un análisis hecho por Nakatsuji /138/ en el que se estudia la mejor expresión para la energía de segundo orden dada como suma sobre estados. Se concluye que la misma corresponde a una suma que incluye dobles excitaciones. La expresión obtenida por ese autor para el término de contacto de Fermi está dada por

$$J_{NN'}^F = - \frac{64}{9} \beta^2 h \gamma_N \gamma_{N'} \sum_n T_n^{-1} \sum_i^{oc} \sum_a^{desoc} \sum_j^{oc} \sum_b^{desoc} t_{i \rightarrow a}^n t_{j \rightarrow b}^n \langle i | \delta(\vec{r}_N) | a \rangle \langle b | \delta(\vec{r}_{N'}) | j \rangle \quad (V.31)$$

siendo T_n el n -ésimo autovalor de una matriz \bar{A} definida como

$$\bar{A} = H_0 - E_0 I + B \quad (V.32)$$

$$\text{con } B_{i,a}^{j,b} = \langle {}^1\psi_{ij \rightarrow ab} | H_0 | \psi_0 \rangle \quad (V.33)$$

donde ${}^1\psi_{ij \rightarrow ab}$ es cualquiera de las posibles configuraciones singlete obtenidas al promover dos electrones de orbitales moleculares ocupados i y j a orbitales moleculares desocupados a y b .

En (V.31), $t_{i \rightarrow a}^n$ representa el coeficiente de la excitación triplete $i \rightarrow a$ en el autovector n -ésimo de la matriz \bar{A} dada por (V.32).

Para los términos spin dipolar y spin orbital se obtienen expresiones similares de suma sobre estados, que involucran a los operadores correspondientes a dichas contribuciones.

Cabe destacar que si la matriz \bar{A} se supone diagonal, T_n toma la

expresión

$$T_n = \epsilon_a - \epsilon_i - (ii|aa) + (ia|ia) \quad (V.34)$$

y además, queda en (V.31) una sumatoria simple sobre orbitales ocupados y vacantes, por lo que queda una expresión similar a la (V.12), obtenida por Pople y Santry. En ese sentido, el resultado es similar al que se obtiene para el tensor de apantallamiento, según se discute en el último párrafo de IV.2.1 .

V.3.2 Método autoconsistente de Blizzard y Santry /154/.

En este método se calcula la función de onda corregida en primer orden por la presencia de la perturbación y al igual que en el método FPT se usa la aproximación INDO. De esta forma, si \bar{C}_i es un vector que contiene los coeficientes de la combinación lineal de los orbitales moleculares en función de los orbitales atómicos, resulta

$$\bar{C}_i = \bar{C}_i^{(0)} + \bar{C}_i^{(1)} \quad (V.35)$$

donde $\bar{C}_i^{(0)}$ es el vector correspondiente al estado no perturbado y $\bar{C}_i^{(1)}$ es la modificación de primer orden debido a la perturbación μ_N , H_N , que aparece en (V.28) siendo

$$H_N = \frac{4}{3} \mu_O \mu_B \sum_k \delta(r_{kN}) \vec{S}_{zk} \quad (V.36)$$

Usando la teoría de perturbaciones de segundo orden se obtiene para $\bar{C}_i^{(0)}$:

$$F^{(0)} C_i^{(0)} = \epsilon_i C_i^{(0)} \quad (V.37)$$

y para $C_i^{(1)}$

$$C_i^{(1)} = \left[\sum_a (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} C_a^{(0)} \tilde{C}_a^{(0)} \right] F^{(1)} C_i^{(0)} \quad (V.38)$$

siendo $F^{(0)}$ la matriz de Fock en ausencia de perturbación y $F^{(1)}$ su corrección de primer orden.

Con las consideraciones anteriores la matriz densidad para electrones α y β se define de la siguiente manera

$$p_{\lambda\nu}^{\alpha(1)} = \left. \frac{\partial p_{\lambda\nu}^{\alpha}}{\partial \mu_{N'}} \right|_{\mu_{N'}=0} = \sum_i (C_{i\lambda}^{(0)} C_{i\nu}^{(1)} + C_{i\lambda}^{(1)} C_{i\nu}^{(0)}) \quad (V.39)$$

Como la matriz $F^{(1)}$ depende de $p_{\lambda\nu}^{\alpha(1)}$, la ecuación para $C_i^{(1)}$ dada por (V.38) se debe resolver en forma iterativa. Finalmente, se obtiene para $p_{\lambda\nu}$

$$\left. \frac{\partial p_{\lambda\nu}}{\partial \mu_{N'}} \right|_{\mu_{N'}=0} = 2 p_{\lambda\nu}^{\alpha(1)} \quad (V.40)$$

donde se ha tenido en cuenta la expresión (V.30) y la igualdad

$$\bar{p}^{\alpha(1)} = - \bar{p}^{\beta(1)} \quad (V.41)$$

Luego, Blizzard y Santry introdujeron la aproximación INDO en el cálculo, con las mismas suposiciones acerca de las integrales hechas por Pople y colaboradores en el método FPT. Así obtuvieron para el término de contacto de Fermi

$$J_{NN'}^F = 2 h \gamma_N \gamma_{N'} \left(\frac{4\beta}{3} \right)^2 p_{S_N, S_{N'}}^{\alpha(1)} S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \quad (V.42)$$

Blizzard y Santry también desarrollaron las expresiones correspondientes a los términos spin-orbital y spin-dipolar. El hamiltoniano correspondiente al término spin-orbital es

$$H^{\Lambda} = H_0^{\Lambda} + \mu_N H_{N,z}^{\Lambda,OB} + \mu_{N'} H_{N',z}^{\Lambda,OB} \quad (V.43)$$

$$\text{siendo } H_{N,z}^{\Lambda,OB} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi i} \sum_k \frac{L_{kNz}}{r_{kN}^3} \quad (V.44)$$

Haciendo las mismas consideraciones para la función de onda que las que se hacen para el término de Fermi, se obtienen ecuaciones similares a las (V.35)-(V.41) pero con el hamiltoniano dado por (V.43) y (V.44). Se obtiene así para la contribución spin orbital:

$$J_{NN'}^{\Lambda,OB}{}_{zz} = \frac{2h}{4\pi^2} P_{xN',yN'}^{(1)} \gamma_N \gamma_{N'} \frac{\mu_0 \mu_B}{4\pi^2} \langle r_N^{-3} \rangle \langle r_{N'}^{-3} \rangle \quad (V.45)$$

siendo $x_{N'}$ un orbital p_x del átomo N' . Para las componentes xx e yy se obtienen ecuaciones similares a las dadas por (V.45). La contribución spin-orbital a la constante de acoplamiento isotrópica se obtiene como promedio de esas tres componentes.

Además, en (V.45) $\langle r_N^{-3} \rangle$ es el valor medio del operador entre orbitales $2p$ y se obtiene ya sea por cálculo o como un parámetro ajustable. Esta última opción es la más comunmente usada.

Para el término spin dipolar, el hamiltoniano es similar al dado por (V.43) pero ahora se tiene en cuenta la siguiente expresión:

$$H_{N,z}^{\Lambda,SD} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \sum_k r_{kN}^{-5} \left[3 x_{kN} z_{kN} S_{xk}^{\Lambda} + 3 y_{kN} z_{kN} S_{yk}^{\Lambda} + 3 (z_{kN}^2 - r_{kN}^2) S_{zk}^{\Lambda} \right] \quad (V.46)$$

Debido a que $H_{N,z}^{\Lambda,SD}$ contiene los operadores S_x^{Λ} y S_y^{Λ} se produce una mezcla de los spin-orbitales con spin α y β y aparecen al mismo tiempo pertur-

baciones real e imaginaria en el cálculo de la autofunción. Esto hace que sea necesario modificar la base atómica usando spin orbitales para desarrollar los orbitales moleculares, lo que duplica el tamaño de la base. Además, se modifica el procedimiento autoconsistente al considerar en forma distinta los orbitales atómicos con spin α y β . Usando la aproximación INDO, se obtiene para el término spin-dipolar:

$$J^{SD} (NN')_{zz} = \frac{\mu_0 \mu_B}{20\pi^2} \frac{h}{4\pi^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left[2 M_{zN'zN'}^{(1)} - M_{xN'xN'}^{(1)} - M_{yN'yN'}^{(1)} + 3 Q_{xN'zN'}^{(1)} + 3 R_{yN'zN'}^{(1)} \right] \langle r_N^{-3} \rangle \langle r_{N'}^{-3} \rangle \quad (V.47)$$

$$\text{con } M_{\lambda\nu}^{(1)} = \sum_j^{\alpha \text{ OC}} (C_{\lambda j}^{\alpha\alpha(1)} C_{\nu j} + C_{\lambda j} C_{\nu j}^{\alpha\alpha(1)}) \quad (V.48)$$

$$Q_{\lambda\nu}^{(1)} = \sum_j^{\alpha \text{ OC}} (\text{Re } C_{\lambda j}^{\alpha\beta(1)} C_{\nu j} + C_{\lambda j} \text{Re } C_{\nu j}^{\alpha\beta(1)}) \quad (V.49)$$

$$R_{\lambda\nu}^{(1)} = \sum_j^{\alpha \text{ OC}} (\text{Im } C_{\lambda j}^{\alpha\beta(1)} C_{\nu j} + C_{\lambda j} \text{Im } C_{\nu j}^{\alpha\beta(1)}) \quad (V.50)$$

El procedimiento se repite en forma análoga para las direcciones x e y y la contribución spin-dipolar a la constante de acoplamiento isotrópica está dada por el promedio de las tres componentes.

Las diferencias entre este método y el FPT son principalmente de tipo computacional, ya que el método autoconsistente de Blizzard y Santry presenta menores dificultades en cuanto a la convergencia de los cálculos /164/.

Por último, cabe destacar que el método de Blizzard y Santry se implementó también en forma "ab-initio"/165/.

V.4 Cálculo de la constante de acoplamiento teniendo en cuenta correlación electrónica.

Uno de los métodos desarrollado para incluir una mayor cantidad de correlación electrónica en los cálculos de constantes de acoplamiento fue sugerido por Hiroike /166,167/. En él se usa un doble desarrollo perturbativo y fue aplicado por Barbier y colaboradores con una base mínima no empírica /168/ y posteriormente con una base mínima de orbitales moleculares localizados /169/. También fue implementado en forma semiempírica por Denis y Malrieu /170/. En este método, hay dos operadores de perturbación: el de Fermi y el de correlación electrónica. El término de energía que interesa para calcular la constante de acoplamiento, es bilineal en los spines nucleares pero puede ser de cualquier orden en el operador de correlación. La expresión de orden cero en este último operador da la expresión de J_{NN}^F , correspondiente al método de Pople /146/ pero con las diferencias de energía dadas por la expresión (V.14).

Cabe destacar que este tipo de cálculos también se hizo con una base extendida /171/ pero los resultados obtenidos para la constante de acoplamiento H-H en el metano son más pobres que en el caso de la base mínima.

Es de hacer notar que Barbier y colaboradores /169/ concluyen que todos los términos importantes incluidos en su cálculo también aparecen en un cálculo de Hartree-Fock acoplado. En ese sentido, Caves y Karplus /172/ hicieron un análisis del método de Hartree-Fock acoplado usando un doble desarrollo perturbativo, encontrando rasgos comunes a ambos, a pesar de partir de formulaciones aparentemente diferentes.

Otro método desarrollado para incluir correlación electrónica se debe a J. Kowalewski y colaboradores /173,174/. En este método la correlación

se tiene en cuenta en la función de onda del sistema no perturbado por medio de un cálculo de interacción de configuraciones que involucra a todos los estados singlete simple y doblemente excitados que se pueden construir a partir de un cálculo autoconsistente de Hartree-Fock canónico. La corrección de primer orden de la función de onda debido a la interacción de contacto de Fermi se desarrolla en función de todos los estados triplete simple y doblemente excitados. El método se aplicó a la molécula de hidrógeno y a varias moléculas poliatómicas pero en este último caso se obtuvieron resultados poco satisfactorios en cuanto a la parte computacional, debido al esfuerzo que demandaron.

Posteriormente, Kowalewski y colaboradores /175/ perfeccionaron este método y lo aplicaron a numerosos cálculos, encontrando que los efectos de correlación son muy importantes para una interpretación cuantitativa de los acoplamientos /176-178/.

También Hiroike presentó discusiones cualitativas acerca de la importancia que tienen los efectos de correlación en cálculos de constantes de acoplamiento /179-181/.

V.5 Métodos de cálculo que tienen en cuenta efectos relativistas

Los primeros estudios de este tipo se deben a Pyykkö y colaboradores /182,183/. En un estudio de la tendencia experimental del acoplamiento X-H en XH_4 con X desde C hasta Pb, Pyykkö y Jokisaari concluyeron que dicha tendencia sólo se puede reproducir cuando se incluyen correcciones relativistas /184/. A partir de estos estudios surgió la necesidad de desarrollar una teoría para incluir estos efectos /185/. En ella, los hamiltonianos de Fermi, spin-orbital y spin-dipolar se reemplazan por:

$$H = e\gamma_N \vec{I} \times \frac{\vec{r}_N}{r_N^3} \quad (V.51)$$

debido a que ya no se supone acoplamiento entre el momento angular de spin \vec{S} y el momento angular orbital \vec{L} sino acoplamiento J-J con

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (V.52)$$

En esta teoría, ya no se pueden separar los términos spin-orbital y spin-dipolar pero los términos que no son de contacto siguen estando asociados a los electrones que no ocupan orbitales s. La contribución de estos últimos sí se puede separar y corresponde al límite no relativista del término de Fermi. Además, en esta teoría aparece una contribución sp mezclada, que está ausente en el límite no relativista. La magnitud de ese término para el acoplamiento Hg-C en dimetilmercurio es aproximadamente del 1.7% del valor total.

El efecto relativista se manifiesta así en un acoplamiento J-J en lugar de L-S y produce además una contracción de las capas s y p y una expansión de las capas d y f /186,187/.

Posteriormente, Pyykkö y Wiesenfeld /188/ extendieron la expresión dada por el método de Pople para el término de contacto de Fermi, para hacerla compatible con el método REX /189/ (método de Hückel extendido, parametrizado relativísticamente).

V.6 Consideraciones adicionales respecto a los métodos de cálculo y sus aplicaciones.

El cálculo de la constante de acoplamiento también se formuló en términos de métodos variacionales /190,191/. Se puede encontrar una recopila-

ción bibliográfica de estos métodos en la referencia /164/. En esta tesis los mismos no se describen, ya que actualmente son poco usados.

Los métodos descritos en las secciones anteriores son sólo los más importantes. Se presentan variaciones alrededor de ellos e incluso se han hecho otras formulaciones. Para una revisión mayor de los distintos métodos y sus aplicaciones se recomienda consultar las referencias /164/ y /192-196/.

V.7 Método de las proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP)

/1, 3 /.

Este método, desarrollado en el grupo, permite calcular los términos de Fermi, spin-orbital y spin-dipolar de la constante de acoplamiento en el marco del método de Hartree-Fock acoplado. En las expresiones que se obtienen a partir del propagador de polarización /140/ aparecen los estados simple y doblemente excitados que se pueden construir a partir del estado fundamental del sistema no perturbado debido a lo cual, basta con hacer un cálculo de Hartree-Fock para la función de onda del estado fundamental. Las ventajas que presenta este método respecto de otros métodos de Hartree-Fock acoplado son:

- a) No es necesario calcular la variación de primer orden de la función de onda por presencia de la perturbación.
- b) Haciendo una adecuada localización de los orbitales moleculares obtenidos en el cálculo de Hartree-Fock es posible discriminar contribuciones locales a la constante de acoplamiento, proyectando adecuadamente el propagador de polarización sobre una base local definida "a priori".

En el método IPPP se usa la aproximación monocéntrica y además, se

usa una base atómica para desarrollar los orbitales moleculares. En su formulación original /1/ el método utiliza una base mínima de valencia: orbital 1s para el H, orbitales 2s y 2p para átomos de la primera fila y orbitales 3s y 3p para átomos de la segunda fila. En el contexto de esta tesis el método fue modificado a fin de incluir orbitales 3d para estos últimos /197,198/.

V.7.1 Descripción del método IPPP

En el caso de un cálculo de molécula completa, las expresiones correspondientes a las constantes de acoplamiento isotrópica en sus términos de Fermi, spin-orbital y spin-dipolar están dadas por /1/:

$$J_{NN'}^{(F)} = - \frac{4}{h} \sum_{ai,bj} b_{ai}^N ({}^3\bar{A} - {}^3\bar{B})_{ai,bj}^{-1} b_{bj}^{N'} \quad (V.53)$$

$$J_{NN'}^{\alpha(SO)} = - \frac{4}{h} \sum_{ai,bj} b_{ai}^{N\alpha} ({}^1\bar{A} + {}^1\bar{B})_{ai,bj}^{-1} b_{bj}^{N'\alpha} \quad (V.54)$$

donde $\alpha=x,y,z$. En (V.54), la constante de acoplamiento isotrópica se obtiene como promedio de las tres componentes. Además,

$$J_{NN'}^{\alpha\beta(SD)} = - \frac{4}{h} \sum_{\substack{ai \\ bj}} b_{ai}^{N\alpha\beta} ({}^3\bar{A} - {}^3\bar{B})_{ai,bj}^{-1} b_{bj}^{N'\alpha\beta} \quad (V.55)$$

y la contribución spin-dipolar a la constante de acoplamiento isotrópica se obtiene como

$$J_{NN'}^{SD} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta} J_{NN'}^{\alpha\beta(SD)} \quad (V.56)$$

En (V.53)-(V.55) los b_{ai} están dados por:

$$b_{ai}^N(\text{Fermi}) = - \frac{8\pi}{3} \gamma_N \beta \hbar \phi_a^*(\vec{R}_N) \phi_i(\vec{R}_N) \quad (\text{V.57})$$

$$b_{ai}^N(\text{SO}) = - 2 \beta \hbar \gamma_N \int \phi_a^* \frac{L_{1N}}{r_{1N}^3} \phi_i d\tau \quad (\text{V.58})$$

$$b_{ai}^{N\alpha\beta}(\text{SD}) = - \beta \hbar \gamma_N \int \phi_a^*(\vec{r}) \left| \frac{3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}}{r^5} \right| \phi_i(\vec{r}) d\tau \quad (\text{V.59})$$

Además, en (V.57)-(V.59) ϕ_a y ϕ_i son orbitales moleculares. Usando para ellos la aproximación LCAO, y la aproximación monocéntrica para las integrales involucradas, se obtiene

$$b_{ai}^N(\text{Fermi}) = \begin{cases} \alpha_N C_{sN,a}^* C_{sN,i} S_N^2(0) & \text{si } \mu=\nu=S_N \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (\text{V.60})$$

donde S_N es el orbital s de la capa de valencia del átomo N y $S_N^2(0)$ es la densidad en el origen de los orbitales s de la capa de valencia.

Correspondientemente, para los términos spin-orbital y spin-dipolar se obtiene

$$b_{ai}^N(\text{SO}) = - 2 \beta \hbar \gamma_N \sum_{\mu,\nu} C_{\mu a} C_{\nu i} \int \phi_\mu(1) \frac{L_{1N}}{r_{1N}^3} \phi_\nu(1) d\tau \quad (\text{V.61})$$

$$b_{ai}^{N\alpha\beta}(\text{SD}) = - \beta \hbar \gamma_N \sum_{\mu,\nu} C_{\mu a} C_{\nu i} \int \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) d\tau_1 \cdot \left(\frac{3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}}{r^5} \right) \quad (\text{V.62})$$

En ellos, la aproximación monocéntrica se manifiesta considerando nula la integral involucrada en b_{ai}^N si ϕ_μ y ϕ_ν pertenecen a átomos diferentes.

Además, las matrices A y B que aparecen en las expresiones (V.53) y (V.55) están dadas por:

$${}^1A_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} - (ab,ji) + 2(ai,bj) \quad (V.63)$$

$${}^1B_{ai,bj} = (aj,bi) - 2(ai,bj) \quad (V.64)$$

$${}^3A_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} - (ab,ji) \quad (V.65)$$

$${}^3B_{ai,bj} = (aj,bi) \quad (V.66)$$

Las expresiones dadas por (V.53)-(V.55) son para un cálculo de molécula completa. Haciendo una adecuada localización de orbitales moleculares para un fragmento de la molécula por medio del método de Engelmann, se puede separar la contribución de ese fragmento, lo que equivale a proyectar el propagador de polarización sobre el conjunto de orbitales moleculares localizados. Así es posible estudiar los distintos mecanismos de transmisión de la constante de acoplamiento : σ , π , a través del espacio (T.S.), transmisión por cada rama en compuestos multicíclicos, etc, definiendo adecuadamente en cada molécula el fragmento molecular involucrado.

V.7.2 Método IPPP con orbitales d para átomos de la segunda fila

Para incluir los orbitales 3d en la base atómica de los átomos de la segunda fila se calcularon las integrales de los operadores que aparecen en (V.61) y (V.62) que involucran a dichos orbitales.

El término de Fermi no se modifica ya que en él intervienen solamente orbitales s de la capa de valencia. En cambio, aparecen nuevos términos en los b_{ai}^N correspondientes a las contribuciones spin-orbital y spin-dipolar.

Para el término spin-orbital se anulan todas las integrales que involucran un orbital 3s o 3p con uno tipo 3d. Las únicas integrales no nu-

las que se agregan son las que involucran dos orbitales tipo 3d.

De esta forma se obtiene para el término spin-orbital:

$$b_{ai}^{N,x} = b_{ai}^{N,x}(3p) + b_{ai}^{N,x}(3d) \quad (V.67)$$

donde el primer término es el dado por la contribución de la base mínima de valencia y el segundo corresponde a la contribución de los orbitales 3d, dada por :

$$b_{ai}^{N,x}(3d) = -2\beta\gamma_N \hbar^{-1} i \left[(C_{yz}^a C_{x^2-y^2}^i - C_{x^2-y^2}^a C_{yz}^i) + \right. \\ \left. + (C_{xy}^a C_{xz}^i - C_{xz}^a C_{xy}^i) + \sqrt{3}(C_{yz}^a C_{z^2}^i - C_{z^2}^a C_{yz}^i) \right] \langle r^{-3} \rangle_D \quad (V.68)$$

$$b_{ai}^{N,y}(3d) = -2\beta\gamma_N \hbar^{-1} i \left[(C_{xz}^a C_{x^2-y^2}^i - C_{x^2-y^2}^a C_{xz}^i) + \right. \\ \left. + (C_{yz}^a C_{xy}^i - C_{xy}^a C_{yz}^i) + \sqrt{3}(C_{z^2}^a C_{xz}^i - C_{xz}^a C_{z^2}^i) \right] \langle r^{-3} \rangle_D \quad (V.69)$$

$$b_{ai}^{N,z}(3d) = -2\beta\gamma_N \hbar^{-1} i \left[(C_{xz}^a C_{yz}^i - C_{yz}^a C_{xz}^i) + \right. \\ \left. + 2(C_{x^2-y^2}^a C_{xy}^i - C_{xy}^a C_{x^2-y^2}^i) \right] \langle r^{-3} \rangle_D \quad (V.70)$$

donde el subíndice en C indica el orbital 3d involucrado en el cálculo y el supraíndice indica el orbital molecular correspondiente. Además, $\langle r^{-3} \rangle_D$ es el valor medio del operador entre orbitales 3d, que en este método se toma como un parámetro.

Para el término spin-dipolar, también son nulas las integrales que mezclan orbitales 3s o 3p con orbitales 3d. Además no se anulan muy pocas de todas las integrales que involucran orbitales 3d solamente, dependiendo

de la componente del operador que interviene. Por último, también para el término spin dipolar se puede separar:

$$b_{ai}^{N,\alpha\beta} = b_{ai}^{N,\alpha\beta}(3p) + b_{ai}^{N,\alpha\beta}(3d) \quad (V.71)$$

Las distintas contribuciones de los orbitales 3d a las componentes de $b_{ai}^{N,\alpha\beta}(3d)$ están dadas por:

$$b_{ai}^{N,xx} = \frac{2}{7} \beta \hbar \gamma_N \langle r^{-3} \rangle_D \left[-C_{z^2}^a C_{z^2}^i - 2 C_{yz}^a C_{yz}^i + C_{xz}^a C_{xz}^i + \right. \\ \left. + C_{x^2-y^2}^a C_{x^2-y^2}^i + C_{xy}^a C_{xy}^i - \sqrt{3} (C_{z^2}^a C_{x^2-y^2}^i + C_{x^2-y^2}^a C_{z^2}^i) \right] \quad (V.72)$$

$$b_{ai}^{N,yy} = \frac{2}{7} \beta \hbar \gamma_N \langle r^{-3} \rangle_D \left[-C_{z^2}^a C_{z^2}^i + C_{yz}^a C_{yz}^i - 2 C_{xz}^a C_{xz}^i + \right. \\ \left. + C_{x^2-y^2}^a C_{x^2-y^2}^i + C_{xy}^a C_{xy}^i + \sqrt{3} (C_{z^2}^a C_{x^2-y^2}^i + C_{x^2-y^2}^a C_{z^2}^i) \right] \quad (V.73)$$

$$b_{ai}^{N,zz} = \frac{2}{7} \beta \hbar \gamma_N \langle r^{-3} \rangle_D \left[2 C_{z^2}^a C_{z^2}^i + C_{yz}^a C_{yz}^i + C_{xz}^a C_{xz}^i - \right. \\ \left. - 2 C_{x^2-y^2}^a C_{x^2-y^2}^i - 2 C_{xy}^a C_{xy}^i \right] \quad (V.74)$$

$$b_{ai}^{N,xy} = \frac{1}{7} \beta \hbar \gamma_N \langle r^{-3} \rangle_D \left[3 (C_{yz}^a C_{xz}^i + C_{xz}^a C_{yz}^i) - \right. \\ \left. - 2 \sqrt{3} (C_{z^2}^a C_{xy}^i + C_{xy}^a C_{z^2}^i) \right] \quad (V.75)$$

$$b_{ai}^{N,xz} = \frac{1}{7} \beta \hbar \gamma_N \langle r^{-3} \rangle_D \left[\sqrt{3} (C_{z^2}^a C_{xz}^i + C_{xz}^a C_{z^2}^i) + \right. \\ \left. + 3 (C_{xy}^a C_{yz}^i + C_{yz}^a C_{xy}^i) + 3 (C_{x^2-y^2}^a C_{xz}^i + C_{xz}^a C_{x^2-y^2}^i) \right] \quad (V.76)$$

$$b_{ai}^{N,yz} = \frac{1}{7} \beta \hbar \gamma_N \langle r^{-3} \rangle_D \left[\sqrt{3} (C_{z^2}^a C_{yz}^i + C_{yz}^a C_{z^2}^i) - \right. \\ \left. - 3 (C_{yz}^a C_{x^2-y^2}^i + C_{x^2-y^2}^a C_{yz}^i) + 3 (C_{xz}^a C_{xy}^i + C_{xy}^a C_{xz}^i) \right] \quad (V.77)$$

donde se usa la misma notación que para el término spin-orbital.

Además, para los tres términos aparecen nuevas contribuciones a los elementos de matriz dados por (V.63)-(V.66). Así, a las integrales que aparecen en el método INDO se agregan las siguientes:

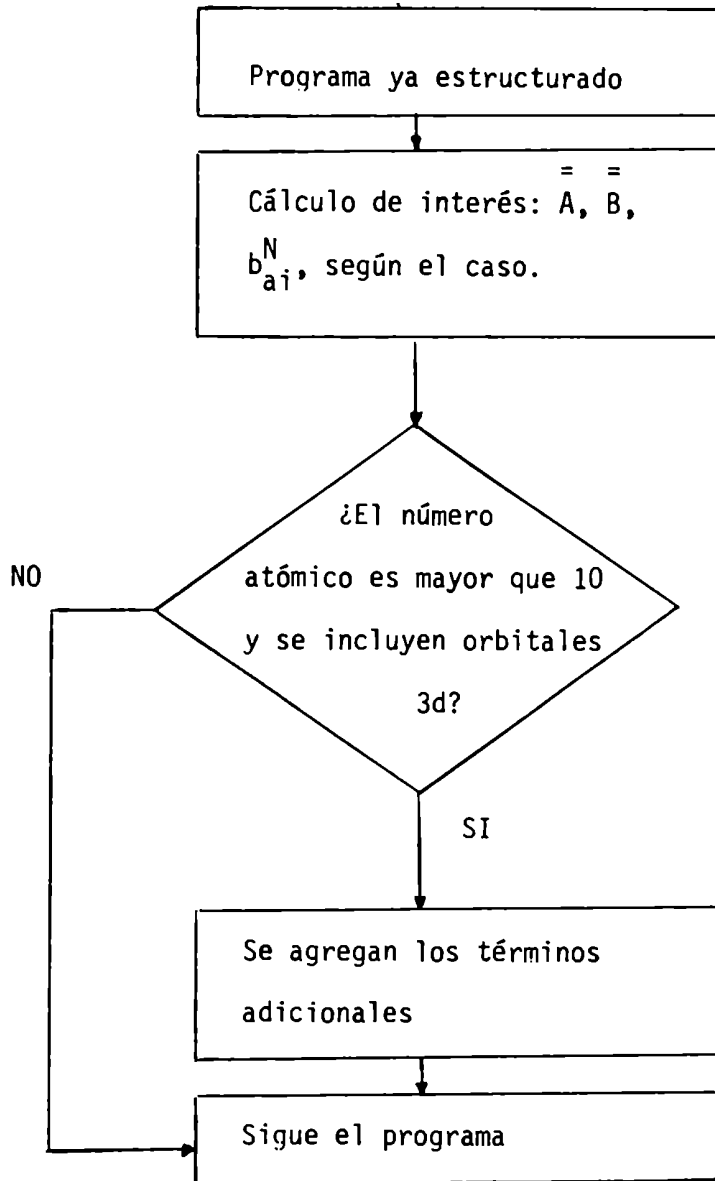
- 1) (dd|dd), que se parametriza como G_{dd} .
- 2) (ss|dd), que se parametriza como G_{sd} .
- 3) (pp|dd), que se parametriza como G_{pd} .
- 4) ($d_1 d_1 | d_2 d_2$), donde d_1 y d_2 son dos orbitales 3d diferentes. Esta integral se parametriza como G_{p2} .
- 5) (sd|sd), que se parametriza como H_{sd} .
- 6) (pd|pd), que se parametriza como H_{pd} .
- 7) ($d_1 d_2 | d_1 d_2$), que se parametriza como H_{dd} .

Así, teniendo en cuenta la expresión:

$$(ab,ji) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{a\mu} C_{b\nu} C_{j\lambda} C_{i\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (V.78)$$

y considerando la aproximación INDO se pueden calcular las expresiones (V.63)-(V.66), a las que ahora se agregan las nuevas contribuciones dadas por los orbitales 3d.

A continuación se da un esquema muy breve de la modificación introducida en las subrutinas del programa IPPP en las que se calculan \bar{A} , \bar{B} , $\vec{b}_{ai}^N(SO)$ y $b_{ai}^{N\alpha\beta(SD)}$.



VI.1 Estudio de los mecanismos de transmisión de los acoplamientos F-F de largo alcance en fluoropropenos sustituidos.

Al medirse los acoplamientos F-F de cuatro uniones en los compuestos cis y trans 1,3 difluoro /199/ y 1,3,3,3 tetrafluoropropeno /200/ (ver figuras 1 y 2, compuestos a y c), se encontraron los siguientes valores:

$${}^4J_{F-F} \text{ (Ia)} = 8.9 \text{ Hz}; \quad {}^4J_{F-F} \text{ (IIa)} = 7.4 \text{ Hz}; \quad {}^4J_{F-F} \text{ (Ic)} = 17.3 \text{ Hz}; \quad {}^4J_{F-F} \text{ (IIc)} = 8.75 \text{ Hz}.$$

En estos valores se observa que los acoplamientos cis son mayores que los acoplamientos trans, pero que la diferencia entre ambos es menor cuanto menor es el número de átomos de fluor en el grupo fluorometilo.

A fin de estudiar el origen de estas diferencias se encaró el estudio de los acoplamientos F-F en dichos compuestos, poniendo especial atención en el análisis de sus mecanismos de transmisión.

Se han desarrollado varios métodos para el estudio de los mecanismos electrónicos de transmisión de la constante de acoplamiento /1,201-204/. Las posibilidades y limitaciones de estos métodos se analizaron recientemente en nuestro grupo de investigación /13/. Entre ellos, el método IPPP /1/, desarrollado también en este grupo, ha permitido dar una interpretación adecuada de conceptos tales como transmisión a través del espacio /1,6,7/, descomposición σ y π de los acoplamientos /1/ y transmisión por distintas ramas en compuestos multicíclicos /8,9/, por lo que se pensó que dicho método es adecuado para el estudio que se quiere realizar.

En el caso del compuesto cis (ver figura 1), se hizo una descomposición en parte transmitida a través del espacio y por las uniones. Esta última, a su vez, se descompuso en contribuciones σ y π . Para el compuesto trans, en cambio, sólo se analizó esta última separación.

I

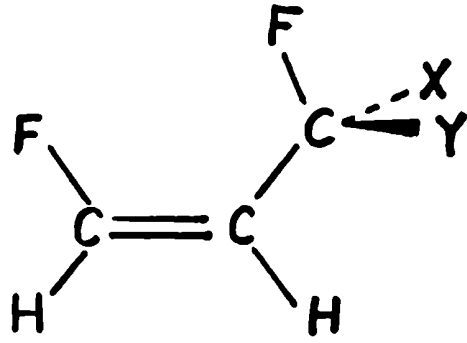


figura 1

a: X=Y=H

b: X=H; Y=F

c: X=Y=F

II

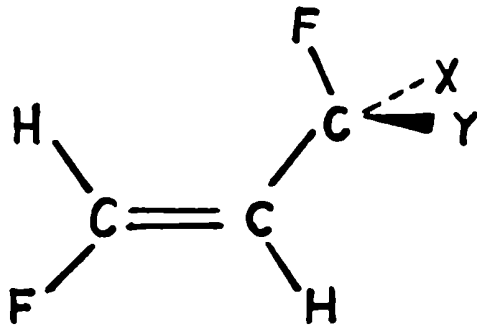


figura 2

En ambos casos, para hallar la parte no transmitida por el sistema π , el subespacio de orbitales moleculares correspondiente se obtuvo a partir de todos los orbitales moleculares ligantes y antiligantes que no corresponden a la unión π . Este subespacio, se consigue definiendo a priori una base atómica local formada por los orbitales atómicos que se supone participan de la base molecular localizada (ver sección II.2.7), que en este caso corresponde a todos los orbitales de la base de valencia menos los orbitales $2p$ perpendiculares al plano de las uniones C-C. En el caso del compuesto trans, el valor así obtenido da la contribución σ a la constante de acoplamiento; la contribución π se obtiene por diferencia entre el valor total y la contribución σ . En el caso del compuesto cis, en cambio, la contribución σ se obtiene restando a la parte no transmitida por el sistema π , la parte transmitida a través del espacio; la parte transmitida por el sistema π se obtiene, a su vez, como diferencia entre el valor total y la parte no transmitida por el sistema π .

La estructura usada para el análisis de estos acoplamientos fue la de Pople y Gordon /205/.

A fin de hacer un estudio completo de las tendencias observadas, se consideraron los compuestos I y II (ver figuras 1 y 2) para las sustituciones indicadas en a), b) y c), si bien para b) no se cuenta con datos experimentales. Además, se tuvieron en cuenta los términos de Fermi (F), spin-orbital (SO) y spin dipolar (SD) en todos los casos y se analizó la tendencia de los acoplamientos por rotación del grupo fluorometilo (CFXY) alrededor de la unión simple C-C, siendo $\theta=0$ la conformación dada en las figuras 1 y 2.

Debido a que los resultados del compuesto cis ya han sido explica-

dos /2,3/ los mismos se comentarán más adelante junto con los resultados del estudio hecho para el compuesto trans y de otro hecho para fluorotoluenos sustituidos (ver sección VI.2).

Para el compuesto trans se obtienen las siguientes tendencias para las contribuciones σ y π al acoplamiento.

Contribución π : En el término de Fermi de esta contribución se destacan los siguientes aspectos.

1) La misma se origina en un efecto de hiperconjugación entre el sistema π vinílico y la unión C-F del metilo. Este efecto es similar al observado en acoplamientos F-F en compuestos bencénicos, en los que la unión C-F se hiperconjugaba con el sistema π aromático /206/. El mismo también es similar al observado en los cis-fluoropropenos/199/.

Esta hipótesis se basa en que el máximo de esta contribución se obtiene para $\theta=90^\circ$ en IIa y IIc y para θ próximo a 90° y 270° en IIb (ver figuras 3 y 4), mientras que para $\theta=0^\circ$ y 180° dichos acoplamientos son casi nulos. Debido a que $\theta=90^\circ$ y 270° corresponden a la unión C-F (F interactuante) perpendicular al plano vinílico, esta tendencia permite hacer dicha afirmación.

2) En el compuesto IIa, el término de Fermi de la contribución π al acoplamiento sigue una ley del tipo $\text{sen}^2\theta$ por rotación del grupo CFX₂, mientras que para IIb y IIc, se observa un apartamiento de las tendencias respecto de esa ley (ver figuras 3 y 4). Esto se debe a que cuando hay dos átomos de F próximos en el espacio se produce repulsión estérica entre ambos y eso inhibe el efecto de hiperconjugación de la unión C-F en estudio. Este efecto también explica la diferencia entre la posición de los dos máximos para el com-

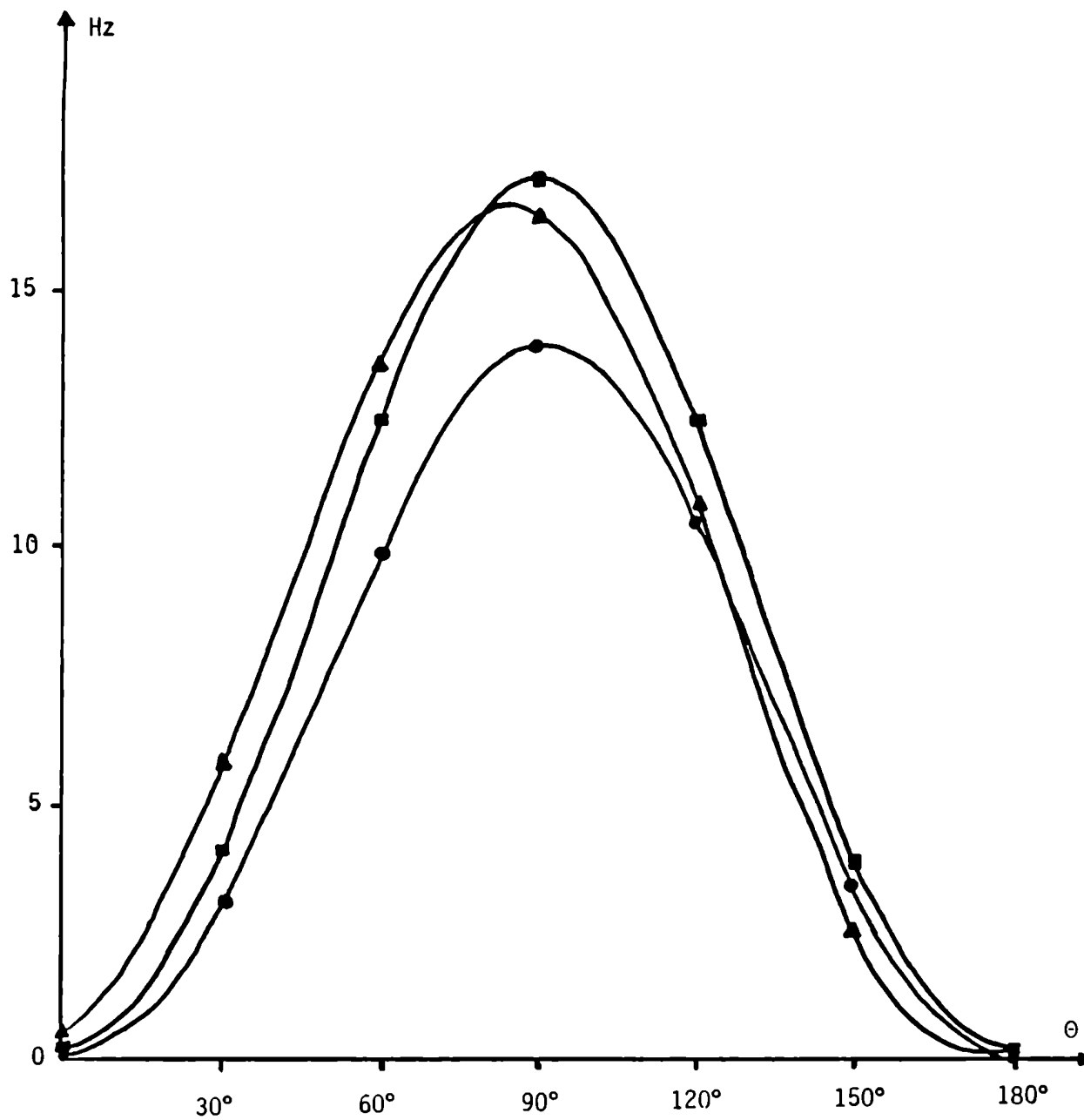


figura 3: Término de contacto de Fermi de la componente π del acoplamiento F-F en IIa (■), IIb (▲) y IIc (●). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis-trans entre ambos núcleos interactuantes.

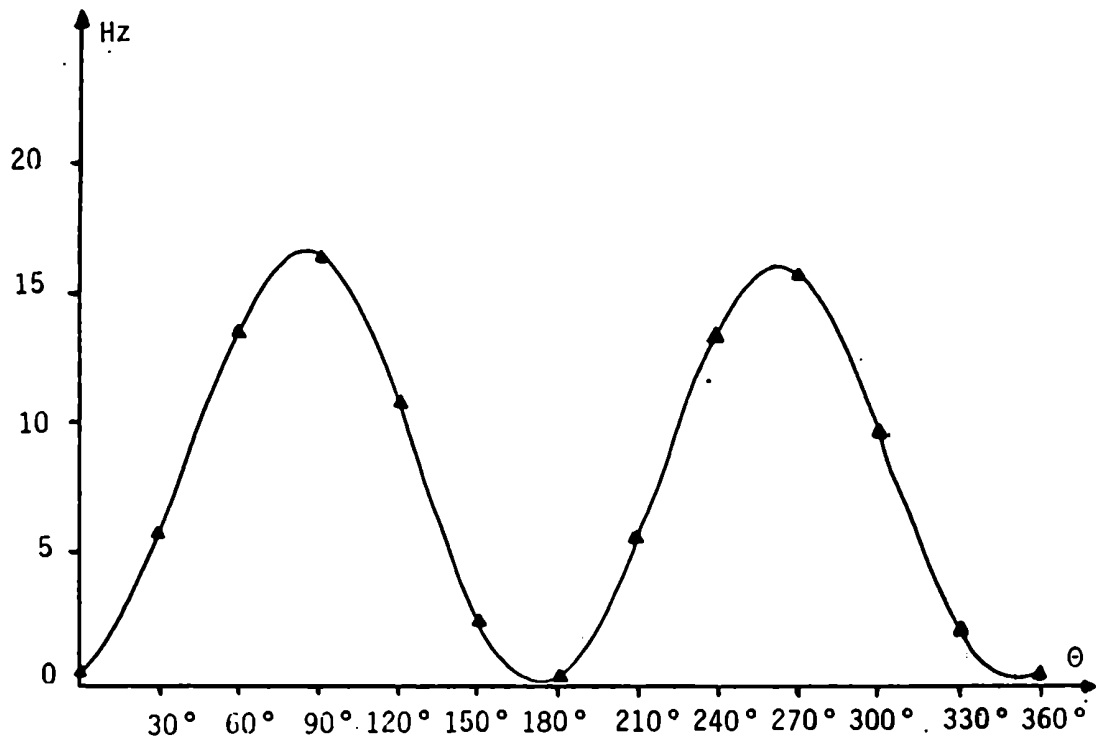


figura 4: Término de contacto de Fermi de la componente π del acoplamiento F-F en IIb (\blacktriangle). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis-trans entre ambos núcleos interactuantes.

puesto IIb (ver figura 4). Esta tendencia también se observa en el compuesto del cis-fluoropropeno /199/.

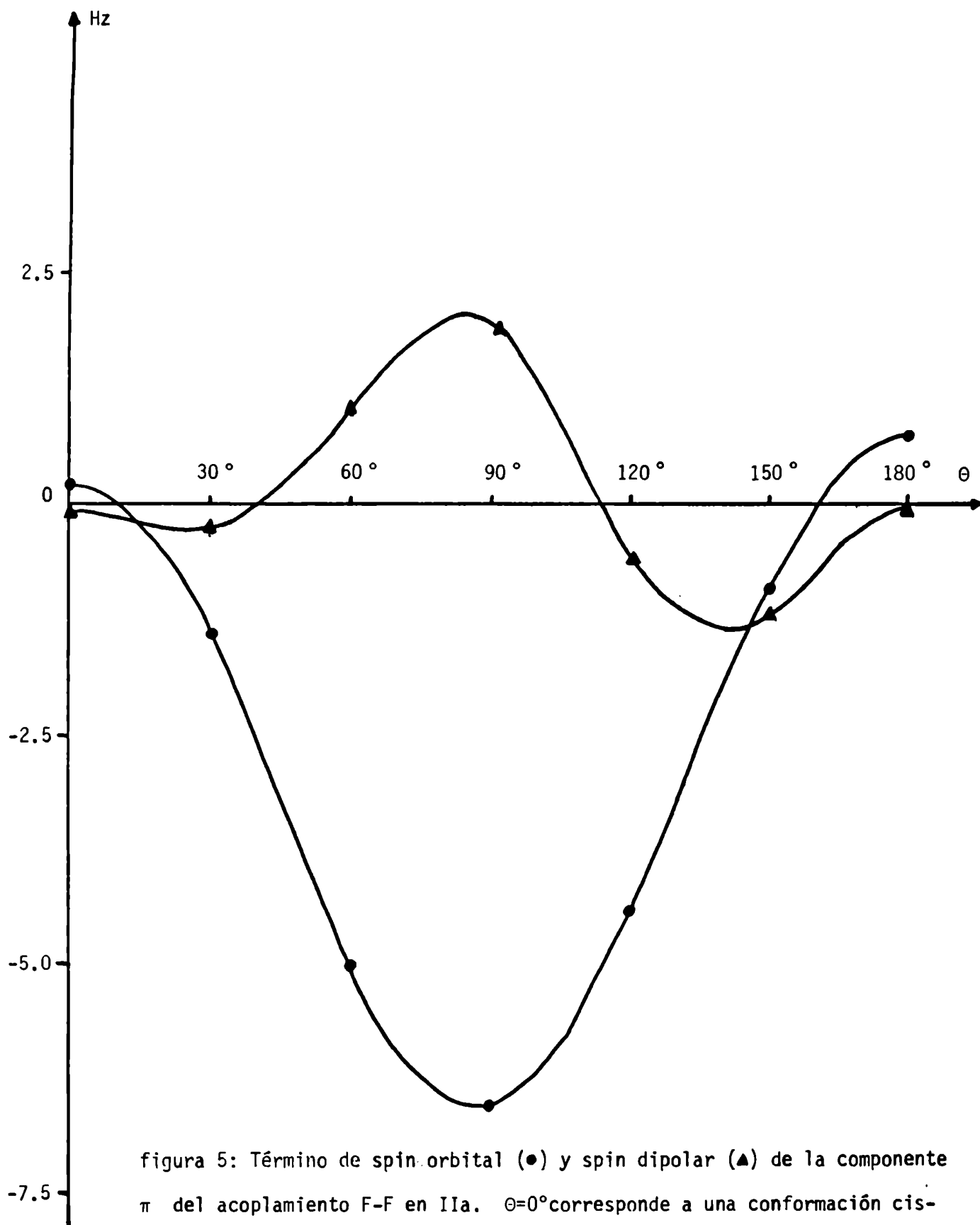
3) A partir de las figuras 3 y 4 se observa un efecto de sustitución, ya que el máximo del acoplamiento π depende del número de átomos de F unidos al C del grupo CFXY. Dicho máximo crece al disminuir el número de átomos de F en dicho grupo. Esta tendencia es similar a la observada en los compuestos cis /199/ y en los acoplamientos F-H en derivados fluorados del tolueno /207/.

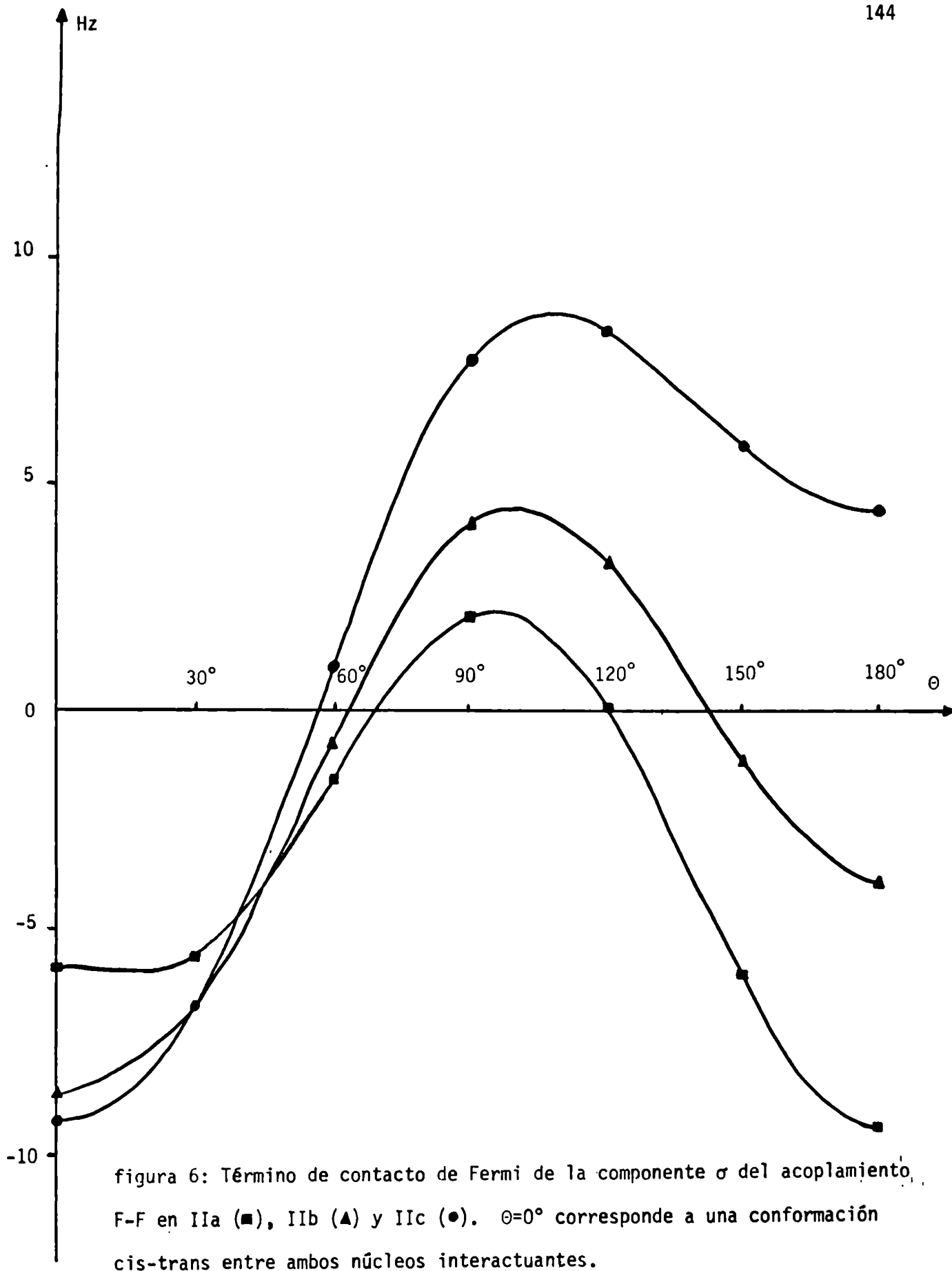
4) Si se comparan los valores obtenidos para IIa, IIb y IIc, con los correspondientes en Ia, Ib y Ic /2,3/, se encuentra que son mayores para los acoplamientos cis que para los trans, lo que indica que el efecto de hiperconjugación es un poco mayor en el primer caso.

5) En la figura 5 se muestran los términos S0 y SD de la contribución π para el compuesto IIa. Para los otros compuestos las tendencias son similares. Se concluye a partir de dicho gráfico que el término S0 también es importante en este caso. El término SD tiene menor importancia pero para algunas posiciones su contribución no es despreciable. En el caso del término SD, la curva tiene un aspecto similar a la correspondiente al término de Fermi (comparar figuras 3 y 5), es decir del tipo $\sin^2\theta$. En cambio, el término SD se aparta en forma notable de dicha ley.

Contribución σ : En la figura 6 se da el término de Fermi de la contribución σ en los compuestos IIa, IIb y IIc. En ella se observa:

1) Hay un efecto de sustitución importante. Esta tendencia difiere de la observada en el compuesto cis /13 /, en el cual dicho efecto sólo se observa para una conformación cis-trans ($\theta=180^\circ$)





En la figura 7 se pueden observar los términos spin orbital y spin dipolar de la contribución σ para el compuesto IIa. Para los compuestos I Ib y I Ic las tendencias son similares. A partir de dicho gráfico se concluye:

2) El término SO toma valores importantes comparados con el término de Fermi mientras que el SD es pequeño, aunque para algunas posiciones también puede influir en el valor total del acoplamiento. Esta tendencia es similar a la observada para la contribución π respectiva (comparar figuras 5 y 7). También en el caso de la contribución σ , el término SO sigue una ley cercana al tipo $\sin^2\theta$ y el término SD se aparta notablemente de ella.

3) Otro hecho que vale la pena destacar es que mientras los términos SO y SD de las contribuciones σ y π se parecen (ver figuras 5 y 7), los correspondientes términos de Fermi difieren bastante (ver figuras 3 y 6). Esta diferencia se acentúa cuanto mayor es el número de átomos de F unidos al grupo CFXY, debido al efecto de sustitución antes mencionado para la contribución σ .

En la tabla II se dan los valores totales de los acoplamientos F-F ($F+SO+SD$) en IIa, I Ib y I Ic, calculados suponiendo libre rotación del grupo fluorometilo. Los mismos se comparan con datos experimentales. Se observa que los resultados teóricos no concuerdan con éstos, hecho que puede deberse a que no todas las posiciones del grupo CFXY sean igualmente probables, por lo que suponer libre rotación resulta inadecuado. En efecto, considerando que para 3-X-propenos (X=halógeno) se encuentra en la bibliografía /208/ que dos conformeros pueden tener una unión C-H o C-X fuera del plano C=C-C, se puede suponer una tendencia similar para el compuesto IIa, y también para el I Ic. En ese caso, la principal contribución proviene de las posiciones $\theta=0^\circ$, 120° y 240° . Teniendo en cuenta la dependencia angular del valor total del acopla-

figura 7: Término spin orbital (●) y spin dipolar (▲) de la componente σ , del acoplamiento F-F en IIa. $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis-trans entre ambos núcleos interactuantes.

Tabla II: Acoplamiento ${}^4J_{F-F}$ en IIa, IIb y IIc. Comparación con resultados experimentales ^{a)}

Compuesto	Teórico ^{b)}	Experimental
IIa	1.39	7.40 ^{c)}
IIb	4.06	--
IIc	8.11	8.75 ^{d)}

a Todos los valores en Hz

b Calculado a partir de los tres términos del acoplamiento (F+S₀+S_D), suponiendo libre rotación del grupo fluorometilo

c Tomado de la referencia /199/

d Tomado de la referencia /200/

miento para los compuestos IIa y IIc (ver figura 8), se ve que para IIa la contribución de $\theta=120^\circ$ es notablemente superior a la de IIc. Si se le da un mayor peso a esta contribución, esto puede aumentar el valor calculado para el acoplamiento de IIa respecto de IIc, reproduciendo adecuadamente los resultados experimentales.

VI.2 Estudio de los mecanismos de transmisión de los acoplamientos F-F de largo alcance en fluorotoluenos sustituidos.

En forma similar al análisis realizado para los fluoropropenos sustituidos, descrito en VI.1, se llevó a cabo el correspondiente estudio en α -fluoro-2- fluorotoluenos sustituidos (ver figura 9).

El interés de este estudio radica en la similitud entre el fragmento formado por la cadena C(metilo)-C(anillo)-C(anillo, unido al F) en los fluorotoluenos, y la cadena C-C=C en los cis fluoropropenos (ver figuras 1 y 9). Debido a esa similitud, se espera obtener resultados parecidos para ambos compuestos y discriminar el efecto de tener una unión aromática en lugar de una unión vinílica en el fragmento.

Se usó nuevamente el método IPPP para estudiar el acoplamiento F-F de cuatro uniones y sus mecanismos de transmisión: a través del espacio y a través de las uniones, descomponiendo esta última en mecanismos σ y π . Se tuvo en cuenta sólo el término de Fermi, ya que los términos S0 y SD resultaron despreciables, de la misma manera que en el caso de los cis-fluoropropenos /3/

La parte transmitida a través del espacio se calcula con los orbitales moleculares ligantes y antiligantes correspondientes a la unión C-F

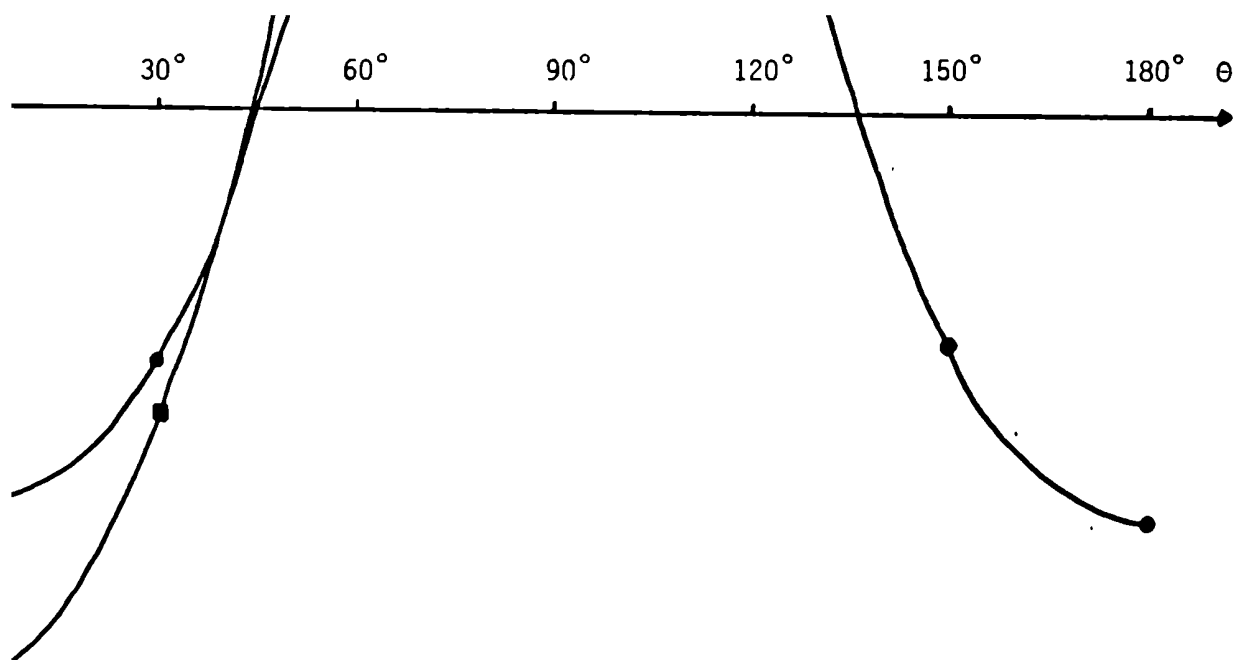
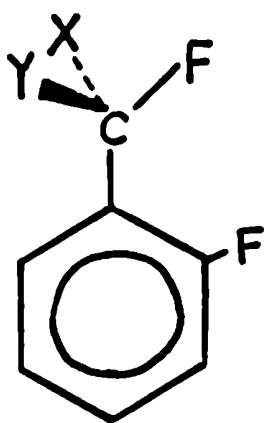


figura 8: Acoplamiento total F-F ($F+S_0+SD$) en IIa (●) y IIc (■). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis-trans entre los núcleos interactuantes.

III



a: X=Y=H

b: X=H; Y≠F

c: X=Y=F

figura 9

(C del anillo) y las uniones C-F, C-X y C-Y (C del metilo), incluyendo además los orbitales moleculares correspondientes a los pares solitarios de los F involucrados. Teniendo en cuenta el valor así obtenido, las contribuciones σ y π se calculan de la misma manera que para el cis-propeno (ver sección VI.1).

También en este caso se estudió la tendencia de todos los acoplamientos al rotar el grupo CFXY alrededor de la unión simple C-C, siendo $\theta=0^\circ$ la conformación dada en la figura 9.

La estructura geométrica usada para hacer estos cálculos fue la de Pople y Gordon /205/.

La tendencia observada en los resultados de cada contribución es similar a la obtenida en los cis-fluoropropenos /2,3,13/, siendo menores las magnitudes correspondientes. Antes de explicar esta diferencia es conveniente detallar las conclusiones para cada contribución.

Parte transmitida a través del espacio:

1) Para el compuesto IIIb esta componente toma valores entre los correspondientes a los compuestos IIIa y IIIc (ver figuras 10 y 11). Esta diferencia se debe a efectos electrónicos producidos por la sustitución /3/.

2) Los mecanismos que definen la tendencia del acoplamiento a través del espacio en función del ángulo θ antes mencionado, son las siguientes:

i) superposición de las nubes electrónicas de ambos núcleos de F. Esto se desprende de los valores grandes y positivos obtenidos para la conformación dada en la figura 1 (ver posición $\theta=0^\circ$ en figuras 10 y 11). Además, esta contribución se reduce rápidamente cuando el F del grupo CFXY se aparta de dicha conformación, lo que refuerza esta hipótesis. Otro hecho que confirma esta afirmación es la dependencia exponencial encontrada entre el acopla-

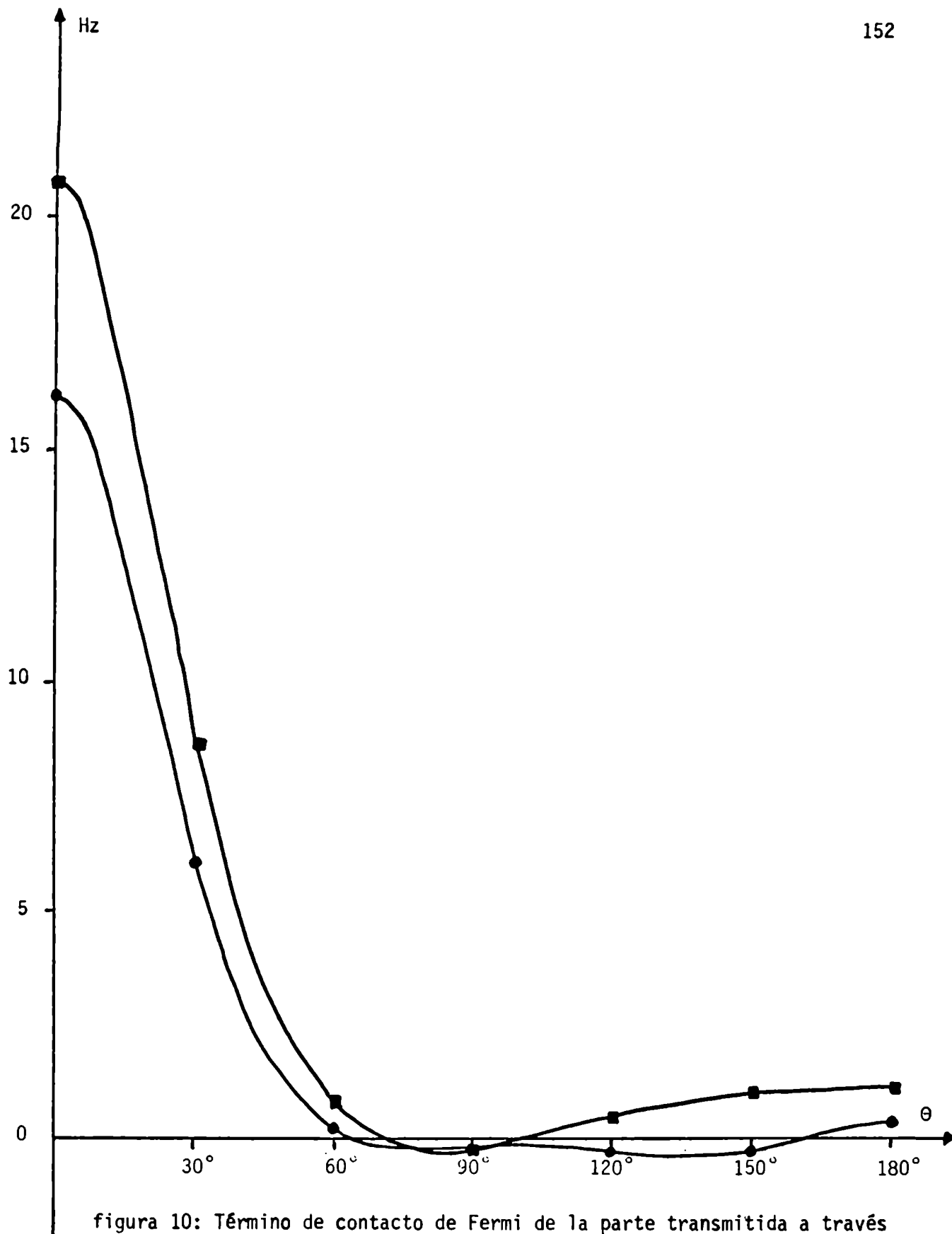


figura 10: Término de contacto de Fermi de la parte transmitida a través del espacio del acoplamiento F-F en IIIa (■) y IIIc (●). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis entre núcleos interactuantes.

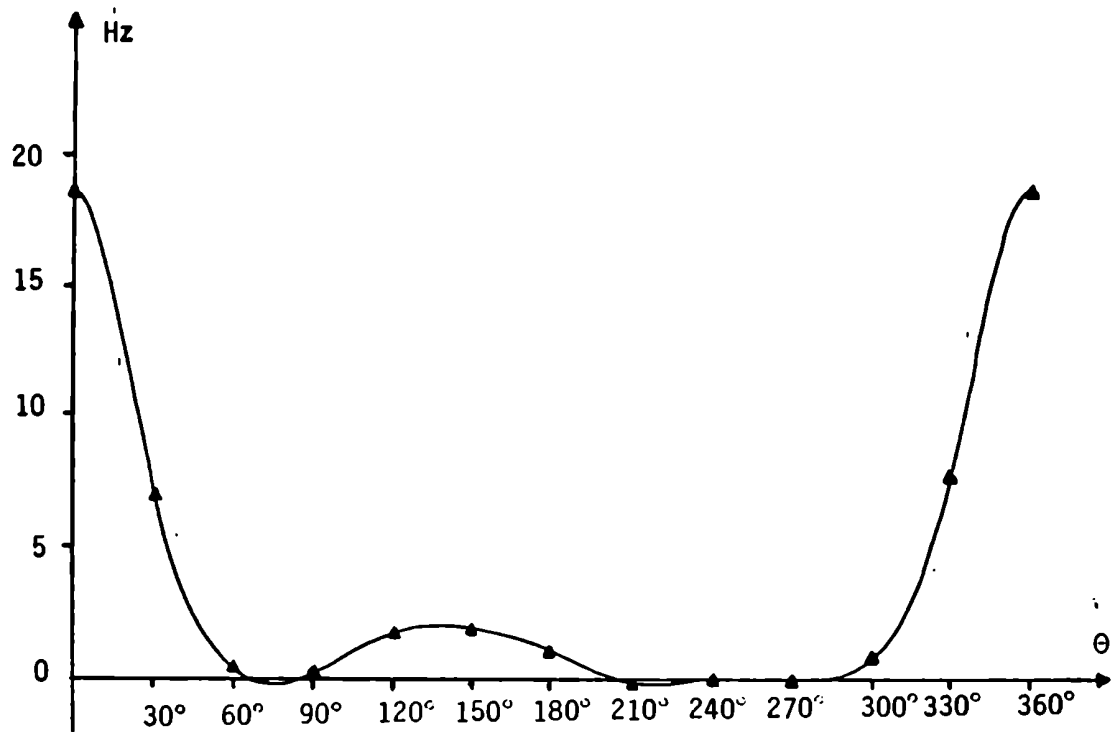


figura 11: Término de contacto de Fermi de la parte transmitida a través del espacio del acoplamiento F-F en IIIb (\blacktriangle). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis entre núcleos interactuantes.

miento F-F en la molécula de 1CH₂F,8F-naftaleno y la distancia F-F correspondiente /7,209/.

ii) superposición de las nubes electrónicas del lóbulo trasero de la unión C-F a la que pertenece el F que participa en el acoplamiento, con la nube electrónica del otro F. Esta hipótesis se sustenta en que se obtiene un valor pequeño y positivo para este acoplamiento en una posición cis-trans ($\theta=180^\circ$). (ver figuras 10 y 11). Además, esta tendencia se inhibe cuando los otros átomos unidos al C del grupo CFXY son también F (compuesto IIIc; ver figura 10). Este comportamiento es similar al observado en los acoplamientos C-F respectivos /6/.

iii) superposición de los orbitales del F vinílico con una unión C-X, distinta a la que contiene el otro F interactuante. Se observa este efecto sólo cuando X=H. El efecto es más fuerte en el compuesto IIb que en el compuesto IIIa, por lo que se observa un efecto electrónico de sustitución, al igual que para los correspondientes acoplamientos C-F /6/.

Contribución π : La misma se origina nuevamente en un efecto de hiperconjugación, como se desprende del hecho de obtener el máximo de estos acoplamientos para $\theta=90^\circ$ (ver figuras 12 y 13). Valen también para esta contribución las observaciones dadas en 2) y 3) para la correspondiente a los trans-fluoropropenos. Comparando el apartamiento de la ley $\text{sen}^2\theta$ en los fluorotoluenos y en los cis-fluoropropenos, se observa que para el compuesto Ib el apartamiento es mayor que para el compuesto IIb, ya que el primer máximo del acoplamiento π se da para $\theta=115^\circ$, en el primer compuesto, y para $\theta=85^\circ$, en el segundo, estando este último más próximo a $\theta=90^\circ$.

Contribución σ : Para la misma se observa (ver figura 14 para IIIa y IIIc,

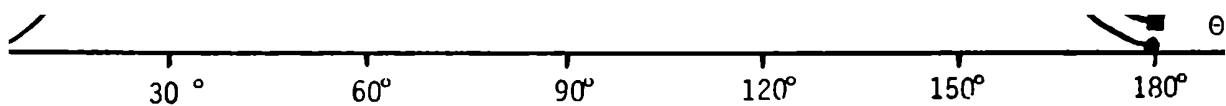


figura 12: Término de contacto de Fermi de la componente π del acoplamiento F-F en IIIa (■) y IIIc (●). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis entre núcleos interactuantes.

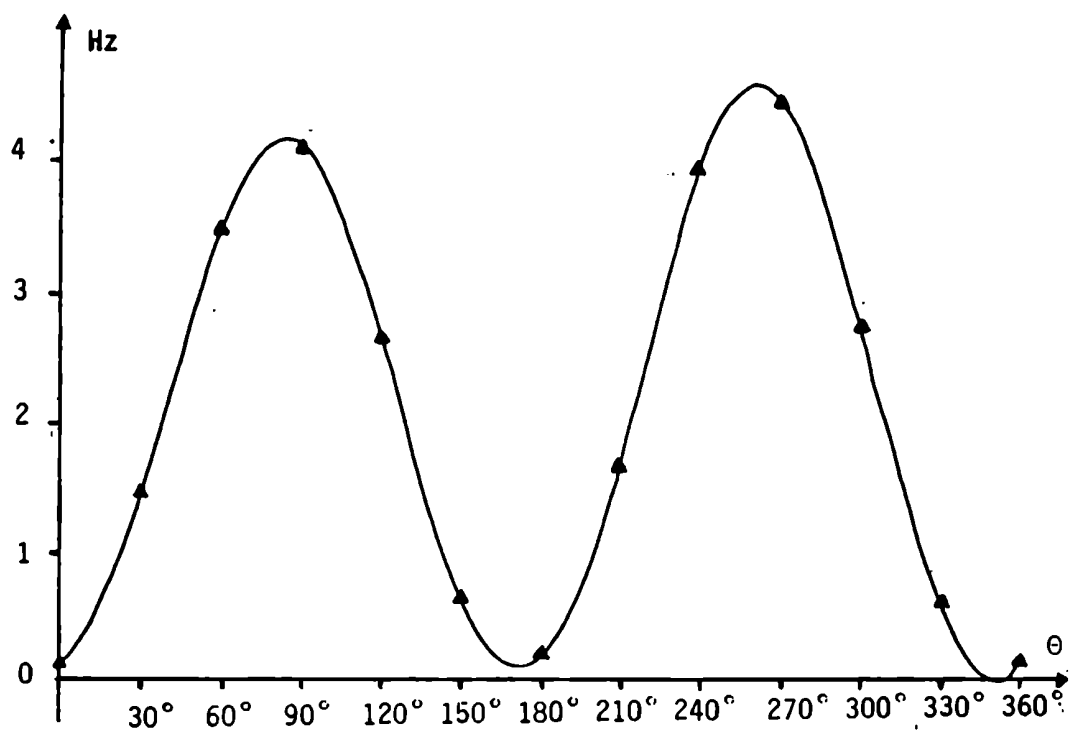


figura 13: Término de contacto de Fermi de la componente π del acoplamiento F-F en IIIb (\blacktriangle). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis entre núcleos interactuantes.

y figura 15 para IIIb):

- 1) El efecto de sustitución no es demasiado notable. Este efecto se hace notar sólo levemente para los valores obtenidos entre $\theta=90^\circ$ y $\theta=180^\circ$.
- 2) Los acoplamientos obtenidos para $\theta=0^\circ$ son mayores en valor absoluto que los obtenidos para $\theta=180^\circ$.

Los menores valores obtenidos para cada contribución respecto de los obtenidos para los compuestos Ia, Ib y Ic /2,3,13/ se deben a que la distancia C-C aromática es más larga que la distancia doble C-C en dichos compuestos, lo que produce una mayor separación entre los átomos de fluor IIIa, IIIb y IIIc en una conformación como la dada en la figura 9. Esto reduce la parte transmitida a través del espacio en los últimos compuestos. La contribución σ , a su vez, disminuye debido a que la unión aromática C-C tiene menor carácter s que la correspondiente al compuesto vinílico. También disminuye la contribución π debido a que el sistema π vinílico es más eficiente que el aromático para transmitir información por contacto de Fermi /210/.

En la tabla III se muestran los valores promediados de los acoplamientos F-F en IIIa, IIIb y IIIc, suponiendo libre rotación del grupo CFXY, y se comparan estos resultados con datos experimentales. La magnitud y relación entre los valores experimentales no se puede reproducir al mismo tiempo con este método (valores próximos para IIIa y IIIb, separados del correspondiente a IIIc, siendo el valor de IIIb, intermedio entre el de IIIa y IIIc), para ningún valor de θ , como se desprende de la observación de la figura 16. En ella se muestra la tendencia de los acoplamientos totales para los tres compuestos. Se concluye que se puede reproducir la tendencia de tener un valor intermedio para IIIb, si se supone que algunas posiciones son más proba-

figura 14: Término de contacto de Fermi de la componente σ del acoplamiento F-F en IIIa (■) y IIIc (●). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis entre núcleos interactuantes.

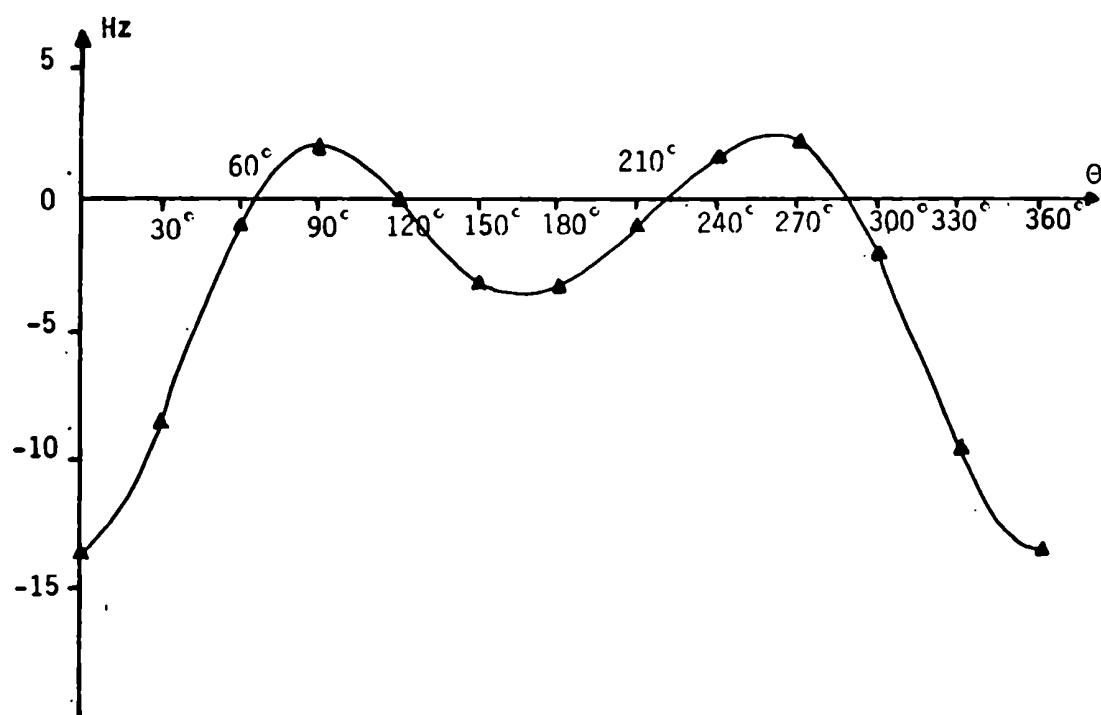


figura 15: Término de contacto de Fermi de la componente σ del acoplamiento F-F en IIIb (\blacktriangle). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis entre ambos núcleos interactuantes.

Tabla III: Término de contacto de Fermi de los acoplamientos F-F en IIIa, IIIb y IIIc. Valores promediados y comparación con resultados experimentales.

Compuesto	Teórico ^{b)}	Experimental
IIIa	2.10	0.8 ^{c)}
IIIb	2.42	1.3 ^{c)}
IIIc	2.28	13.0 ^{d)}

a Todos los valores en Hz

b Valores obtenidos suponiendo libre rotación del grupo CFXY.

c Tomado de la referencia /211/

d Tomado de la referencia /212/

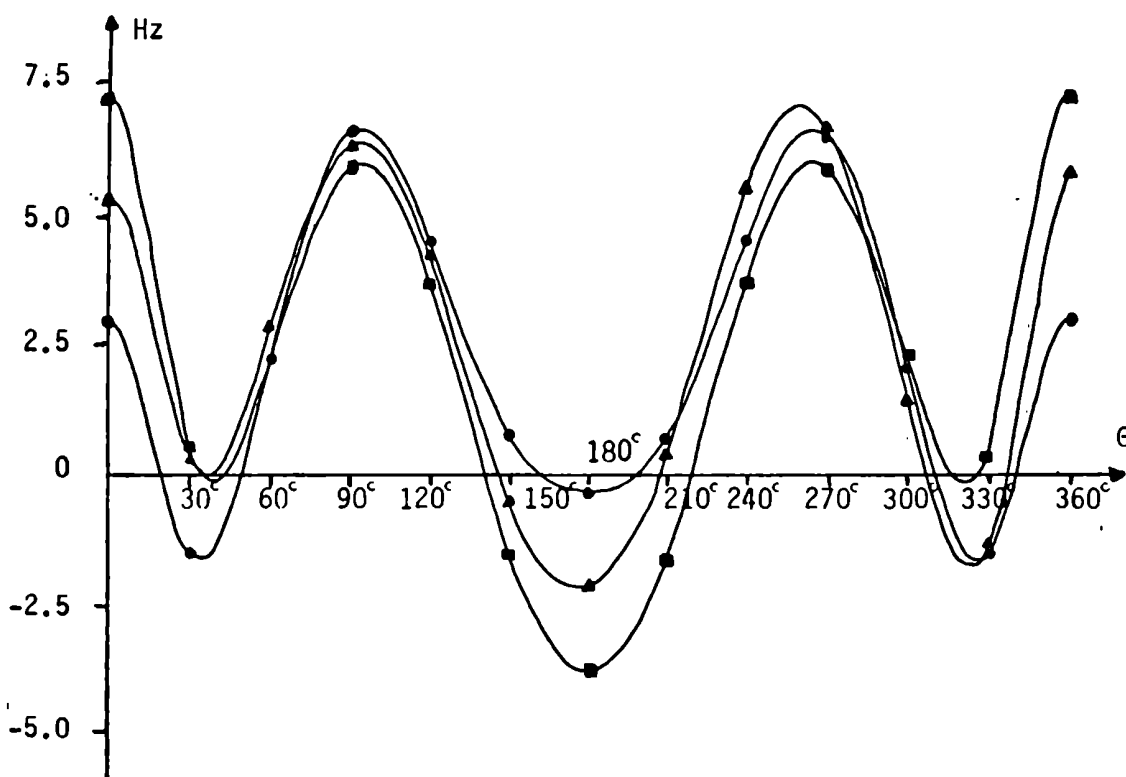


figura 16: Término de contacto de Fermi del acoplamiento total F-F en IIIa (■), IIIb (▲) y IIIc (●). $\theta=0^\circ$ corresponde a una conformación cis entre ambos núcleos interactuantes.

bles que otras, por ejemplo, 120° , por similitud con los cis-fluoropropenos.

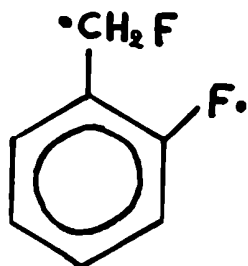
VI.3 Estudio de los mecanismos de transmisión de los acoplamientos $^3J_{C(\alpha)-F}$ en derivados fluorados del ortofluorotolueno.

A fin de interpretar resultados experimentales obtenidos en la Universidad de Monach, Australia /213/ para acoplamientos de tres uniones J_{C-F} en fluorotoluenos sustituidos (ver figuras 17-20), se encaró el estudio de dichos acoplamientos en los compuestos mostrados en la figura 9.

El procedimiento seguido para hacer este análisis fue el mismo que en el caso de los acoplamientos F-F en los mismos compuestos (ver sección VI.2). Así, se usó la estructura geométrica de Pople y Gordon /205/ y se estudiaron las contribuciones σ , π y a través del espacio (T.S.), en forma similar. También se supuso que el término de Fermi es el predominante, ya que algunos cálculos hechos para los términos spin orbital y spin dipolar para distintas posiciones del grupo CFXY, mostraron que los mismos son despreciables.

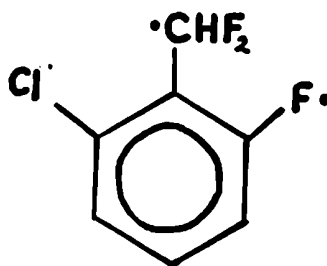
En la figura 21 se muestra el término de contacto de Fermi del acoplamiento total $^3J_{C(\alpha)-F}$ en IIIa, y las contribuciones σ y T.S. a dicho acoplamiento. En las figuras 22 y 23 se muestran los resultados correspondientes a los compuestos IIIb y IIIc, respectivamente, en forma similar. La contribución π para los tres compuestos puede verse en la figura 24. Las conclusiones que se extraen de estas figuras se exponen a continuación:

1) La contribución π es pequeña y negativa para los tres compuestos (ver figura 24), por lo que la mayor parte del acoplamiento se transmite por el sistema σ y a través del espacio (ver figuras 21-23). No se observa para esta contribución un efecto marcado de sustituyente.



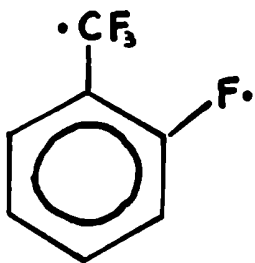
4.8 Hz

figura 17



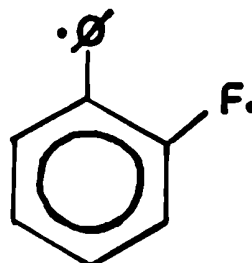
4.4 Hz

figura 18



1.1 Hz

figura 19



1.1 Hz

figura 20

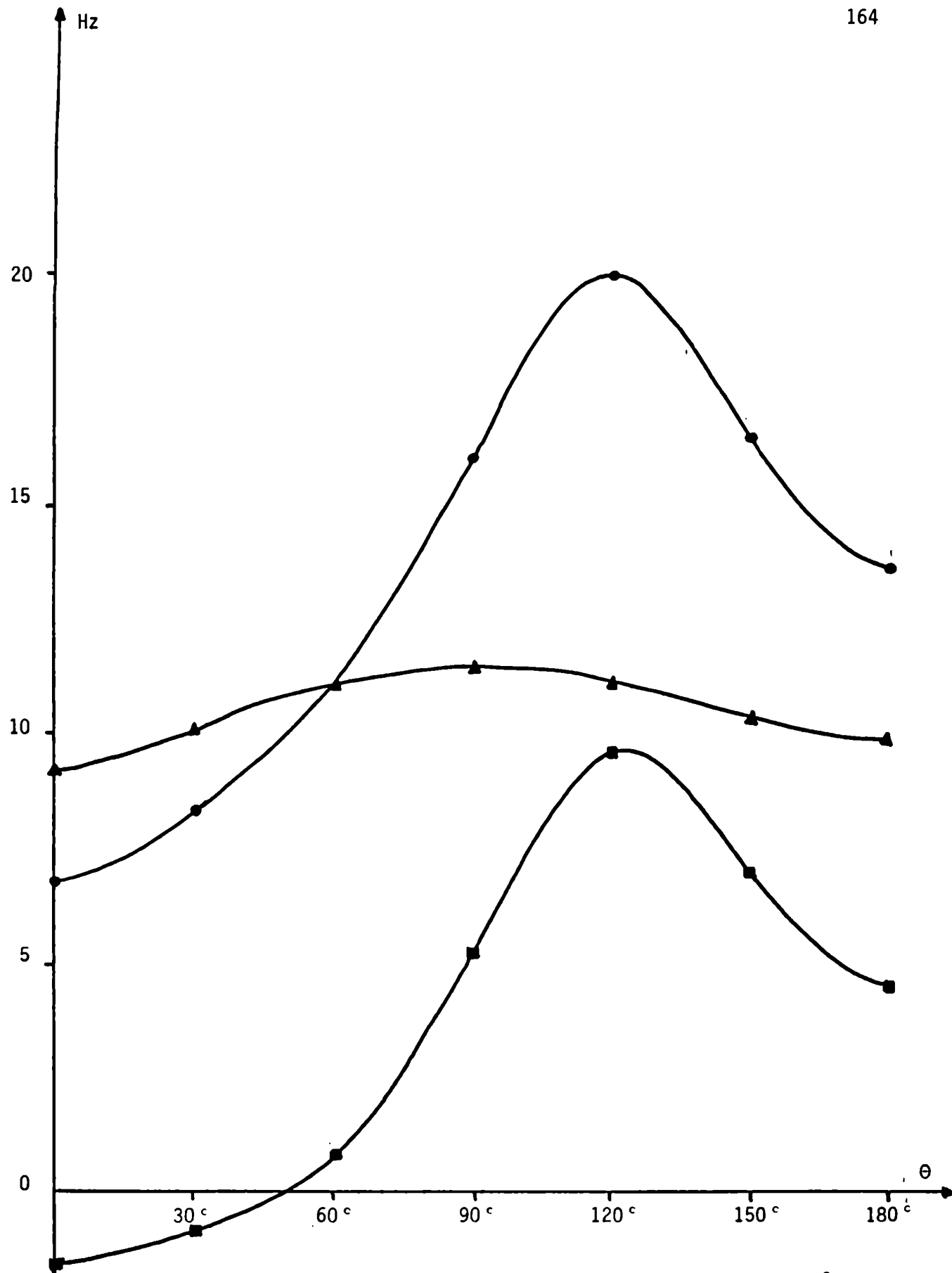


figura 21: Término de contacto de Fermi del acoplamiento total ${}^3J_{C(\alpha)-F}(\theta)$ en IIIa. Contribuciones σ (▲) y T.S. (■) a dicho acoplamiento. $\theta=0^\circ$ corresponde a la conformación dada en la figura 9.

figura 22: Término de contacto de Fermi del acoplamiento total ${}^3J_{C(\alpha)-F}$ (●) en IIIb. Contribución σ (▲) y T.S. (■) a dicho acoplamiento. $\theta=0^\circ$ corresponde a la conformación dada en la figura 9.

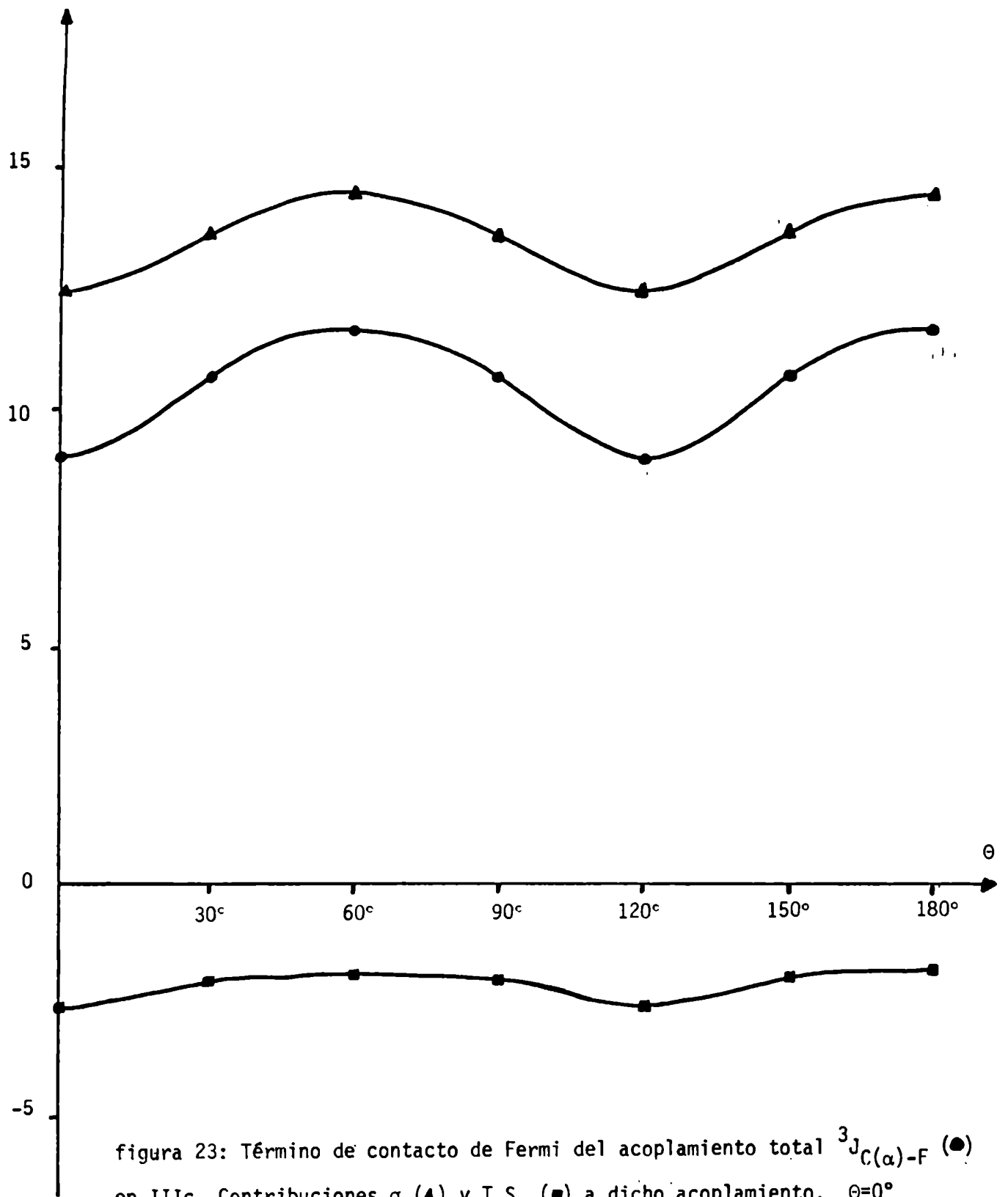


figura 23: Término de contacto de Fermi del acoplamiento total ${}^3J_{C(\alpha)-F}$ (●) en IIIc. Contribuciones σ (▲) y T.S. (■) a dicho acoplamiento. $\theta=0^\circ$ corresponde a la conformación dada en la figura 9.

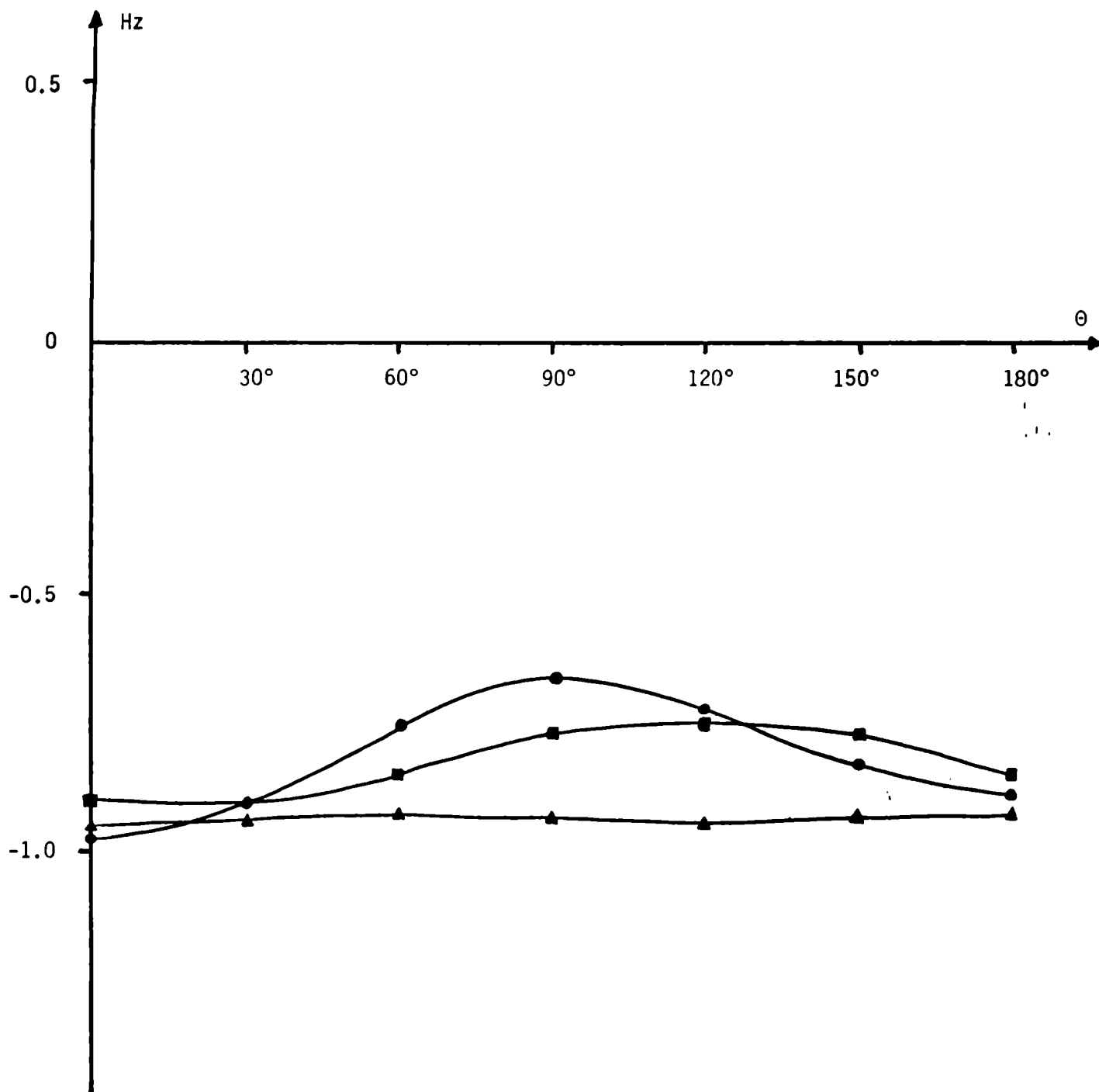


figura 24: Término de contacto de Fermi de la contribución π al acoplamiento ${}^3J_{C(\alpha)-F}$ en IIIa (●), IIIb (■) y IIIc (▲). $\theta=0^\circ$ corresponde a la conformación dada en la figura 9.

2) La contribución σ varía poco en función de θ ; para los compuestos IIIa y IIIb toma valores entre 10 y 12 Hz, siendo un poco mayor para IIIc. Se observa para esta contribución un efecto de sustituyente mayor que en el caso de la contribución π .

3) Para la contribución σ hay dos mecanismos que favorecen la transmisión del acoplamiento:

i) superposición de las nubes electrónicas del F unido al anillo y del H en el grupo CFXY. Esto puede verse en la figura 22. En efecto, en dicha figura, se observa que hay un máximo del acoplamiento para esa situación ($\theta=120^\circ$). En la figura 21 debería obtenerse un máximo también en $\theta=120^\circ$; sin embargo, parecería ser que la presencia del otro H en el compuesto IIIa, respecto del IIIb, es el responsable de que el máximo se encuentre en $\theta=90^\circ$ (ver figura 21).

ii) superposición de las nubes electrónicas del F unido al anillo y del lóbulo trasero de la unión C-H en el grupo CFXY. Esto también se desprende de la figura 22, en la que se observa la presencia de un máximo para dicha posición ($\theta=300^\circ$). El correspondiente máximo en la figura 21 debería observarse para $\theta=60^\circ$. Así, se puede pensar que el máximo en $\theta=90^\circ$ antes aludido es debido a un promedio entre este efecto y el anterior, debiéndose a la presencia de ambos hidrógenos.

También se encuentran dos mecanismos que inhiben el acoplamiento:

i) enfrentamiento de las nubes electrónicas del F unido al anillo y de un átomo de F unido a CFXY. Esto se ve en la figura 21, en la que se obtiene un mínimo para esta situación ($\theta=0^\circ$); en la figura 22, en la que se obtienen mínimos para $\theta=0^\circ$ y $\theta=240^\circ$, y en la figura 23 ($\theta=0^\circ, 120^\circ$, repitiéndose un mínimo cada 120°).

ii) enfrentamiento de las nubes electrónicas del F unido al anillo y del lóbulo trasero de una unión C-F en CFXY. Esto se ve en la figura 21, en la que se obtiene un mínimo en esa situación ($\theta=180^\circ$). Correspondientemente deberían obtenerse mínimos en $\theta=60^\circ$ y $\theta=180^\circ$ para IIIb (ver figura 22), pero el efecto del mecanismo descrito en i) es más fuerte que éste.

4) En el caso de la contribución T.S. el mecanismo predominante es la superposición de la nube electrónica del F unido al anillo con la nube electrónica del H unido al grupo CFXY, como puede verse en la figura 21, en la que se obtiene un máximo para esa posición ($\theta=120^\circ$), a diferencia de lo que ocurre con la contribución σ . También se obtiene un máximo para esa situación ($\theta=120^\circ$) en el caso del compuesto IIIb (ver figura 22).

Nuevamente, los mínimos del acoplamiento T.S. se corresponden con los del acoplamiento σ , aunque en el caso del compuesto IIIb, falta el máximo correspondiente a $\theta=300^\circ$, obteniéndose un valor parejo entre $\theta=240^\circ$ y $\theta=360^\circ$.

Estos resultados son similares a los obtenidos para el término de contacto de Fermi de la contribución T.S. del acoplamiento $^3J_{C(\alpha)-F}$ en cis-fluoropropenos sustituidos /3/. También en este caso se observa una disminución de los valores máximos del acoplamiento en los fluorotoluenos, hecho que se debe a la mayor distancia C-F en estos últimos, según se discutió en forma similar para los acoplamientos F-F respectivos.

5) En los compuestos IIIa y IIIb se observa que la parte transmitida a través del espacio presenta variaciones notables, y da la tendencia del valor total del acoplamiento (ver figuras 21 y 22). En cambio para IIIc (ver figura 23) la tendencia es pareja para todas las contribuciones.

En la tabla IV se dan los valores promediados del acoplamiento total de Fermi, suponiendo libre rotación del grupo CFXY. Dichos valores se comparan con los datos experimentales dados anteriormente /213/ y para completar el análisis se exponen los valores correspondientes a las contribuciones σ , π y T.S. . El valor obtenido para IIIa es mayor que el correspondiente a IIIb, y éste, a su vez, es mayor que el de IIIc. Esta tendencia concuerda con la experimental. Sin embargo, los valores calculados son superiores a los experimentales, lo que puede atribuirse a un valor exagerado predicho por la función de onda INDO para la contribución σ en los tres compuestos.

VI.4 Aplicación del método IPPP con orbitales d al estudio de mecanismos de transmisión del acoplamiento P-P.

Duangthai y Webb realizaron una serie de estudios de acoplamientos ${}^1J_{\text{Si-C}}$, ${}^1J_{\text{Si-F}}$ /214/, ${}^1J_{\text{P-C}}$, ${}^1J_{\text{P-F}}$ /215/, ${}^1J_{\text{P-N}}$ /216/ y ${}^1J_{\text{P-P}}$ /217/ aplicando el método de las perturbaciones finitas y analizando la importancia de incluir orbitales 3d en la base atómica de los átomos de la segunda fila. Los autores encontraron que en algunos casos, entre ellos los acoplamientos ${}^1J_{\text{P-P}}$, los orbitales 3d son indispensables para reproducir adecuadamente los resultados experimentales.

También Galasso aplicó el método de las perturbaciones finitas para analizar acoplamientos ${}^nJ_{\text{P-C}}$ y ${}^1J_{\text{P-P}}$, usando bases sp y spd en ambos casos /218/ aunque en el caso de los acoplamientos estudiados por él (${}^nJ_{\text{P-C}}$ en fosforinas y ${}^1J_{\text{P-P}}$ en difosfinas) la extensión de la base no parecía mejorar los resultados obtenidos.

Tabla IV: Término de contacto de Fermi del acoplamiento total ${}^3J_{C(\alpha)-F}$ en IIIa, IIIb y IIIc. Valores promediados y resultados experimentales. Contribuciones σ , π y T.S. ^{a)}

${}^3J_{C(\alpha)-F}$	IIIa	IIIb	IIIc
σ	10.59	11.82	13.53
π	-0.80	-0.84	-0.94
T.S.	3.90	1.41	-2.12
TOTAL($\sigma+\pi$ +T.S.)	13.68	12.39	10.47
Exp. ^{b)}	4.8	4.4 ^{c)}	1.1

a Todos los valores en Hz

b Tomados de la referencia /213/

c Corresponde al compuesto de la figura 18

Del análisis de los datos dados por los autores mencionados surgió la hipótesis de que en el caso de los acoplamientos dominados por un mecanismo de transmisión a través del espacio, en los que intervienen los pares no ligantes de al menos un átomo de fósforo, se necesita extender la base del INDO de manera de incluir orbitales 3d para los átomos de la segunda fila, a fin de reproducir adecuadamente las tendencias experimentales. En base a ello se desarrolló el método IPPP con orbitales 3d descrito en el capítulo V, para verificar la hipótesis enunciada.

Una molécula que se consideró apropiada para verificar este hecho es la de la bis(difluorofosfino)amina (ver figura 25, X=H). Dicha elección se basa en los siguientes hechos.

En compuestos de este tipo se han observado acoplamientos P-P muy grandes. En la tabla V se dan algunos ejemplos. Se han observado además ciertas características interesantes para los mismos:

- a) dependen marcadamente de la temperatura /219,220/.
- b) se reducen notablemente por formación de cationes /221a,224/.
- c) se reducen también en forma marcada por formación de complejos con metales /225/ y con moléculas que contengan boro, como ser BH_3 /220/.

Además, para el compuesto con $X=CH_3$, hay estudios realizados con rayos X /226/ que demuestran que los pares solitarios de ambos átomos de P se superponen. Este hecho sugiere que la superposición de los pares no ligantes del P en este tipo de compuestos, constituye un mecanismo muy eficiente de transmisión del acoplamiento /13,220/.

La tendencia observada en el caso en que se forman complejos sustenta esta afirmación, ya que una molécula de BH_3 complejada con este tipo de compuestos, remueve un par solitario del plano formado por las uniones

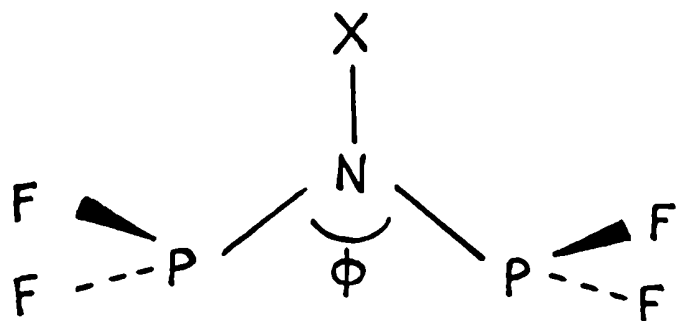


figura 25

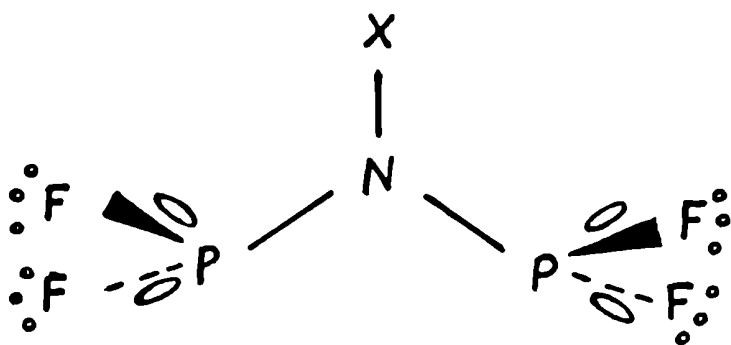


figura 26

Tabla V: Acoplamientos ^{31}P - ^{31}P medidos en bis(difluorofosfino) aminos del tipo $\text{XN}(\text{PF}_2)_2$ ^{a)}

X	$2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$
GeH_3	405.0 ^{b)}
SiH_3	367.6 ^{c)}
CH_3	437.0 ^{d)} ; 442.0 ^{e)}
CH_2CH_3	446.0 ^{f)}
Ph	382.0 ^{e)}

a Todos los valores en Hz

b Tomado de la referencia /219/

c Tomado de la referencia /220/

d Tomado de la referencia /221/

e Tomado de la referencia /222/

f Tomado de la referencia /223/

P-N-P. Esta tendencia fue observada por rayos X en la molécula de $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$ /227/ en la que además se observa un incremento del ángulo $\hat{\text{PNP}}$ a 131.6° , respecto del observado en el compuesto no complejado, 118.9° .

En base a las tendencias expuestas precedentemente, se consideró que la molécula de $\text{HN}(\text{PF}_2)_2$ era un buen ejemplo para confirmar la influencia de los orbitales 3d en los valores predichos teóricamente, y también para analizar la naturaleza de la transmisión del acoplamiento.

Para hacer este estudio se usó, como ya se mencionó anteriormente, el método IPPP con base sp y spd. En ambos casos se tuvieron en cuenta los términos de Fermi (F), spin orbital (SO) y spin dipolar (SD) y se analizaron los mecanismos de transmisión a través del espacio y a través de las uniones, y el valor total del acoplamiento para distintos valores del ángulo $\hat{\text{PNP}}$ (θ), a fin de verificar la tendencia observada por formación de complejos.

La estructura usada fue la siguiente: para las distancias P-F y P-N y para el ángulo $\hat{\text{FPN}}$ se usaron datos tomados de un estudio por rayos X en la molécula $\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2$ /226/, la distancia N-H se tomó del modelo standard de Pople y Gordon /205/. Para el átomo de nitrógeno, se supuso una hibridización plana, resultado que corresponde a la molécula estudiada por rayos X, antes mencionada.

En cuanto a la base usada para hacer el cálculo de la parte transmitida a través del espacio, se aplicaron diferentes criterios para las bases sp y spd. En el caso de la base sp, la misma está formada por los orbitales moleculares localizados que representan a los cuatro orbitales ligantes y antiligantes de las uniones P-F, y los pares solitarios de los átomos de F y P (ver figura 26).

La base atómica local que se define a priori para obtener esa base molecular localizada está constituida por los orbitales atómicos de valencia

de los átomos de P y F involucrados. En el proceso de localización se obtienen cuatro orbitales moleculares vacantes y 18 ocupados, adecuadamente localizados, es decir, con autovalor próximo a 1, según indica el método de Engelmann /1/.

La forma de extender este proceso de localización al caso en que se considera una base spd, es incluyendo en la base atómica definida a priori, los orbitales 3d correspondientes a los átomos de P. De esta manera se obtienen 13 orbitales moleculares vacantes y 18 ocupados bien localizados (con autovalor próximo a 1).

En todos los casos, la parte transmitida a través de las uniones se obtuvo por diferencia entre el valor total y la parte transmitida a través del espacio.

Por último, la parametrización usada, fue la de Santry /35/.

En la tabla VI se dan las contribuciones de Fermi, S0 y SD a los valores del acoplamiento calculados con base sp y spd para un ángulo $\Theta=115^\circ$ (próximo al experimental, $\Theta=116^\circ$, medido por rayos X en $\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2$ /226/). Se concluye a partir de dichos valores que los mismos son mayores en módulo para una base spd que para una base sp en todos los casos y, además, los términos S0 y SD resultan despreciables, por lo que el estudio de la tendencia de dichos valores en función del ángulo Θ se puede llevar a cabo considerando el término de Fermi solamente. Sin embargo, es conveniente destacar que con la base spd se obtiene una contribución spin orbital de -9.19 Hz, valor que resulta superior a las contribuciones de este tipo que se habían obtenido hasta el momento para la parte transmitida a través del espacio (ver referencia /2/ y las allí citadas).

Se observa además en dicha tabla, que el valor total predicho por

Tabla VI: Contribuciones de Fermi, spin orbital y spin dipolar al acoplamiento total ${}^2J_{p-p}$ y a las partes transmitidas a través del espacio y por las uniones en el compuesto $\text{HN}(\text{PF}_2)_2$, con base sp y spd a),b),c)

		TOTAL	T.S.	T.B.
Fermi	sp	134.05	162.32	-28.72
	spd	182.73	347.72	-164.99
SO	sp	-0.15	0.23	-0.38
	spd	-3.56	-9.19	-5.63
SD	sp	0.37	0.02	0.35
	spd	-1.54	-0.37	-1.17
Exp. d)		437.0 e)		
		442.0 f)		

a Todos los valores en Hz

b Los datos dados en esta tabla son para un ángulo $\hat{\text{PNP}} = 115^\circ$

c El valor experimental del ángulo $\hat{\text{PNP}}$ en el compuesto $\text{PF}_2\text{-NCH}_3\text{-PF}_2$, medido por rayos X es de $116^\circ/226/$

d Valor correspondiente al compuesto $\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2$. Ver otros valores en la Tabla V.

e Tomado de la referencia /221/

f Tomado de la referencia /222/

el método tanto con base sp como con base spd resulta inferior al valor experimental. Sin embargo, el valor dado por la base spd concuerda mejor con éste. En la tabla VII pueden verse los valores totales del acoplamiento P-P (contribución de Fermi solamente) calculados con base sp y spd para el compuesto $\text{HN}(\text{PF}_2)_2$, para distintos valores del ángulo Θ . De los datos dados en la misma se concluye que hay una marcada dependencia del acoplamiento total con dicho ángulo. La dependencia predicha con base spd es mucho más marcada que con base sp. De esta forma, si se supone que el ángulo $\hat{\text{PNP}}$ para el compuesto $\text{HN}(\text{PF}_2)_2$ en estado líquido es menor que el medido para el compuesto $\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2$ (116°) en estado sólido, la base spd predice un incremento del acoplamiento mayor que la base sp, con lo que el valor calculado se acerca más al experimental observado en compuestos $\text{XN}(\text{PF}_2)_2$.

Esta dependencia marcada del acoplamiento P-P con el ángulo $\hat{\text{PNP}}$ se observa también para las partes transmitidas a través de las uniones y a través del espacio, como puede verse en la figura 27, donde se representan dichas contribuciones y el valor total del acoplamiento, para una base sp, considerando la contribución de Fermi, solamente. Puede observarse en el mismo que la dependencia es más marcada para la parte T.S. que para la T.B. y que ese mecanismo domina el valor total del acoplamiento en todos los casos. Con base spd, las tendencias son similares pero aumenta el orden de magnitud de los valores obtenidos. En la figura 28 puede verse la comparación de la parte transmitida a través del espacio con base sp y spd. La curva correspondiente a la base sp es la que se observa también en la figura 27. Se concluye que la inclusión de los orbitales 3d en la base aumenta notablemente los valores calculados para la parte T.S., y dado que éste es el mecanismo dominante en la transmisión, eso modifica sustancialmente los valores totales obtenidos.

Tabla VII: Acoplamiento total ${}^2J_{P-P}$ en el compuesto $\text{HN}(\text{PF}_2)_2$ para distintos valores del ángulo $\hat{\text{PNP}}$ a), b)

$\hat{\text{PNP}}$	sp	spd
105	224.19	837.01
110	182.28	380.74
115	134.05	182.60
120	96.13	92.67
116 c)		437.0 d)
		442.0 e)

a Todos los valores en Hz

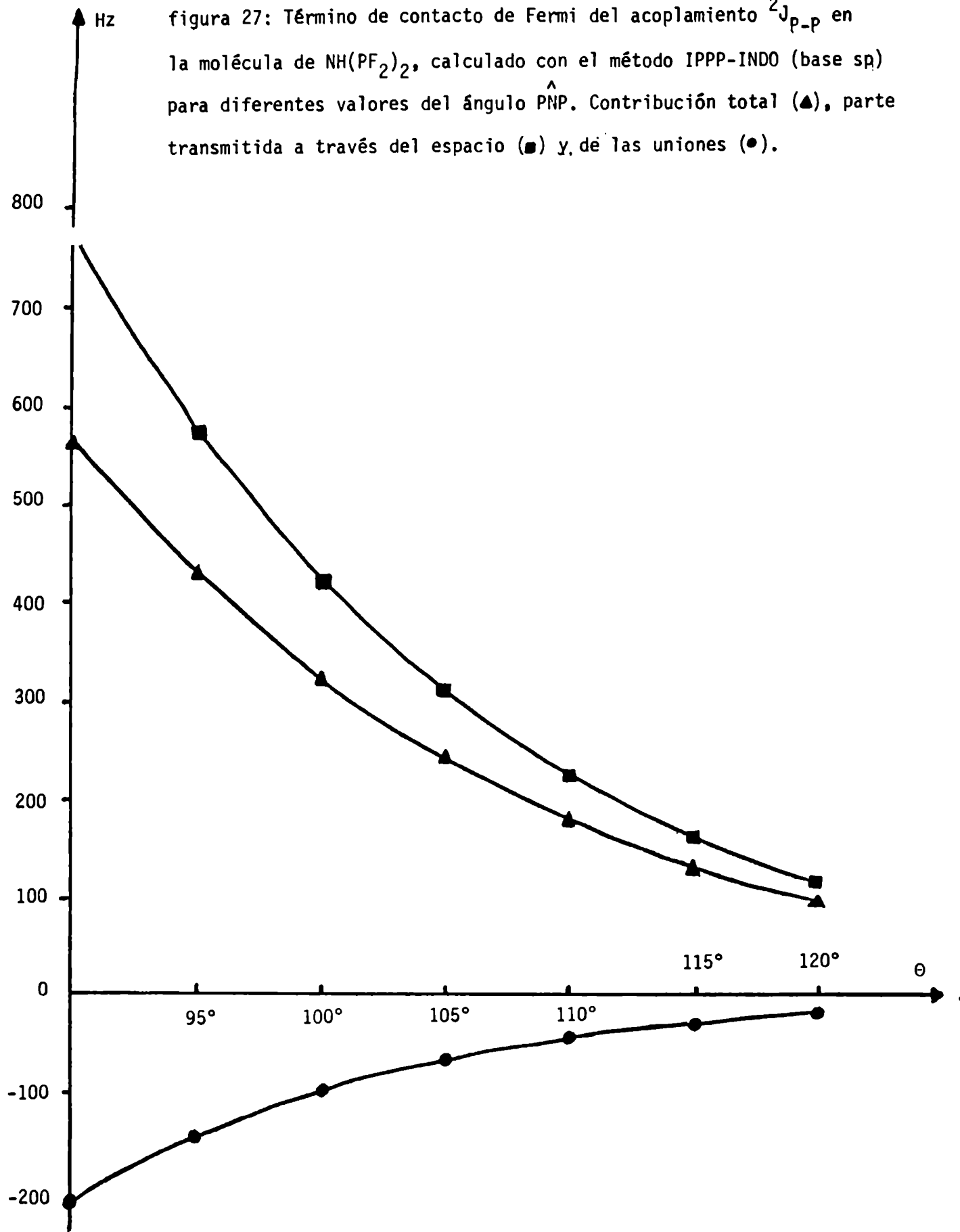
b Se incluye el término de Fermi, solamente

c Valor correspondiente al compuesto $\text{CH}_3(\text{PF}_2)_2$ /226/

d Tomado de la referencia /221/

e Tomado de la referencia /222/

figura 27: Término de contacto de Fermi del acoplamiento ${}^2J_{P-P}$ en la molécula de $NH(PF_2)_2$, calculado con el método IPPP-INDO (base sp) para diferentes valores del ángulo $\hat{P}NP$. Contribución total (\blacktriangle), parte transmitida a través del espacio (\blacksquare) y de las uniones (\bullet).



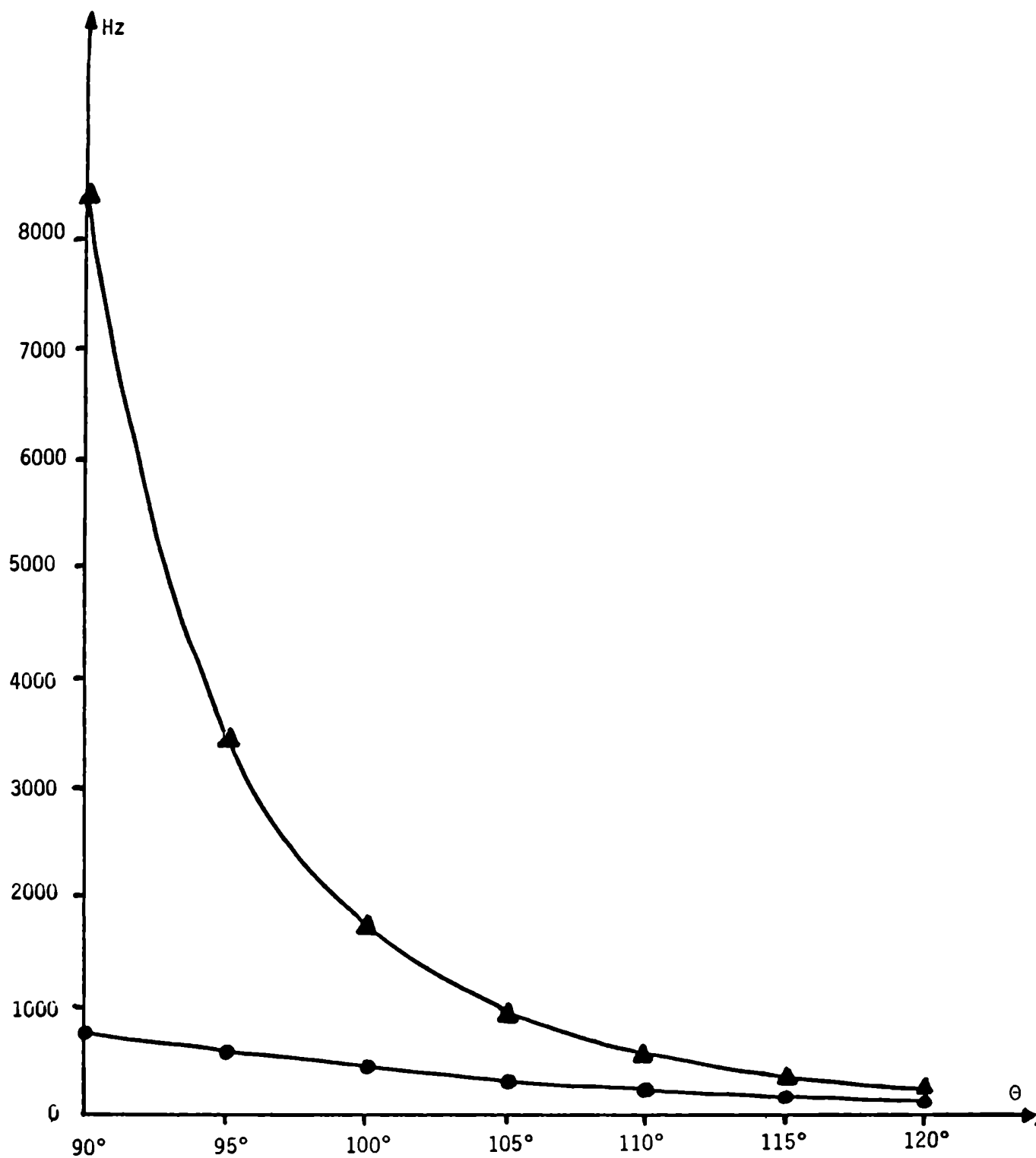


figura 28: Término de contacto de Fermi de la parte transmitida a través del espacio del acoplamiento ${}^2J_{p-p}$ en $NH(PF_2)_2$, para distintos valores del ángulo $\hat{P}NP$. Cálculos con base spd (▲) y sp (●).

A partir de los resultados expuestos se puede dar explicación a las tendencias indicadas en a)-c). En efecto, la marcada dependencia con la temperatura de los acoplamientos dados en la tabla V, se puede explicar a partir de la dependencia de los acoplamientos con el ángulo $\hat{P}NP$. Además, la reducción en los acoplamientos por formación de complejos con moléculas de BH_3 se puede explicar teniendo en cuenta que la presencia de esas moléculas inhibe el mecanismo de transmisión a través del espacio, por estar ocupados los pares solitarios en formar unión con las mismas. Por otra parte, la forma en que se ubican esas moléculas hace que aumente el ángulo $\hat{P}NP$, lo que también contribuye a disminuir el acoplamiento. Por ejemplo, en la molécula de $HN(PPh_2)_2$ complejada con dos moléculas de BH_3 , se sabe que la disposición de los pares no ligantes toma la forma trans /227/ y que el ángulo $\hat{P}NP$ se incrementa de 118.9° a 131.6° , por lo que en esta molécula se produce el doble efecto descripto.

Con respecto a la superposición de los pares no ligantes observada por rayos X en la molécula de $CH_3N(PF_2)_2$, se puede afirmar a partir de los resultados obtenidos que esa superposición se sigue produciendo para el estado líquido. En efecto, de acuerdo con los datos obtenidos, el valor de la parte T.S. es positivo y grande para todos los ángulos estudiados (que cubren ampliamente el rango posible de variación de dicho ángulo por cambio de estado). Además, la parte T.B. es siempre negativa. Como el valor experimental del acoplamiento en estado líquido es positivo, se puede afirmar que está dominado por el mecanismo T.S., por lo que se puede suponer que los pares no ligantes siguen superponiéndose en estado líquido también. Esta suposición se ve reforzada por el valor obtenido para el grado de unión P-P, con base sp (0.0156), el que resulta mayor que lo esperable para átomos no ligados por una unión química.

Por último, conviene destacar que debido a la fuerte dependencia del acoplamiento $^2J_{P-P}$ con la proximidad de los pares no ligantes, estos acoplamientos resultan de gran utilidad para predecir conformaciones moleculares. Al respecto, la posibilidad de usar acoplamientos J_{P-X} ($X=^1H, ^{13}C$) con este fin ya ha sido ampliamente discutida en este grupo de investigación /13/

Los resultados de este trabajo fueron publicados en una revista especializada /197/.

VI.5 Aplicación del método IPPP al estudio de mecanismos de transmisión de acoplamientos Se-Se y Se-H

Usando el método IPPP con base sp se estudió el acoplamiento Se-Se en las moléculas del cis y trans 1,2-bis(metilseleno)eteno (ver figuras 29 y 30; X=H) y el acoplamiento Se-H en el compuesto cis mencionado.

El interés de este análisis surgió a raíz de los valores medidos por Johannsen y Eggert /228/ para las moléculas dadas en las figuras 29 y 30 con X=Ph. Para las mismas, los autores informaron los siguientes datos experimentales: $J_{Se-Se}(cis)=96.5$ Hz, $J_{Se-Se}(trans)=12.0$ Hz. El comportamiento de la constante de acoplamiento Se-Se en el compuesto cis es similar al de la constante de acoplamiento P-P en la molécula del cis 1-2 difosfinoeteno /198,229/ por lo que se pensó que el origen del mismo podía ser similar, debido a la presencia de los pares no ligantes del Se. Esta suposición se refuerza con la brusca caída del acoplamiento observada en el compuesto trans.

Además, Abel y colaboradores /230/ informaron resultados experimentales para las constantes de acoplamiento Se-H en el compuesto cis y las mismas resultan de interés a fin de completar el análisis para dicha molécula.

I

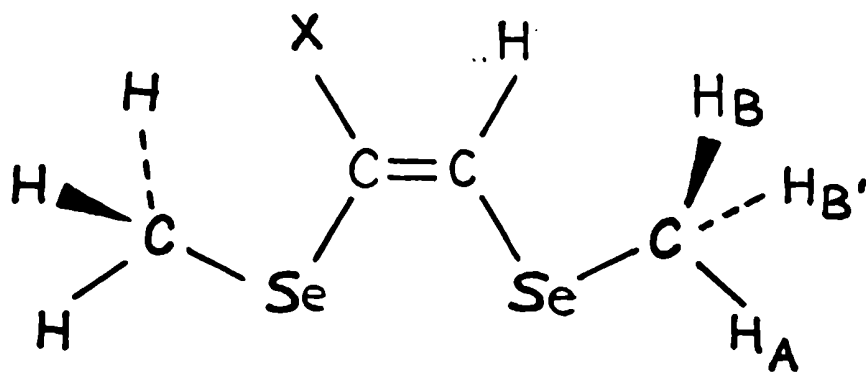


figura 29

II

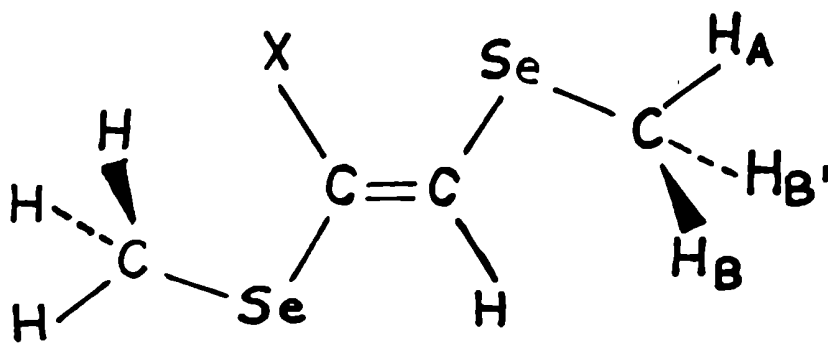


figura 30

A los efectos de hacer este estudio, se modificó el método IPPP para tener en cuenta la parametrización de Galasso /17,18/ que se usa para moléculas con átomos de la primera fila y átomos de Se y/o Te.

En el caso de los acoplamientos Se-Se se calcularon los siguientes términos de la constante: Fermi, spin orbital y spin dipolar, para las moléculas dadas en las figuras 29 y 30, con X=H, suponiendo que el reemplazo del protón por el grupo fenilo no altera demasiado los resultados.

Se utilizó la siguiente estructura para ambas moléculas: para el fragmento vinílico se usó el modelo standard de Pople y Gordon /205/; para el ángulo $\overset{\wedge}{\text{CSeC}}$ y para la distancia C-Se (C del metilo) se consideraron los datos correspondientes al dimetil selenido /231/; finalmente, para la distancia C-Se del C no saturado se tomó el dato correspondiente al selenofeno /232/.

Para el compuesto cis (ver figura 29) se analizaron las partes transmitidas a través del espacio (T.S.) y de las uniones (T.B.) del acoplamiento Se-Se. A su vez, esta última se dividió en componentes σ y π . Para el compuesto trans, en cambio, sólo se analizaron las componentes σ y π .

VI.5.1 Análisis conformacional para los compuestos cis y trans 1,2 bis (metilseleno) eteno.

A fin de determinar cuál es la conformación más estable de estos compuestos, se realizó un estudio de energías por medio del método PCILO /14-16/, el que fue modificado en el contexto de esta tesis para incluir la parametrización de Galasso /17,18/. Para realizar dicho estudio se analizaron las variaciones de la energía de segundo orden de delocalización y de la energía de tercer orden por rotación de un grupo Se-CH₃ alrededor de la unión

C-Se (C no saturado), partiendo de la conformación dada en las figuras 29 y 30 hasta llegar a la conformación en la que la unión C-Se forma un ángulo de 180° con la anterior.

Debido a la sensibilidad de los resultados dados por el método PCILO frente al estado de hibridización de los átomos que tienen pares no ligantes, se consideraron dos hibridizaciones posibles para los pares no ligantes del Se: sp_3 y sp_2 .

En la figura 31 se pueden ver las curvas obtenidas para la energía de segundo orden de delocalización y para la energía total hasta el tercer orden, en el compuesto cis, suponiendo una hibridización sp_3 para el selenio. De las tendencias que se observan en dicho gráfico se concluye que, mientras la energía de delocalización favorece la posición de 180° , la energía total hasta tercer orden indica como más favorable a la posición de 0° . Esto se debe a que las correcciones de tercer orden a la energía se deben principalmente a los efectos de repulsión estérica. Como la energía de segundo orden total resulta similar a la energía de segundo orden de delocalización, la diferencia entre las dos curvas dadas en la figura 31 se debe a los efectos estéricos. Así, al rotar un grupo Se- CH_3 en ángulos superiores a 100° se produce un "choque" de los protones del grupo metilo con los pares no ligantes del Se del otro grupo Se- CH_3 que no rota, por lo que esas posiciones resultan impedidas. Por lo tanto, la conformación más estable para el compuesto cis es la de 0° (ver figura 29).

En la figura 32 se observan las curvas obtenidas para la energía de segundo orden de delocalización y para la energía total de tercer orden, en el compuesto trans, suponiendo también en este caso una hibridización sp_3 . A partir de dicha figura se obtienen iguales conclusiones para el compuesto

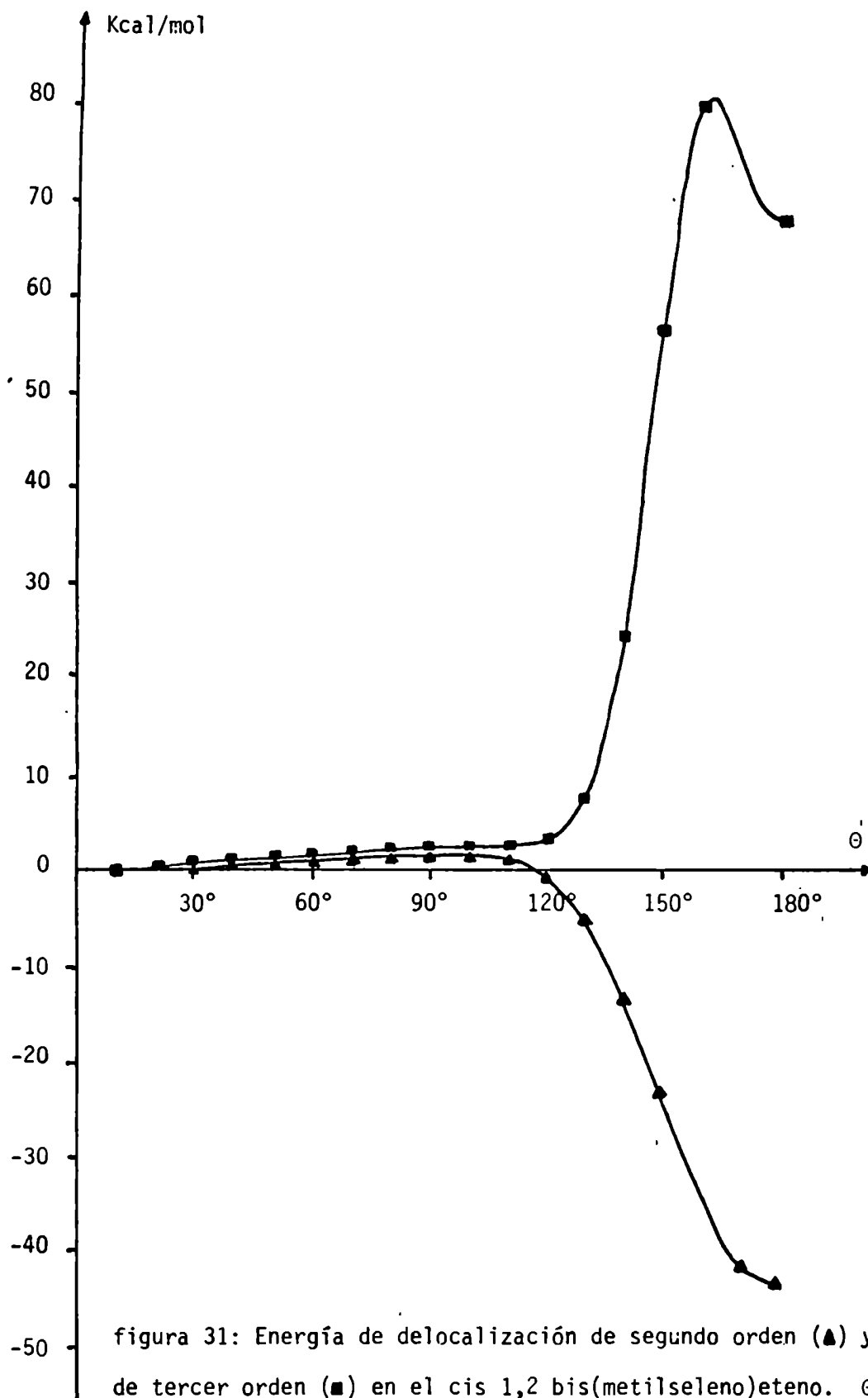


figura 31: Energía de delocalización de segundo orden (▲) y energía total de tercer orden (■) en el cis 1,2 bis(metilseleno)eteno. $\theta=0^\circ$ corresponde a la conformación dada en la figura 29.

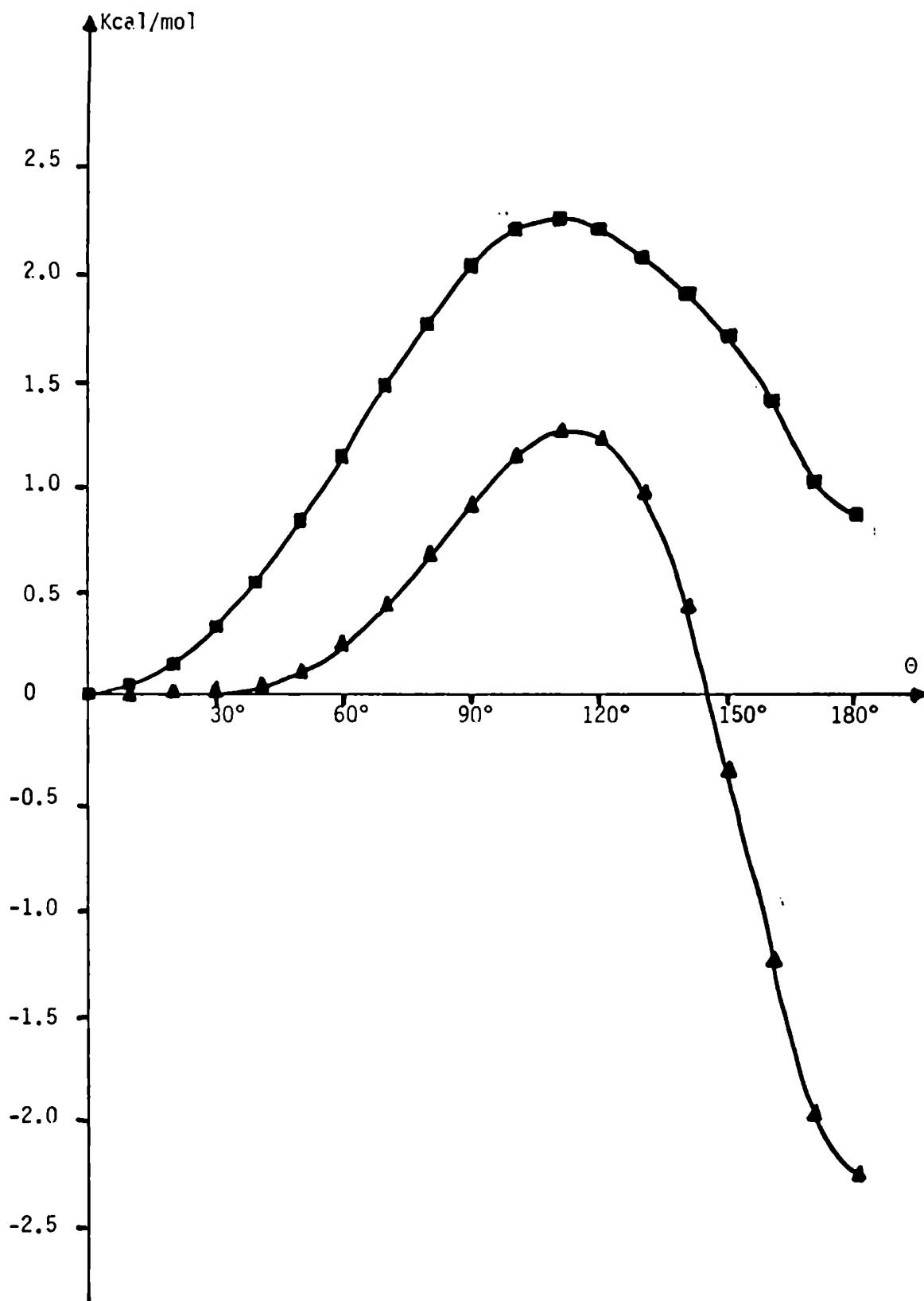


figura 32: Energía de delocalización de segundo orden (▲) y energía total de tercer orden (■) en el trans 1,2-bis(metilseleno)eteno.

$\theta=0^\circ$ corresponde a la conformación dada en la figura 30.

trans que para el cis. De los valores característicos de la curva para el compuesto trans se concluye que si bien en este caso la rotación del grupo Se-CH₃ también está impedida, lo está menos que en el compuesto cis, ya que la diferencia de energías hasta el tercer orden entre las posiciones 0° y 180° resulta bastante menor, en módulo, en este último caso. Este resultado se puede justificar teniendo en cuenta que cuando en el compuesto trans un grupo Se-CH₃ rota 180°, el "choque" producido entre este grupo y el protón unido al C vinílico no es tan grande como el que se produce con el otro grupo Se-CH₃ en el compuesto cis.

VI.5.2 Análisis de los mecanismos de transmisión de la constante de acoplamiento Se-Se en el cis 1,2-bis(metilseleno)eteno.

Para el cálculo de la parte transmitida a través del espacio se usó la base de orbitales moleculares localizados que representan a las uniones y pares no ligantes dados en la figura 33.

La parte no transmitida por el sistema π se calcula excluyendo del cálculo los orbitales correspondientes al sistema π vinílico. Así, la parte transmitida por el sistema π se calcula por diferencia entre el valor total y la no transmitida por el sistema π ; a su vez, la parte transmitida por el sistema σ se calcula restando a la no transmitida por el sistema π , la parte transmitida a través del espacio.

Los valores obtenidos para la constante de acoplamiento total, la parte transmitida a través del espacio y por los sistemas σ y π , para la estructura indicada en VI.5 y la conformación hallada en VI.5.1, se dan en la tabla VIII. De los resultados que se pueden ver en la misma se desprende:

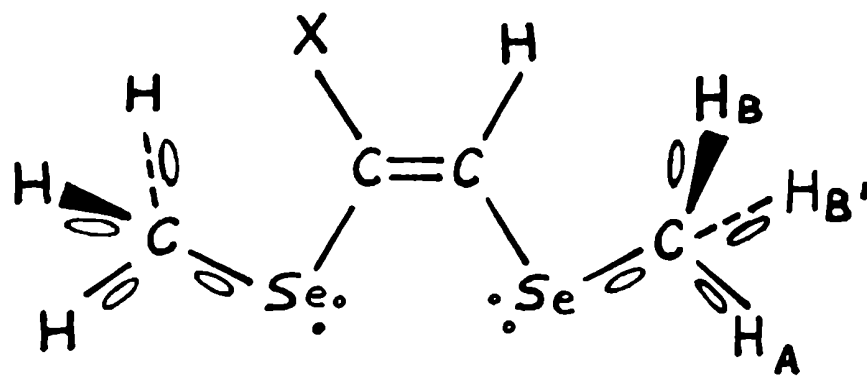


figura 33

Tabla VIII: Mecanismos de transmisión del acoplamiento Se-Se en la molécula del cis 1,2-bis(metilseleno) eteno ^{a),b)}

	F	S0	SD	F+S0+SD
T.S.	44.69	-1.58	-0.29	42.82
σ	27.10	-1.53	-1.30	24.27
π	0.30	-17.92	2.97	-14.65
TOTAL	72.09	-21.03	1.38	52.44
Exp.				96.5 ^{c)}

a Todos los valores en Hz

b Valores calculados para $\alpha=120^\circ$ y $\beta=98^\circ$

c Tomado de la referencia /228/

- a) Los términos que más influyen en el valor total de la constante son el de Fermi y el spin orbital.
- b) En el caso de los mecanismos σ y T.S., el término de Fermi resulta dominante.
- c) Para el mecanismo π , el término dominante es el spin orbital. El término spin dipolar resulta mucho menor, en módulo, pero no es despreciable.
- d) Los tres mecanismos de transmisión tienen una contribución importante al valor total del acoplamiento. Sin embargo, los mecanismos σ y π se cancelan parcialmente, por lo que el mecanismo T.S. resulta dominante.
- e) El valor total obtenido no concuerda satisfactoriamente con el experimental.

Debido a lo indicado en e) se variaron levemente los ángulos $\hat{C}CSe$ y $\hat{C}SeC$ respecto del indicado en VI.5 ($\hat{C}CSe=120^\circ$; $\hat{C}SeC=98^\circ$). Los datos obtenidos se dan en la tabla IX. A partir de ellos se observa que el ángulo α ($\hat{C}CSe$) influye notablemente en los resultados. Teniendo en cuenta los correspondientes valores obtenidos para la parte transmitida a través del espacio (ver tabla X) se ve que para $\alpha=118^\circ$ dicha contribución es notablemente mayor que en los otros casos. Teniendo en cuenta que dicha disminución en α produce un gran acercamiento de los pares no ligantes y que para dicho ángulo (ver segunda fila en las tablas IX y X) el acoplamiento total resulta próximo al experimental y está dado principalmente por la parte T.S., se puede concluir que la proximidad de los pares no ligantes da un mecanismo muy eficiente de transmisión del acoplamiento. Este resultado es análogo al obtenido para el acoplamiento P-P en la difosfinoamina (ver sección VI.4).

Tabla IX: Constantes de acoplamiento total Se-Se en el compuesto cis-1,2-bis(metilseleno) eteno para distintos valores de los ángulos $\overset{\wedge}{\text{CCSe}}$ (α) y $\overset{\wedge}{\text{CSeC}}$ (β) a),b)

α	β	F	S0	SD	F+S0+SD
120°	109.47°	98.00	-29.94	3.38	71.44
118°	98°	112.57	-20.56	2.49	94.50
120°	98°	72.09	-21.03	1.38	52.44

a Todos los valores en Hz

b Valor experimental: 96.5 Hz /228/

Tabla X: Constantes de acoplamiento Se-Se en el compuesto cis-1,2-bis (metilseleno) eteno para distintos valores de los ángulos \widehat{CCSe} (α) y \widehat{CSeC} (β).
Parte transmitida a través del espacio ^{a)}

α	β	F	S0	SD	F+S0+SD
120°	109.47°	49.98	-1.48	-0.02	48.48
118°	98°	80.52	-1.33	0.00	79.19
120°	98°	44.69	-1.58	-0.29	42.82

a Todos los valores en Hz

VI.5.3 Análisis de los mecanismos de transmisión de la constante de acoplamiento Se-Se en el trans 1,2-bis(metilseleno)etano.

Para la constante de acoplamiento Se-Se en el compuesto trans se analizaron solamente los mecanismos de transmisión σ y π . La forma de definir la parte no transmitida por el sistema π es la misma que en el compuesto cis. En este caso, la parte transmitida por el sistema σ coincide con la no transmitida por el sistema π y la parte transmitida por el sistema π es la diferencia entre el valor total y la parte σ .

En la tabla XI se dan los valores obtenidos para los dos mecanismos de transmisión y para el valor total de la constante, para la geometría indicada en VI.5 y la conformación hallada en VI.5.1.

Se observa que los tres términos (F, S0 y SD) contribuyen al valor total del acoplamiento y al mecanismo σ , mientras que el término de Fermi contribuye poco al mecanismo π . Además, los dos mecanismos (σ y π) contribuyen al valor total del acoplamiento, aunque el último es preponderante.

Debido a la falta de concordancia del valor total obtenido con el resultado experimental, se variaron los ángulos α y β , de la misma manera que para el compuesto cis. Además, debido a que se pensó que la presencia del grupo fenilo en lugar de un protón puede alterar levemente la conformación preferencial del compuesto trans, se permitió una leve rotación de uno o los dos grupos SeCH_3 fuera del plano. Los resultados obtenidos se dan en la tabla XII. En dicha tabla se puede ver la sensibilidad de los términos F, S0 y SD frente a las variaciones de dichos ángulos. Además, se ve que para la estructura $\alpha=120^\circ$, $\beta=98^\circ$, una pequeña rotación de uno o ambos grupos

Tabla XI: Mecanismos de transmisión del acoplamiento Se-Se en la molécula del trans 1,2-bis(metilseleno) eteno a),b),c) .

	F	S0	SD	F+S0+SD
TOTAL	24.74	-86.89	14.46	-47.69
σ	24.31	-26.30	18.93	16.94
π	0.43	-60.59	-4.47	-64.63

a Todos los valores en Hz

b Valores calculados para $\alpha=120^\circ$, $\beta=98^\circ$ y $\phi=0^\circ$

c Valor experimental: 12.0 Hz /228/ (no se conoce el signo de este acoplamiento).

Tabla XII: Constante de acoplamiento Se-Se en el trans-1,2-bis (metilseleno) eteno para distintos valores de los ángulos $\widehat{CCSe}(\alpha)$, $\widehat{CSeC}(\beta)$ y del ángulo dihedro $CCSeC(\phi)$ ^{a)}

α	β	ϕ	F	S0	SD	F+S0+SD
120°	109.47°	0°	38.16	-87.17	10.79	-38.22
118°	98°	0°	31.54	-83.86	14.75	-37.57
120°	98°	0°	24.74	-86.89	14.46	-47.69
120°	98°	30°	22.94	-68.44	15.55	-29.95
120°	98°	30° ^{b)}	29.40	-41.17	16.89	5.12

a Todos los valores en Hz

b Los dos grupos Se-CH₃ rotan 30° fuera del plano C=C-Se

SeCH₃ fuera del plano aporta valores que se aproximan al valor experimental (12 Hz, sin signo medido).

Comparando las componentes π obtenidas para los compuestos cis y trans, para un ángulo $\alpha=120^\circ$ y $\beta=98^\circ$, en la conformación mostrada en las figuras 29 y 30 (ver tablas VIII y XI), se observa que:

- 1) El término de Fermi de la componente π en ambos compuestos es despreciable.
- 2) La contribución S0 crece notablemente en valor absoluto para el compuesto trans.
- 3) En ambos casos el valor total de esta componente está dominada por el término S0.

Haciendo la correspondiente comparación de las componentes σ (ver tablas VIII y XI) se observa que:

- 1) El término de Fermi varía poco de un compuesto a otro.
- 2) Para el compuesto trans, tanto el término S0 como el SD crecen notablemente en valor absoluto.
- 3) Mientras en el compuesto cis el acoplamiento está dominado por el término de Fermi, en el compuesto trans, prevalece el término SD.

VI.5.4 Análisis de los acoplamientos Se-H en el cis-1,2-bis(metilseleno)eteno.

En la tabla XIII se dan los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento Se-H en el compuesto cis, suponiendo la estructura dada en VI.5 y la conformación hallada en VI.5.1. A partir de ella se concluye que

Tabla XIII: Constantes de acoplamiento Se-H en el cis-1,2 bis(metilseleno) eteno a),b)

	$J_{\text{Se-H}_A}$	$J_{\text{Se-H}_B}$	${}^2J_{\text{Se-H}}$	${}^3J_{\text{Se-H}}$
CALCULADO	-2.90	19.46	-9.23	32.68
EXPERIMENTAL ^{d)}		10.09	9.50	12.94

a Todos los valores en Hz

b Valores calculados para $\alpha=120^\circ$ y $\beta=98^\circ$

c H_A y H_B son los protones del metilo (ver figura 29)

d Tomados de la referencia /230/

el valor promediado de los acoplamiento Se-H del grupo metilo (12.01 Hz), suponiendo libre rotación, concuerda razonablemente con el valor experimental. Lo mismo sucede con el acoplamiento Se-H a través de dos uniones (H vinílico). En cambio, el resultado para el acoplamiento a través de tres uniones no resulta satisfactorio. Vale la pena destacar además, que el valor grande y positivo obtenido para el acoplamiento ${}^2J_{\text{Se-H}_B}$ se debe a que H_B está cis respecto de los pares no ligantes del Se.

Los resultados de este trabajo, expuestos en las distintas partes de la sección VI.5, fueron publicados en una revista especializada /233/.

VI.6 Estudio del apantallamiento del C(α) en el anisol, por proximidad espacial

Se ha observado experimentalmente /234,235/ que en el anisol (ver figura 34), el protón próximo al grupo metoxilo (H_2) se desapantalla con respecto al protón H_6 , ambos en posición orto respecto al sustituyente, mientras que el carbono del anillo, C_2 , se apantalla con respecto al carbono del anillo, C_6 .

El primero de esos efectos fue descripto satisfactoriamente dentro de este grupo de investigación /12/. No obstante, con las aproximaciones usadas en el método de cálculo empleado en ese caso, no fue posible describir adecuadamente el efecto sobre los carbonos orto respecto al metoxilo, atribuyéndose esa dificultad al hecho de despreciar las integrales bicéntricas no simétricas y tricéntricas en el cálculo del tensor de apantallamiento. A los fines de hacer este estudio, se desarrolló el método descripto en la sección IV.1.4, el que luego se aplicó en su versión UCHF al cálculo del tensor de apantallamiento de los carbonos C_2 y C_6 .

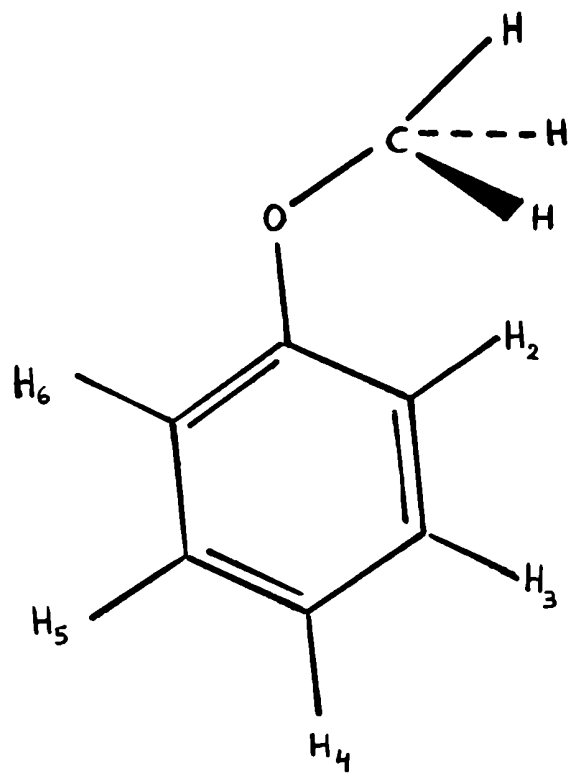


figura 34

La estructura geométrica usada para hacer este cálculo es la siguiente: para el anillo se tuvo en cuenta el modelo standard de Pople y Gordon /205/ y para el metoxilo, se usó una geometría optimizada por el método PRDDO /236/. La conformación usada para el metoxilo es la que se muestra en la figura 34.

Los resultados obtenidos para un cálculo de molécula completa se muestran en las primeras filas de la tabla XIV. Los mismos indican que la versión UCHF no permite reproducir el fenómeno observado experimentalmente (ver dato experimental en la misma tabla). Se hicieron intentos para hacer el correspondiente cálculo de Hartree-Fock acoplado (CHF) pero los tiempos de cómputo involucrados hacen prohibitivo el mismo.

A fin de interpretar el origen de este efecto se intentó reproducir el mismo con distintos fragmentos moleculares, los que se describen a continuación:

Fragmento 1 (ver figura 35) : a) el OM ligante (ocupado) y el correspondiente OM antiligante (vacante) que describen la unión C_2-H_2 .
b) idéntico al anterior para la unión C_6-C_6 .

Fragmento 2 (ver figura 36) : a) 3 OM ligantes (ocupados) y 3 OM antiligantes (vacantes) que describen a las uniones C_1-C_2 , C_2-C_3 y C_2-H_2 .
b) 3 OM ligantes (ocupados) y 3 OM antiligantes (vacantes) que describen a las uniones C_1-C_6 , C_5-C_6 y C_6-H_6 .

Fragmento 3 (ver figura 37): a) 5 OM ligantes (ocupados) y 5 OM antiligantes (vacantes), que describen a las uniones C-H del metoxilo, C(metoxilo)-O y C_2-H_2 . Se agregan a esta base 2 OM ocupados, correspondientes a los pares no ligantes del oxígeno.

Tabla XIV: Cálculo IPPP-UCHF-INDO del tensor de apantallamiento de los carbonos C_2 y C_6 en el anisol.^{a)}

Fragmento		$\sigma(C_2)$	$\sigma(C_6)$	$\delta = \sigma(C_6) - \sigma(C_2)$
Molécula completa	σ_d	284.98	284.99	
	σ_p	-115.05	-114.60	0.46
	σ	169.93	170.39	
Fragmento 1 ^{b)}	σ_d	202.39	202.39	
	σ_p	0.00	0.00	0.00
	σ	202.39	202.39	
Fragmento 2 ^{c)}	σ_d	202.43	202.43	
	σ_p	-28.51	-28.72	-0.21
	σ	173.92	173.71	
Fragmento 3 ^{d)}	σ_d	202.53	202.64	
	σ_p	-0.29	-0.18	0.22
	σ	202.24	202.46	
Fragmento 4 ^{e)}	σ_d	217.78	203.57	
	σ_p	-11.37	-10.86	-13.70
	σ	206.41	192.71	
Experimental ^{f)}				-21.9 ^{g)}
				-23.1 ^{h)}

a Todos los resultados se expresan en ppm

b Ver figura 35

c Ver figura 36

d Ver figura 37

e Ver figura 38

f Tomado de la referencia 237

g Valor correspondiente al 1-metoxi naftaleno

h Valor correspondiente al 1-metoxi, 4 bromo-naftaleno

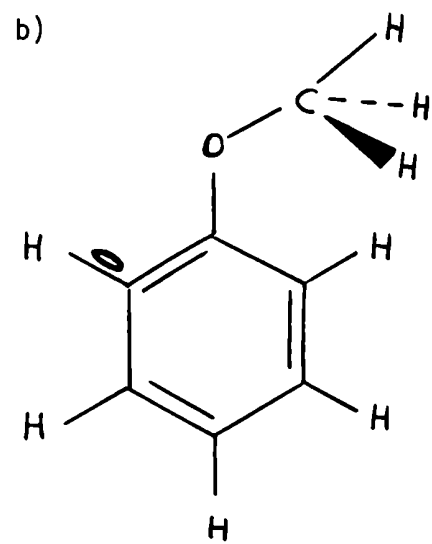
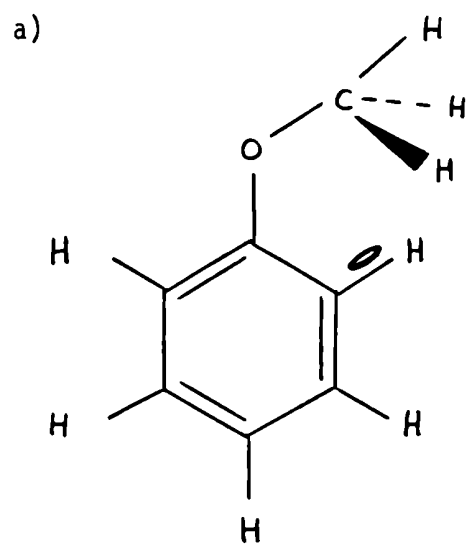


figura 35

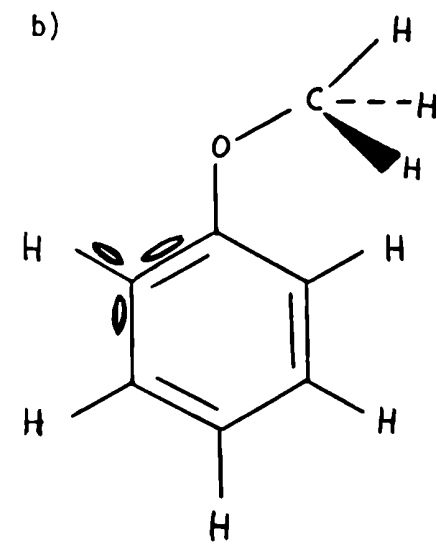
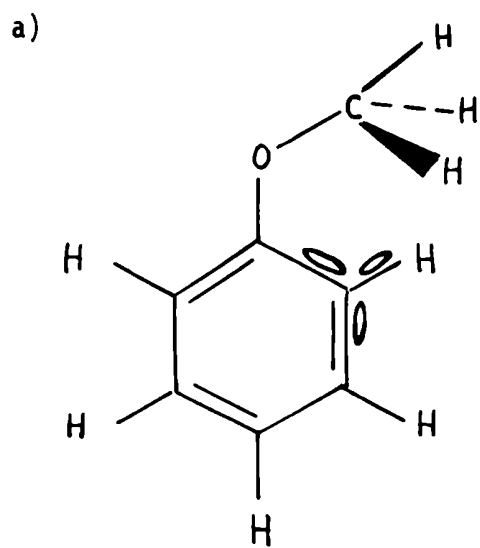


figura 36

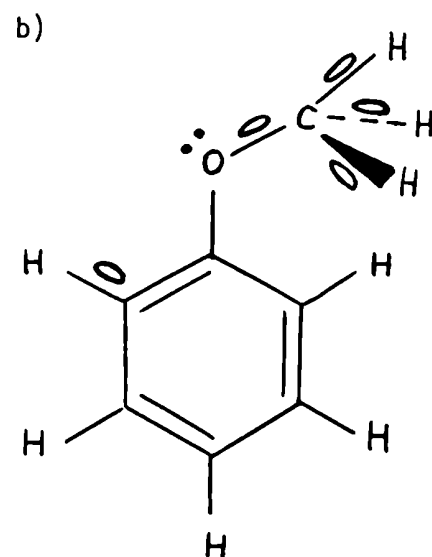
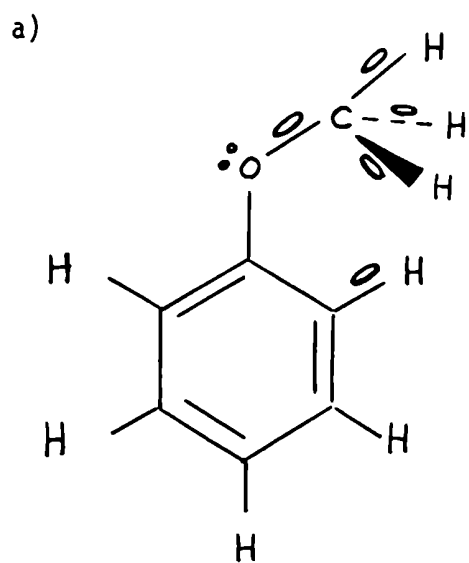


figura 37

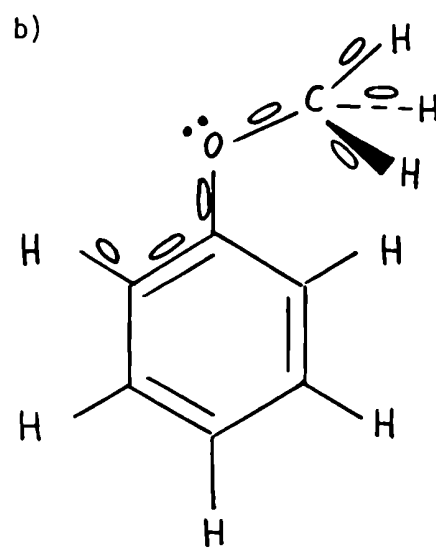
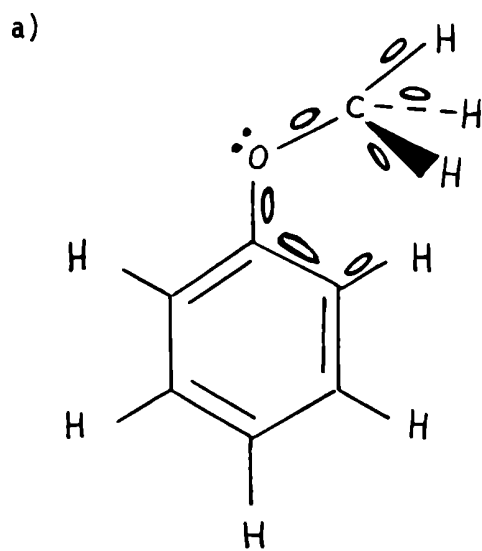


figura 38

b) idéntico al anterior, pero se incluye la unión C_6-H_6 en lugar de C_2-H_2

Fragmento 4 (ver figura 38): a) 7 OM ligantes (ocupados) y 7 OM antiligantes (vacantes), que describen a las uniones C-H del metoxilo, C(metoxilo)-O, C_1-O , C_1-C_2 y C_2-H_2 . Se agregan a esta base 2 OM ocupados, correspondientes a los pares no ligantes del oxígeno.

b) Igual que en a), pero se reemplazan las uniones C_1-C_2 y C_2-H_2 por las correspondientes a C_1-C_6 y C_6-H_6 .

En cada caso, el fragmento indicado como a) se usa para el cálculo del tensor de apantallamiento de C_2 , y el indicado como b), para el cálculo correspondiente a C_6 .

En los cálculos realizados con los fragmentos 1, 2, 3 y 4, no se incluyeron los orbitales atómicos p_z (perpendiculares al plano del anillo) de los carbonos del anillo.

Se observa en la tabla XIV, que con los fragmentos 1, 2 y 3, el fenómeno no se puede describir adecuadamente, si bien para el fragmento 2 se obtiene el signo correcto, aunque el valor correspondiente es muy pequeño (comparar con el valor experimental en naftalenos, dados en la última fila de la tabla XIV). Para el fragmento 4, en cambio, se observa que la tendencia experimental se reproduce correctamente, aunque el valor obtenido no concuerda con el experimental. Es de hacer notar que con el fragmento 4, el efecto se describe en términos de la variación de la parte diamagnética del tensor, mientras que la paramagnética presenta una tendencia opuesta a la experimental. Además, comparando este resultado con el obtenido con un cálculo de molécula completa, se ve que ambos difieren, ya que en este último caso, la diferencia está dada por el término paramagnético. Debido a que la tendencia obtenida con el fragmento 4 es distinta de la hallada con un

cálculo de molécula completa, no es posible dar una interpretación apropiada del fenómeno con el método empleado.

Es decir, el método aún no describe adecuadamente el corrimiento químico del carbono. Para salvar esta dificultad se propone que en un futuro próximo se reimplemente el cálculo CHF de manera tal que éste deje de ser prohibitivo cuando se incluyen integrales bicéntricas asimétricas y tricéntricas. Además sería conveniente emplear la geometría optimizada del anisotrópico para efectuar los cálculos, ya que el tensor de apantallamiento magnético es sumamente sensible a la geometría empleada. Por otra parte, hay que hacer notar que los cálculos presentados se obtienen utilizando la función de onda que provee el método semiempírico INDO. Los resultados pueden mejorar sustancialmente efectuando cálculos "ab-initio", que si bien requieren esfuerzos computacionales mayores que los semiempíricos, han probado ser más eficientes.

Con los estudios realizados en esta tesis se obtienen los siguientes resultados.

1) Por medio del método IPPP se logra una interpretación de los mecanismos de transmisión del acoplamiento F-F de largo alcance en los trans-fluoropropenos sustituidos. Dichos mecanismos se relacionan con los encontrados para los correspondientes acoplamientos en los cis-fluoropropenos.

También se establecen similitudes con otros acoplamientos estudiados anteriormente en el grupo de investigación.

2) Se da una interpretación de los mecanismos de transmisión del mismo tipo de acoplamientos en fluorotoluenos sustituidos, estableciendo analogías y diferencias con los correspondientes a los cis-fluoropropenos.

3) Se realiza un estudio similar para los acoplamientos ${}^3J_{C(\alpha)-F}$ en derivados fluorados del ortofluorotolueno, obteniendo también una interpretación de los mecanismos de transmisión de dicho acoplamiento.

Para los estudios indicados en 1), 2) y 3), los valores totales encontrados para los acoplamientos respectivos no concuerdan satisfactoriamente con el valor experimental pero se da una interpretación para esa discrepancia.

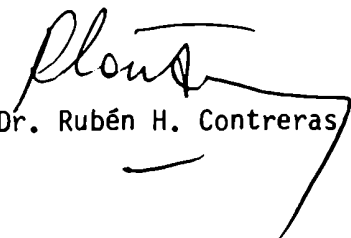
4) Con el método IPPP, modificado de manera de incluir orbitales d en la base atómica de los átomos de la segunda fila, se logra una buena descripción de las tendencias experimentales observadas para los acoplamientos P-P en bis(difluorofosfino) aminas, encontrándose además una interpretación para los mecanismos de transmisión de dichos acoplamientos.

5) También con el método IPPP, modificado de manera de tener en cuenta la parametrización de Galasso, se encuentra una descripción satisfactoria de los acoplamientos Se-Se en las moléculas del cis y trans 1,2-bis(metilseleno) eteno. Nuevamente, los mecanismos de transmisión estudiados en esta tesis se relacionan con las tendencias observadas experimentalmente. También se interpretan satisfactoriamente algunos acoplamientos Se-H en el compuesto cis antes mencionado.

En todos los acoplamientos indicados en 2)-5), se pone especial atención en el estudio de la parte transmitida "through-space", la que influye marcadamente en las tendencias observadas, apareciendo como mecanismo predominante en la transmisión de los mismos.

En cuanto al cálculo del tensor de apantallamiento del carbono en anisoles, usando el método desarrollado en esta tesis, si bien los resultados aún no son satisfactorios, se abren nuevas perspectivas de trabajo para continuar dicho estudio. Además, el método con que se cuenta actualmente puede extenderse al estudio de corrimientos químicos en moléculas que contengan átomos de la tercera fila.

De esta manera, con los métodos modificados en el contexto de esta tesis, se amplían las posibilidades de estudio tanto en el caso de las constantes de acoplamiento como las de apantallamiento.


Dr. Rubén H. Contreras



Lic. Hebe O. Gavarini

- 1 A. R. Engelmann y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, 23, 1033 (1983)
- 2 M. A. Natiello, G. E. Scuseria y R. H. Contreras, *Chem. Phys. Lett.*,
108, 589 (1984)
- 3 M. A. Natiello, Tesis doctoral, Departamento de Física, FCEyN, UBA,
1984
- 4 C. C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23(2), 69 (1951)
- 5 W. S. Verwoerd, *Chem. Phys.*, 44, 151 (1979)
- 6 M. A. Natiello y R. H. Contreras, *Chem. Phys. Lett.*, 104, 568 (1984)
- 7 M. Ruiz de Azúa, Tesis de licenciatura, Departamento de Física, FCEyN,
UBA, 1985
- 8 G. E. Scuseria, J. C. Facelli, A. R. Engelmann y R. H. Contreras, *Chem.*
Phys. Lett., 96, 560 (1983)
- 9 R. H. Contreras y G. E. Scuseria, *Org. Mag. Reson.*, 22, 411 (1984)
- 10 R. H. Contreras, M. B. Ferraro, D. G. de Kowalewski y L. Díaz, *Org. Mag.*
Reson., 23, 296 (1985)
- 11 M. B. Ferraro, M. A. Natiello y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*,
30, 77(1986)
- 12 M. B. Ferraro, Tesis doctoral, Departamento de Física, FCEyN, UBA, 1985
- 13 R. H. Contreras, M. A. Natiello y G. E. Scuseria, *Mag. Reson. Rev.*, 9,
239 (1985)
- 14 S. Diner, J. P. Malrieu y P. Claverie, *Theoret. Chim. Acta*, 13, 1 (1969)
- 15 J. P. Malrieu, P. Claverie y S. Diner, *Theoret. Chim. Acta*, 13, 18 (1969)
- 16 S. Diner, J. P. Malrieu, F. Jordan y M. Gilbert, *Theoret. Chim. Acta*,
15, 100 (1969)
- 17 V. Galasso, *Z. Naturforsch.*, 28A, 1951 (1973)
- 18 V. Galasso, *Theoret. Chim. Acta*, 34, 137 (1974)
- 19 Introduction to Magnetic Resonance, A. Carrington y A. D. Mc Lachlan,
A Harper International Edition

- 20 High resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, J. W. Emsley,
J. Feeney y L. H. Sutcliffe, Vol 1, Pergamon Press
- 21 M. Born y J. R. Oppenheimer, Ann. Physik; 84, 457 (1927)
- 22 Approximate Molecular Orbital Theory, J. A. Pople y D. L. Beveridge,
Mc Graw-Hill.
- 23 V. Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930)
- 24 D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89 (1928)
- 25 J. E. Lennard Jones, Proc. Roy. Soc. (London) Parte A 198(1), 14 (1949)
- 26 a) C. Edmiston y K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys., 35, 457 (1963);
b) J. Chem. Phys., 43, S97 (1965)
- 27 R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833, 1841 (1955); 36, 3428 (1962)
- 28 G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London) Parte A, 205, 541 (1951)
- 29 R. G. Parr, J. Chem. Phys., 20, 239 (1952)
- 30 J. A. Pople, D. P. Santry y G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S129 (1965)
- 31 J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953)
- 32 J. A. Pople y G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S136 (1965)
- 33 J. A. Pople y G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966)
- 34 D. P. Santry y G. A. Segal, J. Chem. Phys., 47, 158 (1967)
- 35 D. P. Santry, J. Am. Chem. Soc., 90, 3309 (1968)
- 36 G. Höjer y S. Meza, Acta. Chem. Scand., 26, 3723 (1972)
- 37 J. A. Pople, D. L. Beveridge y P. A. Dobosh, J. Chem. Phys, 47, 2026
(1967)
- 38 H. G. Benson y A. Hudson, Theoret. Chim. Acta, 23, 259 (1971)
- 39 F. J. Marsh y M. S. Gordon, Chem. Phys. Lett., 45, 255 (1977)
- 40 W. H. Adams, J. Chem. Phys., 42, 4030 (1965)
- 41 J. E. Lennard Jones y J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London), A210, 190
(1951)
- 42 J. E. Lennard Jones y J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London), A202, 166(1950)

- 43 V. Magnasco y A. Perico, J. Chem. Phys., 47, 971 (1967)
- 44 V. Magnasco y A. Perico, J. Chem. Phys., 48, 800 (1968)
- 45 S. F. Boys, Rev. Mod. Phys., 32(2), 296 (1960)
- 46 J. M. Foster y S. F. Boys, Rev. Mod. Phys., 32(2), 300 (1960)
- 47 W. von Niessen, J. Chem. Phys., 56, 4290 (1972)
- 48 W. von Niessen, Theoret. Chim. Acta, 27, 9 (1972)
- 49 R. M. Mc Weeny y G. Del Re, Theoret. Chim. Acta, 10, 13 (1968)
- 50 H. F. Schaefer III, Modern Theoretical Chemistry III - Methods of Electronic Structure Theory, Plenum Press, New York, 1977, Cap.5 y 6
- 51 W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys., 40, 3640 (1964)
- 52 R. Ahlrichs y W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys., 48, 1819 (1968)
- 53 E. L. Mehler, K. Ruedenberg y D. M. Silver, J. Chem. Phys., 52, 1181 (1970)
- 54 R. K. Nesbet, Phys. Rev., 109, 1632 (1958)
- 55 a) F. Coester, Nucl. Phys., 7, 421 (1958); b) H. Kümmel, Nucl. Phys., 22, 177 (1961)
- 56 F. Coester y H. Kümmel, Nucl. Phys., 17, 477 (1960)
- 57 K. Kumar, Nucl. Phys., 21, 99 (1960); R. K. Nesbet, Adv. Chem. Phys., 9, 321 (1965)
- 58 H. J. Werner y W. Meyer, Phys. Rev., 13A, 13 (1976)
- 59 W. Kutzelnigg, Theoret. Chim. Acta (Berl) 1, 327, 343 (1963); R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg y W. A. Bingel, Theoret. Chim. Acta 5, 289 (1966)
- 60 R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg y W. A. Bingel, Theoret. Chim. Acta, 5, 305 (1966)
- 61 a) R. Ahlrichs y F. Driesler, Theoret. Chim. Acta, 36, 275 (1975);
b) M. Jungen y R. Ahlrichs, Theoret. Chim. Acta (Berl) 17, 339 (1970);
c) W. Meyer, J. Chem. Phys., 58, 1017 (1973); d) C. Edmiston y M. Krauss, J. Chem. Phys., 42, 1119 (1965); 45, 1833 (1966)

- 62 J. Čížek, J. Chem. Phys., 45, 4256 (1966); Adv. Chem. Phys., 14, 35 (1969); J. Čížek, J. Paldus y L. Šroubkova, Int. J. Quantum. Chem., 3, 149 (1969); J. Čížek y J. Paldus, Int. J. Quantum.Chem., 5, 359 (1971); J. Paldus, J. Čížek y I. Shavitt, Phys. Rev., A5, 50 (1972)
- 63 W. Meyer, Theoret. Chim. Acta, 35, 277 (1974)
- 64 R. Ahlrichs, H. Lischka, V. Staemmler y W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys., 62, 1225 (1975); R. Ahlrichs, F. Driessler, H. Lischka, V. Staemmler y W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys., 62, 1235 (1975); R. Ahlrichs, F. Keil, H. Lischka, W. Kutzelnigg y V. Staemmler, J. Chem. Phys., 63, 455 (1975); R. Ahlrichs, H. Lischka, B. Zurawski y W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys., 63, 4685 (1975)
- 65 O. Sinanoğlu, J. Chem. Phys., 36, 706 (1962); 36, 3198 (1962); Adv. Chem. Phys., 6, 315 (1964)
- 66 W. Meyer, Int. J. Quantum Chem., 5, 341 (1971)
- 67 R. Brout, Phys. Rev., 111, 1324 (1958); B. H. Brandow, Phys. Rev., 152, 863 (1966); Rev. Mod. Phys., 39, 771 (1967)
- 68 J. Linderberg y H. Shull, J. Mol. Spectrosc., 5, 1 (1960); M. Cohen y A. Dalgarno, Proc. Roy. Soc. (London) Serie A, 77, 165 (1961)
- 69 R. Ahlrichs, Phys. Rev. A5, 605 (1972)
- 70 C. Moller y M. S. Plessett, Phys. Rev., 46, 618 (1934)
- 71 P. S. Epstein, Phys. Rev. 28, 695 (1926)
- 72 R. K. Nesbet, Proc. Roy. Soc. (London) A230, 312,322 (1965)
- 73 F. Jordan, M. Gilbert, J. P. Malrieu y U. Pincelli, Theoret. Chim. Acta, 15, 211 (1969)
- 74 R. Pariser y R. G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466, 767 (1953)
- 75 J. Langlet, B. Pullman y H. Berthod, J. Chem. Phys. , 67, 480 (1970)
- 76 J. Langlet, M. Gilbert y J. P. Malrieu, Theoret. Chim. Acta, 22, 60 (1971)
- 77 J. Langlet, Theoret. Chim. Acta 27, 223 (1972)

- 78 J. Langlet y J. P. Malrieu, *Theoret. Chim. Acta*, 30, 59 (1973)
- 79 J. Duady, Y. Ellinger y R. Subra, *Chem. Phys. Lett.*, 56, 38 (1978)
- 80 J. Duady, V. Barone, Y. Ellinger y R. Subra, *Int. J. Quantum Chem.*,
17, 211 (1980)
- 81 S. A. Pozzoli, A. Rastelli y M. Tedeschi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*,
69, 256 (1973)
- 82 G. Del Re, U. Exposito y M. Carpentieri, *Theor. Chim. Acta*, 6, 36 (1966)
- 83 R. Boča y P. Pelikán, *Theor. Chim. Acta*, 50, 11 (1978)
- 84 R. Boča, P. Pelikán, L. Valko y S. Miertuš, *Chem. Phys.*, 11, 229 (1975);
S. Miertuš, R. Boča, P. Pelikán y L. Valko, *Chem. Phys.*, 11, 237 (1975)
- 85 R. Boča y P. Pelikán, *Int. J. Quantum Chem.*, 18, 1361 (1980)
- 86 R. Boča, *Theoret. Chim. Acta*, 61, 179 (1982)
- 87 A. Masson, B. Levy y J. P. Malrieu, *Theoret. Chim. Acta*, 18, 193 (1970)
- 88 J. P. Duady, J. Langlet y J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3393
(1974)
- 89 N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 77, 567 (1950)
- 90 N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 78, 699 (1950)
- 91 N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 86, 243 (1952)
- 92 M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Mc
Graw Hill, New York, 1969
- 93 G. C. Levy, *Topics en Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Vol. 1, John Wiley,
New York, 1974
- 94 K. A. K. Ebraheem y G. A. Webb, *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol 11,
149 (1977)
- 95 H. F. Hameka, *J. Chem. Phys.*, 40, 3127 (1964)
- 96 L. C. Snyder, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 34, 837 (1961)
- 97 M. Barfield y D. M. Grant, *J. Chem. Phys.*, 67, 3322 (1977)

- 98 R. M. Stevens, R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 38, 550 (1963)
- 99 G. P. Arrighini, M. Maestro, R. Moccia, J. Chem. Phys., 52, 6411 (1968)
- 100 B. R. Appleman, T. Tokukiro, G. Fraenkel y C. W. Kern, J. Chem. Phys., 60, 2574 (1974)
- 101 J. C. Slater, Phys. Rev., 34, 1293 (1929)
- 102 E. U. Condon, Phys. Rev., 36, 1121 (1930)
- 103 H. O. Gavarini, Tesis de licenciatura, Departamento de Física, FCEyN, UBA, 1981
- 104 F. London, J. Phys. Radium, 8, 397 (1937)
- 105 R. Ditchfield, Chem. Phys. Lett., 15, 203 (1972)
- 106 R. Ditchfield, Mol. Phys., 27, 789 (1974)
- 107 M. Karplus y T. P. Das, J. Chem. Phys., 34, 1683 (1961)
- 108 M. Karplus y J. A. Pople, J. Chem. Phys., 38, 2803 (1963)
- 109 J. A. Pople, J. Chem. Phys., 37, 53 (1962)
- 110 J. A. Pople, J. Chem. Phys., 37, 60 (1962)
- 111 J. A. Pople, Discuss Faraday Soc., 34, 7 (1962)
- 112 J. A. Pople, Mol. Phys., 7, 301 (1964)
- 113 J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London) A239, 541,550 (1957)
- 114 P. D. Ellis, G. E. Maciel y J. W. Mc Iver Jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 4069 (1972)
- 115 A. R. Garber, P. D. Ellis, K. Seidman y K. Schade, J. Mag. Res., 34, 1 (1979)
- 116 P. A. Dobosch, P. D. Ellis, You-Chung Chou, J. Mag. Res., 36, 439 (1979)
- 117 H. F. Hameka, Mol. Phys., 1, 203 (1958)
- 118 R. M. Pitzer, C. W. Kern y W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 37, 267 (1962)
- 119 H. M. Mc Connell, J. Chem. Phys., 27, 226 (1957)

- 120 K. Ruedenberg, C. C. J. Roothaan, W. Jaunzemis, J. Chem. Phys., 24, 201 (1956)
- 121 C. C. Roothaan, J. Chem. Phys., 24, 947 (1956)
- 122 W. J. Hehre, R. F. Stewart y J. A. Pople, J. Chem. Phys., 51, 2657 (1969)
- 123 I. Shavitt y M. Karplus, J. Chem. Phys., 43, 398 (1965)
- 124 C. W. Kern y M. Karplus, J. Chem. Phys., 43, 415 (1965)
- 125 K. Oohata, H. Taketa y S. Huzinaga, J. Phys. Soc. of Japan, 21, 2306 (1966)
- 126 R. F. Stewart, J. Chem. Phys., 50, 2485 (1969)
- 127 R. Ditchfield, D. P. Miller y J. A. Pople, J. Chem. Phys., 53, 613 (1970)
- 128 R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 40, 2238 (1964)
- 129 R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 41, 3710 (1964)
- 130 R. M. Stevens y W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 42, 3666 (1965)
- 131 R. M. Stevens y W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 42, 4302 (1965)
- 132 F. G. Herring, Can. J. Chem., 48, 3498 (1970)
- 133 R. H. Hegstrone, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 46, 1594 (1967)
- 134 P. W. Langoff, M. Karplus y R. P. Hurst, J. Chem. Phys., 44, 505 (1966)
- 135 R. Ditchfield, D. P. Miller y J. A. Pople, Chem. Phys. Lett., 6, 573 (1970)
- 136 R. Ditchfield, D. P. Miller y J. A. Pople, J. Chem. Phys., 54, 4186 (1971)
- 137 G. P. Arrighini, M. Maestro y R. Moccia, J. Chem. Phys., 49, 882 (1968)
- 138 H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 61, 3728 (1974)
- 139 G. E. Scuseria, Tesis Doctoral, Departamento de Física, FCEyN, UBA, 1983
- 140 J. Linderberg y Y. Ohrn, Propagators in Quantum Chemistry (Academic, New York, 1973)
- 141 N. F. Ramsey, Phys. Rev., 91, 303 (1953)
- 142 H. M. Mc Connell, J. Chem. Phys., 24, 460 (1956)
- 143 M. Karplus y D. H. Anderson, J. Chem. Phys., 30, 6 (1954)

- 144 H. M. Mc Connell, J. Chem. Phys., 23, 2454 (1955)
- 145 M. Karplus, J. Chem. Phys., 30, 11 (1959)
- 146 J. A. Pople y D. P. Santry, Mol. Phys., 8, 1 (1964)
- 147 J. A. Pople y D. P. Santry, Mol. Phys., 9, 311 (1965)
- 148 M. Barfield, J. Chem. Phys., 48, 4458 (1968)
- 149 R. Ditchfield y J. N. Murrell, Mol. Phys., 14, 481 (1968)
- 150 R. Ditchfield, Mol. Phys., 17, 33 (1969)
- 151 J. A. Pople, J. W. Mc Iver y N. S. Ostlund, Chem. Phys. Lett, 1, 465 (1967)
- 152 J. A. Pople, J. W. Mc Iver y N. S. Ostlund, J. Chem. Phys., 49, 2960 (1968)
- 153 J. A. Pople, J. W. Mc Iver y N. S. Ostlund, J. Chem. Phys., 49, 2965 (1968)
- 154 A. C. Blizzard y D. P. Santry, J. Chem. Phys., 55, 950 (1971); Errata:
J. Chem. Phys., 58, 4714 (1973)
- 155 R. P. Feynmann, Phys. Rev.,41, 721 (1939)
- 156 J. A. Pople y R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 22, 571 (1954)
- 157 N. S. Ostlund, M. D. Newton, J. W. Mc Iver y J. A. Pople, J. Mag. Res.,
1, 298 (1969)
- 158 M. J. S. Dewar, D. Landman, Sung Ho Suck y P. K. Weiner, J. Am. Chem.
Soc., 99, 395 (1977)
- 159 P. K. K. Pandey y P. Chandra, Theor. Chim. Acta, 50, 211 (1978)
- 160 P. K. Nekrota, J. Chandrasekhar, P. T. Manoharan y S. Subramanian, Chem.
Phys. Lett., 68, 219 (1979)
- 161 R. H. Contreras, A. R. Engelmann, G. E. Scuseria y J. C. Facelli, Org.
Mag. Reson, 13, 137 (1980)
- 162 J. C. Facelli y R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem., 18, 1175 (1980)
- 163 R. Ditchfield, N. S. Ostlund, J. N. Murrell y M. A. Turpin, Mol. Phys.,
18, 433 (1970)
- 164 J. Kowalewski, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 11(1),
1 (1977)

- 165 R. Ditchfield y L. C. Snyder, J. Chem. Phys., 56, 5823 (1972)
- 166 E. Hiroike, J. Phys. Soc. Japan, 22, 379 (1967)
- 167 E. Hiroike, J. Phys. Soc. Japan, 23, 1079 (1967)
- 168 C. Barbier, D. Gagnaire, G. Berthier y B. Levy, J. Mag. Reson., 5, 11 (1971)
- 169 C. Barbier, B. Levy y P. Millié, Chem. Phys. Lett., 17, 122 (1972)
- 170 A. Denis y J. P. Malrieu, Mol. Phys., 23, 581 (1972)
- 171 M. Maestro, R. Moccia y M. Zandomenighi, Chem. Phys. Lett., 28, 373 (1974)
- 172 T. C. Caves y M. Karplus, J. Chem. Phys., 50, 3649 (1969)
- 173 J. Kowalewski, B. Roos, P. Siegbahn y R. Vestin, Chem. Phys., 3, 70(1974)
- 174 J. Kowalewski, B. Roos, P. Siegbahn y R. Vestin, Chem. Phys., 9, 29 (1975)
- 175 J. Kowalewski, A. Laaksonen, B. Roos y P. Siegbahn, J. Chem. Phys., 71, 2896 (1979)
- 176 A. Laaksonen, J. Kowalewski y P. Siegbahn, Chem. Phys. Lett., 69, 109 (1980)
- 177 J. Kowalewski, A. Laaksonen y V. R. Saunders, J. Chem. Phys., 74, 2412 (1981)
- 178 A. Laaksonen y J. Kowalewski, J. Am. Chem. Soc., 103, 5277 (1981)
- 179 E. Hiroike, J. Chem. Phys., 65, 4712 (1976)
- 180 E. Hiroike, J. Chem. Phys., 67, 1170 (1977)
- 181 E. Hiroike, J. Chem. Phys., 68, 5305 (1978)
- 182 P. Pyykkö y E. Pajanne, Phys. Lett., 35A, 53 (1971)
- 183 P. Pyykkö, E. Pajanne y M. Inokuti, Int. J. Quantum Chem., 7, 785 (1973)
- 184 P. Pyykkö y J. Jokisaari, Chem. Phys., 10, 293 (1975)
- 185 P. Pyykkö, Chem. Phys., 22, 289 (1977)

- 186 P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.*, 11, 353 (1978)
- 187 P. Pyykkö y J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, 12, 276 (1979)
- 188 P. Pyykkö y L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.*, 43, 557 (1981)
- 189 L. C. Lohr y P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.*, 62, 333 (1979)
- 190 D. B. O'Reilly, *J. Chem. Phys.*, 36, 274 (1962)
- 191 D. B. O'Reilly, *J. Chem. Phys.*, 38, 2583 (1963)
- 192 M. Barfield y D. M. Grant, *Adv. in Magnetic Resonance*, 1, 149 (1965)
- 193 J. N. Murrell, *Prog. in NMR Spect.*, 6, 1 (1971)
- 194 R. Grinter, *Nuclear Magnetic Resonance*, 1, 51 (1972); 2, 50 (1973);
3, 50 (1974); 4, 67 (1975), The Chemical Society, London
- 195 J. Kowalewski, *Ann. Rept. NMR Spectry*, 12, 81 (1982)
- 196 J. Kowalewski, *Nuclear Mag. Res.* 11, 55 (1982)
- 197 H. O. Gavarini, M. A. Natiello y R. H. Contreras, *Theoretica Chim. Acta*,
68(2), 171 (1985)
- 198 A. C. Diz, R. H. Contreras, M. A. Natiello y H. O. Gavarini, *J. Comp. Chem.*, 6, 647 (1985)
- 199 M. A. Natiello, R. H. Contreras, H. O. Gavarini e I. D. Rae, *Chem. Phys.*,
98, 279 (1985)
- 200 R. N. Naszeldine, D. W. Kern y A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. C*, 414 (1970)
- 201 M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1 (1980)
- 202 H. Fukui, T. Tsuki y K. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3652 (1981)
- 203 A. R. Engelmann, R. H. Contreras y J. C. Facelli, *Theoret. Chim. Acta*,
59, 17 (1981)
- 204 A. R. Engelmann, G. E. Scuseria y R. H. Contreras, *J. Mag. Reson.*, 50,
21 (1982)
- 205 J. A. Pople y M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4253 (1967)
- 206 R. Wasylshen y T. Schaefer, *Can. J. Chem.*, 50, 1852 (1972)

- 207 J. C. Facelli, C. G. Giribet y R. H. Contreras, *Org. Mag. Reson.*, 19, 138 (1982)
- 208 P. Meakin, D. G. Harris y E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, 51, 3775 (1969); E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, 35, 9 (1970); H. Schei y Q. Schen, *J. Mol. Struct.*, 81, 269 (1982); D. Bhaumik y G. S. Kastha, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 15, 820 (1977); A. Y. Meyer, *J. Comp. Chem.*, 1, 11 (1980)
- 209 M. C. Ruiz de Azúa, A. C. Diz, C. G. Giribet, R. H. Contreras e I. D. Rae, *Int. J. Quantum Chem.*, S20, 585 (1986).
- 210 J. C. Facelli, R. H. Contreras, D. G. de Kowalewski, V. J. Kowalewski y R. N. Piegaia, *J. Mol. Struct.*, 94, 163 (1983)
- 211 D. A. Burgess y I. D. Rae, *Australian J. Chem.*, 30, 1611 (1977); I. D. Rae, D. A. Burgess, S. Bombaci, M. L. Baron y M. L. Wooleock, *Australian J. Chem.*, 37, 1437 (1984)
- 212 H. S. Gutowsky y V. D. Mochel, *J. Chem. Phys.*, 39, 1195 (1963)
- 213 I. D. Rae, comunicación privada
- 214 S. Duangthai y G. A. Webb, *Org. Mag. Reson.*, 20(4), 225 (1982)
- 215 S. Duangthai y G. A. Webb, *Org. Mag. Reson.*, 21(2), 125 (1983)
- 216 S. Duangthai y G. A. Webb, *Org. Mag. Reson.*, 20(1), 33 (1982)
- 217 S. Duangthai y G. A. Webb, *Org. Mag. Reson.*, 21(3), 199 (1983)
- 218 V. Galasso, *J. Mag. Reson.*, 36, 181 (1979)
- 219 E. A. Ebsworth, D. W. H. Rankin, J. G. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2348 (1977)
- 220 E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, J. G. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1065 (1979)
- 221 a) R. W. Light, R. T. Paine y D. E. Maier, *Inorg. Chem.*, 18, 2345 (1979);
b) J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. (A)*, 2689 (1968)
- 222 R. B. King y T. W. Lee, *Inorg. Chem.*, 21, 319 (1982)
- 223 T. R. Johnson y J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. (A)*, 2518 (1969)

- 224 J. F. Nixon, Chem. Commun., 699 (1969)
- 225 M. G. Newton, R. B. King, M. Chang y J. Gimeno, J. Am. Chem. Soc., 99, 2802 (1977)
- 226 E. Hedberg, L. Hedberg y K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc., 96, 4417 (1974)
- 227 H. Nöth y E. Fluck, Naturforsch, 39b, 744(1984)
- 228 I. Johannsen y H. Eggert, J. Am. Chem. Soc., 106, 1240 (1984)
- 229 A. C. Diz, Tesis de Licenciatura, Departamento de Física, FCEyN, UBA, 1985
- 230 E. W. Abel, S. K. Bhargava, M. M. Bhatti, K. Kite, M. A. Mazid, K. G. Orell, V. Sik, B. L. Williams, M. S. Hursthouse y K. M. A. Malik, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2065 (1982)
- 231 L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Society, London, 1958, y suplemento, 1965
- 232 N. M. Pozdeev, O. B. Akulinin, A. A. Shapkin y N. N. Magdesieva, Dokle Akad. Nauk SSSR, 185, 384 (1969)
- 233 R. H. Contreras, H. O. Gavarini y M. A. Natiello, J. Comp. Chem. (en prensa)
- 234 J. J. Knittel y A. Makriyannis, J. Med. Chem., 24, 906 (1981)
- 235 S. R. Salman, Spectrochim. Acta, Part A39, 1073 (1983)
- 236 H. O. Gavarini y J. Medrano, comunicación privada
- 237 P. E. Hansen, Orq. Mag. Reson., 12(3), 109 (1979)