

Tesis de Posgrado

Estudio de los efectos de sustituyente por cercanía espacial sobre los parámetros de RMN

Herr, Tomás E.

1992

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas 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:

Herr, Tomás E.. (1992). Estudio de los efectos de sustituyente por cercanía espacial sobre los parámetros de RMN. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2475_Herr.pdf

Cita tipo Chicago:

Herr, Tomás E.. "Estudio de los efectos de sustituyente por cercanía espacial sobre los parámetros de RMN". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2475_Herr.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio de los efectos de sustituyente por cercanía espacial sobre
los parámetros de RMN

Tomás E. Herr

Director: Dr. Rubén H. Contreras
Co- directora: Dra. Marta B. Ferraro

*Tesis.
2475.
ej. 2*

Trabajo de Tesis presentado para optar al título de Doctor en
Ciencias Químicas

1992

*A mi madre,
a Alba, Martin y Sebastian*

Agradecimientos

A mi Director de Tesis, Dr. Rubén Contreras, por la dirección de este trabajo de Tesis, su apoyo, y ante todo, por su espíritu crítico.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, de la cual fui becario y que me permitió realizar este trabajo de Tesis.

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

A los Dres. I. D. Rae y G. Gribble, por su valiosísimo aporte de datos experimentales.

Al Dr. Paolo Lazzeretti por su desinteresada colaboración y apoyo a todo nuestro grupo de trabajo, y en particular, por su generosa cesión del programa SYSMO.

A mis compañeros de trabajo, Martín, Claudia y Cristina, por su apoyo durante el desarrollo del presente trabajo.

Quiero agradecer en forma muy especial a mi "maestra" y Co-directora de Tesis, Dra. Marta Ferraro, con cuya invaluable ayuda he realizado esta Tesis, después de infinitas horas de discusiones de trabajo.

Finalmente, agradezco a toda mi familia por su infinita paciencia, y en especial a mi esposa por su espíritu de equipo y por no dejarme ceder en los momentos difíciles, que fueron unos cuantos, y sobre todo por su concretísima e insuperable colaboración.

INDICE

RESUMEN.....	vi
1. Capitulo 1: Introducción general	
1.1 Breve resumen de los fundamentos de la espectroscopía de RMN.....	1
1.2 Núcleos en un campo magnético.....	3
1.3 Apantallamiento magnético y corrimiento químico.....	4
1.4 Constantes de acoplamiento.....	6
1.5 Efectos espaciales en Resonancia Magnética Nuclear.....	8
1.5.1 El apantallamiento magnético en átomos.....	8
1.5.2 La formula de Lamb.....	8
1.6 Apantallamiento magnético en moléculas.....	13
1.7 Anisotropía magnética de grupos vecinos.....	18
1.8 Corrientes de anillo.....	20
1.9 Dipolos eléctricos vecinos: el efecto de campo eléctrico.....	20
2. Capitulo 2: Teoria de Orbitales Moleculares y Propagadores.....	23
2.1 Introducción.....	23
2.2 La aproximación de Born-Oppenheimer.....	24
2.3 Aproximación Orbital.....	25
2.4 Determinantes de Slater.....	27
2.5 Combinación lineal de Orbitales Atómicos.....	28
2.6 Orbitales Atómicos tipo Slater (STO).....	29
2.7 Tamaño de la Base Atómica.....	30
2.8 Expresión de la energía para una configuración de capa cerrada.....	31
2.9 Ecuaciones de Roothaan.....	33
2.10 Formalismo de segunda cuantificación: Introducción.....	34
2.11 Estadística de Fermi y Principio de Exclusión de Pauli en Segunda Cuantificación.....	35
2.12 Operadores mono y bielectrónicos en Segunda Cuantificación.....	36

2.13	Cálculos variacionales autoconsistentes.....	37
2.14	Método linealmente convergente basado en el Teorema de Brillouin.....	38
2.15	Generalidades de la Teoría de Perturbaciones.....	40
2.16	Funciones de Green.....	43
2.17	Algebra de Superoperadores.....	45
2.18	Conjunto completo de operadores.....	46
2.19	El Propagador de Polarización.....	48
2.20	Aproximación RPA al Propagador de Polarización.....	49
2.21	Corrección de segundo orden a la energía en el formalismo del Propagador de Polarización.....	51
2.22	Localización de Orbitales Moleculares.....	51
3.	Capítulo 3: Estudio de la susceptibilidad magnética.....	56
3.1	Hamiltoniano electrónico de una molécula en un campo electromagnético.....	56
3.2.1	Desarrollo perturbativo del hamiltoniano.....	57
3.2.2	Expresión de los hamiltonianos parciales.....	58
3.2.3	Desarrollo perturbativo de la energía y de la función de onda.....	58
3.3	Interpretación física de los términos perturbativos de la energía.....	60
3.4	Expresión de la susceptibilidad magnética como una propiedad de segundo orden.....	61
3.5	Ecuaciones perturbativas del hamiltoniano.....	62
3.6	Ecuaciones de orden cero, uno y dos.....	62
3.7	Tensor de susceptibilidad magnética.....	63
3.8	Signos del termino diamagnético y paramagnético de la constante de susceptibilidad magnética.....	65
3.9	Aplicación de la Teoría de Orbitales Moleculares.....	66
3.10	Tipos de integrales a considerar.....	69
3.11	Orbitales Atómicos Invariantes de Medida. GIAO.....	69
3.12	Tratamiento perturbativo de Funciones de Hartree-Fock.....	73
3.13	Forma matricial de \tilde{E}_2^l	77
3.14	Perturbadores originarios de la susceptibilidad magnética y del apantallamiento magnético.....	80

3.15	Eliminación de la degeneración de spin.....	82
3.16	Expresión final para χ^P : CLOA. Aproximación CHF.....	84
3.17	Aproximación Hartree-Fock no acoplado (UCHF).....	85
3.18	Contribución de fragmentos moleculares al tensor de susceptibilidad magnética.....	87
3.19	Implementación del calculo UCHF.....	90
4.	Capitulo 4: El campo eléctrico intramolecular.....	91
4.1	Apantallamiento magnético de un átomo de hidrogeno en un campo eléctrico. La ecuación de Marshall-Pople.....	91
4.1.1	Resumen.....	91
4.1.2	Hamiltoniano de un átomo de hidógeno en un campo eléctrico uniforme y en un campo magnético también uniforme.....	91
4.1.3	La ecuación de Marshall-Pople.....	93
4.1.4	Constante de apantallamiento diamagnética.....	96
4.1.5	Constante de apantallamiento paramagnética.....	98
4.2	Constante de apantallamiento magnético de un núcleo en una molécula situada en un campo eléctrico. La ecuación de Buckingham.....	104
4.2.1	Introducción.....	104
4.2.2	La ecuación de Buckingham.....	105
4.3	Efecto lineal del campo eléctrico sobre la constante de apantallamiento protónica. La ecuación de Musher.....	112
4.3.1	Introducción.....	112
4.3.2	Hipótesis y aproximaciones.....	113
4.3.3	La ecuación de Musher.....	114
4.4	Efectos electrostáticos y magnéticos del grupo carbonilo sobre la constante de apantallamiento protónica.....	122
4.5	Evaluación analítica del campo eléctrico intramolecular.....	124
4.6	Operador de campo eléctrico en segunda cuantificación...	124
4.7	Integrales bicéntricas simétricas y monocéntricas.....	126
4.8	Integrales moleculares.....	130
4.9	Integrales monocentricas.....	132
4.10	Método numérico para la evaluación del campo	

eléctrico intramolecular.....	133
4.11 Ejemplo.....	137
4.12 Integrales multidimensionales.....	138
4.13 Densidad electrónica.....	139
TABLA 4.1.....	142

5. Capítulo 5: Resultados y discusión

5.1 Introducción.....	143
5.2 Efectos por cercanía espacial sobre el apantallamiento protónico.....	146
5.3 Análisis CLOPPA en 1-naftaldehído.....	152
5.4 Comparación de efectos por cercanía espacial de los efectos de sustituyente peri y orto.....	154
5.5 Efectos por cercanía espacial sobre el apantallamiento magnético del flúor.....	158
5.6 El efecto orto vs el efecto peri en el apantallamiento magnético del ^{19}F	163
5.7 Descripción del campo eléctrico producido por un sustituyente X.....	164
5.8 Campo eléctrico evaluado por integración numérica.....	169
5.9 Susceptibilidad magnética de grupos funcionales.....	173
TABLAS.....	176
FIGURAS.....	199

6. Capítulo 6:

Cálculo de propiedades magnéticas en el gauge de Landau.....214

6.1 Concepto de la invariancia de gauge.....	214
6.2 Invariancia de gauge en la Física Clásica.....	215
6.3 Invariancia de gauge en Mecánica Cuántica.....	217
6.3.1 Transformación de gauge de operadores mecano-cuánticos.....	217
6.3.2 Transformación de gauge del vector de estado.....	218
6.3.3 Invariancia de gauge de la ecuación de Schrodinger.....	219
6.3.4 Invariancia de gauge de	

propiedades físicas verdaderas.....	221
6.4 El gauge de Coulomb y el gauge de Landau.....	222
6.5 Susceptibilidad magnética en el gauge de Landau.....	225
6.6 Apantallamiento magnético en el gauge de Landau.....	227
6.7 Conexión entre las propiedades magnéticas en los gauge de Landau y Coulomb.....	229
6.8 Dependencia del origen de coordenadas de las propiedades magnéticas en el gauge de Landau.....	231
6.9 Método de cálculo y resultados.....	234
6.10 Discusión.....	239
TABLAS.....	240
7. CONCLUSIONES.....	248
8. REFERENCIAS.....	251

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudian mediante el método IPPP-CHF (UCHF)-INDO-GIAO los efectos espaciales de anisotropía magnética y decampo eléctrico sobre el tensor de apantallamiento magnético protónico en propenos sustituidos, 1-naftaldehído, naftalenos monosustituidos en general y bencenos monosustituidos. Para el 1-naftaldehído se realiza, además, un estudio CLOPPA para identificar los orbitales moleculares que dan lugar a elementos de matriz relevantes en el tratamiento perturbativo. Esto permite ponderar la "importancia" de un determinado fragmento ó subfragmento molecular. En este orden de cosas, se analizan y comparan los efectos de sustituyentes "peri" y "orto", y se muestra su naturaleza electrónica diferente tanto para el apantallamiento magnético protónico como para el de F^{19} (Cap. 5). Se hace extensivo el estudio de los efectos espaciales sobre el tensor de apantallamiento magnético del flúor a naftalenos monosustituidos. A partir del mismo se muestra la importancia de una elección cuidadosa de los fragmentos moleculares y el uso imprescindible de la técnica perturbativa CHF (Coupled Hartree-Fock) en lugar de la UCHF (Uncoupled Hartree-Fock) (Capítulo 5).

En el Capítulo 3 se desarrollan las ecuaciones necesarias para la obtención de susceptibilidades magnéticas "locales" de fragmentos moleculares, y en el Capítulo 5 se estudia su invariancia al trasladarlos de una molécula a otra, así como su variación con

diferentes entornos electrónicos.

Se desarrollan además dos métodos diferentes para el estudio del campo eléctrico intramolecular producido por un determinado sustituyente molecular (Capítulo 4). Por un lado, se aplica un método de Orbitales Moleculares Localizados, y por otro lado, un método de integración numérica de la densidad electrónica para obtener el campo eléctrico via la Ley de Coulomb. Los resultados obtenidos se discuten en el Capítulo 5.

Por último, se desarrollan las ecuaciones para el cálculo de la susceptibilidad magnética y el tensor de apantallamiento magnético en el Gauge de Landau (Capítulo 6). Los resultados ab-initio obtenidos para la molécula de agua se comparan con cálculos en el usual gauge de Coulomb y con datos experimentales.

CAPITULO 1: INTRODUCCION GENERAL

1.1 BREVE RESUMEN DE LOS FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE RMN

Uno de los principios fundamentales de la Física Moderna es la cuantización del momento angular de una partícula:

$$L = \hbar [l(l+1)]^{1/2} \quad [1.1]$$

donde l puede ser entero ó semientero.

La proyección de este vector de momento angular también está cuantificada:

$$L_z = m_z \hbar \quad m_z = -l, -l+1, \dots, +l \quad [1.2]$$

La característica formal del momento angular son las siguientes reglas de conmutación:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z; \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x; \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y; \quad [1.3]$$

Por lo que se observa, es una permutación cíclica.

La física trata a nivel microscópico con varios tipos de momento angular: momento angular orbital del electrón en un átomo, spin del electrón, spin nuclear, etc.. Los momentos angulares orbitales del electrón se caracterizan por números cuánticos enteros, el spin del electrón por un número cuántico $s=1/2$ y el spin nuclear

puede tener números cuánticos enteros ó semienteros. El momento angular orbital del electrón en un átomo tiene análogo clásico, pero no los momentos angulares de spin. Para la RMN el momento angular fundamental es el spin nuclear:

$$L = \hbar[I(I+1)]^{1/2} \quad [1.4]$$

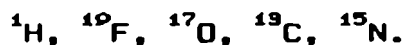
La consecuencia física inmediata del spin tanto nuclear como electrónico es un momento dipolar magnético:

$$\bar{\mu} = \gamma \bar{L} \quad [1.5]$$

La constante γ se denomina constante magnetogírica y es característica de la partícula en cuestión. Para el electrón $\gamma = -1.76084 \times 10^{11} \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$, para el protón es 26.7519×10^7 , para el deuterio es 4.1066×10^7 y para el $^{17}\text{O} = -3.6279 \times 10^7$, en las mismas unidades que para el electrón.

Cabe mencionar los siguientes hechos:

(a) Núcleos con número másico impar tienen spin semientero:



(b) Núcleos con número másico par, pero número atómico impar tiene spin entero:



(c) Núcleos con número másico y número atómico par no tienen spin y pueden considerarse como no magnéticos:



Estas reglas surgen de la adición vectorial del momento angular total J , de los componentes del núcleo: el protón y el neutrón. Cada una de estas partículas tiene spin igual a $1/2$, pero además hay que considerar al momento angular orbital de los nucleones.

Los núcleos con spin $> 1/2$ poseen un momento cuadrupolar eléctrico. Esto tiene como consecuencia un valor de vida media del estado excitado chico (tiempo de relajación muy corto) y por ende, considerando a $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$, las líneas del espectro resultan anchas y no son tan fácilmente estudiadas como las de spin $1/2$.

1.2 NUCLEOS EN UN CAMPO MAGNETICO

Clásicamente puede demostrarse que la energía de interacción entre un campo magnético y un dipolo magnético está dado por:

$$U = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad [1.6]$$

Suponiendo que el campo magnético está dirigido a lo largo del eje z la expresión queda:

$$U = - \mu_z B \quad [1.7]$$

Cuantificando el momento dipolar magnético se llega a la expresión:

$$U = - \gamma \hbar m_z B \quad [1.8]$$

Tenemos entonces $2I+1$ niveles de energía no degenerados, cada uno correspondiente a un valor distinto de m_z . La separación entre dos niveles consecutivos es $\Delta m = 1$:

$$\Delta U = \gamma \hbar B \quad [1.9]$$

La separación entre niveles queda así directamente proporcional al campo magnético.

La regla de selección es $\Delta m_z = \pm 1$, por lo tanto la condición de frecuencia de Bohr es:

$$h\nu = |\gamma| \hbar B \quad [1.10]$$

Puede verse aquí, que para $I > 1/2$ las $2I$ transiciones posibles son todas degeneradas.

Normalmente los campos magnéticos empleados están en el orden de 1.5 - 12 T y esto implica, teniendo en cuenta los valores usuales de γ , una frecuencia en el orden de los MHz (radiofrecuencia).

1.3 APANTALLAMIENTO MAGNETICO Y CORRIMIENTO QUIMICO

Por lo visto hasta ahora, la frecuencia de absorción es característica del núcleo en cuestión y por lo tanto, en principio, en una molécula todos los núcleos correspondientes a una cierta especie darían lugar a una sola línea espectral.

Afortunadamente esto no es así; debido a la circulación de los electrones en la molécula, el campo magnético efectivo que siente un determinado núcleo es dependiente de su entorno químico:

$$\bar{B} = \bar{B}_0 (1 - \bar{\sigma}) \quad [1.11]$$

donde $\bar{\sigma}$ es un tensor de segundo orden. Con esto, la frecuencia de Bohr queda:

$$\nu = |\gamma/2\pi| B_0 (1 - \sigma) \quad [1.12]$$

donde σ es la constante de apantallamiento. En el caso de líquidos isótropos, debido al movimiento aleatorio, se tiene así una ecuación escalar sencilla.

En resumen: núcleos de la misma molécula dan lugar a líneas espectrales distintas según su entorno químico. Se obtiene así un espectro de RMN. En una primera instancia, es muy difícil medir el campo magnético B_0 con alta precisión, lo que hace difícil obtener directamente las constantes de apantallamiento. Sí es posible medir la frecuencia con mucha precisión, motivo por el cual se define el corrimiento químico:

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_{patron}}{\nu_{patron}} \quad [1.13]$$

Es este un número adimensional independiente de las condiciones del espectrógrafo y que suele informarse en ppm.

A partir de la condición de la frecuencia de Bohr puede demostrarse que:

$$\delta_1 - \delta_2 = \sigma_2 - \sigma_1 \quad [1.14]$$

Cuando es posible, se utilizan patrones internos para evitar diferencias en las "bulk susceptibilities" para la muestra y el patrón. Para el ^1H suele utilizarse el patrón interno TMS (tetrametilsilano).

Cabe destacar que en los últimos años se han hecho esfuerzos por obtener escalas absolutas de apantallamiento.

1.4 CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO

Por lo general, las bandas en el espectro de RMN muestran una estructura fina. A esto se lo suele denominar acoplamiento spin-spin indirecto, para distinguirlo del acoplamiento dipolar directo.

Para espectros de primer orden se comprueba que la partición de un determinado "pico" es equiespaciado, y que no se modifica con las condiciones del espectrómetro. De aquí que las constantes de acoplamiento siempre se exprese directamente en Hz.

Se discutirá aquí únicamente el acoplamiento de núcleos de spin $1/2$ y para espectros de primer orden, es decir para aquellos en

los que las diferencias de corrimiento químico son mucho mayores que los acoplamientos spin-spin.

Considérese brevemente el caso de dos spines (dos núcleos acoplados). Para el caso de espectros de primer orden el estado de spin de dos núcleos acoplados puede describirse por las siguientes cuatro autofunciones del hamiltoniano de spin:

$$\alpha\alpha; \beta\beta; \alpha\beta; \beta\alpha$$

La expresión de la energía es:

$$\hbar^{-1} U = - \sum_j \nu_j m_j + \sum_{j < k} J_{jk} m_j m_k \quad [1.15]$$

El primer término (Zeeman nuclear) corresponde a la interacción de los momentos magnéticos con el campo magnético. El segundo término corresponde al término de acoplamiento electrónico entre los núcleos.

Considérese ahora el caso particular de dos spines acoplados. La expresión de la energía se reduce en dicho caso a:

$$\hbar^{-1} U = - \nu_A m_A - \nu_X m_X + J_{AX} m_A m_X \quad [1.16]$$

Puede verse con esto que el acoplamiento hace que cada uno de los picos, correspondientes al núcleo A y al X respectivamente, se parta en dos.

La regla de selección es:

$$\Delta m_j = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta m_k = 0 \quad \text{para} \quad k \neq j \quad [1.17]$$

Esto quiere decir que el número cuántico de spin cambia para un solo núcleo a la vez.

1.5 EFECTOS ESPACIALES EN RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

1.5.1 EL APANTALLAMIENTO MAGNETICO EN ATOMOS

Un campo magnético B_0 modifica de tal forma el movimiento electrónico que induce un campo magnético que se opone al campo original en el centro del movimiento (Ley de Lenz). Esto constituye de hecho un apantallamiento y por lo tanto se obtiene un desplazamiento a frecuencias menores de la resonancia. Esto es un efecto diamagnético.

1.5.2 FORMULA DE LAMB

En el caso de átomos puede obtenerse una ecuación sencilla que permite obtener la constante de apantallamiento si se conoce la función $\rho_e(r)$ (densidad electrónica) /1/

Considerando a un átomo en un campo uniforme B_0 . Sin pérdida de

generalidad puede suponerse que el campo magnético está dirigido según el eje z positivo.

La velocidad angular de la rotación de los electrones inducida por el campo B_0 es:

$$\bar{\omega}_i = (e/2m) \bar{B}_0 \quad (\text{frecuencia de Larmor}) \quad [1.18]$$

El subíndice i se refiere a "inducido".

La correspondiente densidad de corriente j es:

$$\bar{j} = -e (\bar{\omega}_i \times \bar{r}) \rho_e \quad [1.19]$$

El signo (-) se debe a que el sentido de la corriente es la de las cargas "positivas".

Reemplazando en la expresión anterior de j la expresión obtenida para ω_i se tiene:

$$\bar{j} = - (e^2/2m) (\bar{B}_0 \times \bar{r}) \rho_e \quad [1.20]$$

Esta densidad de corriente produce un campo dB_i en O (Ley de Biot y Savart):

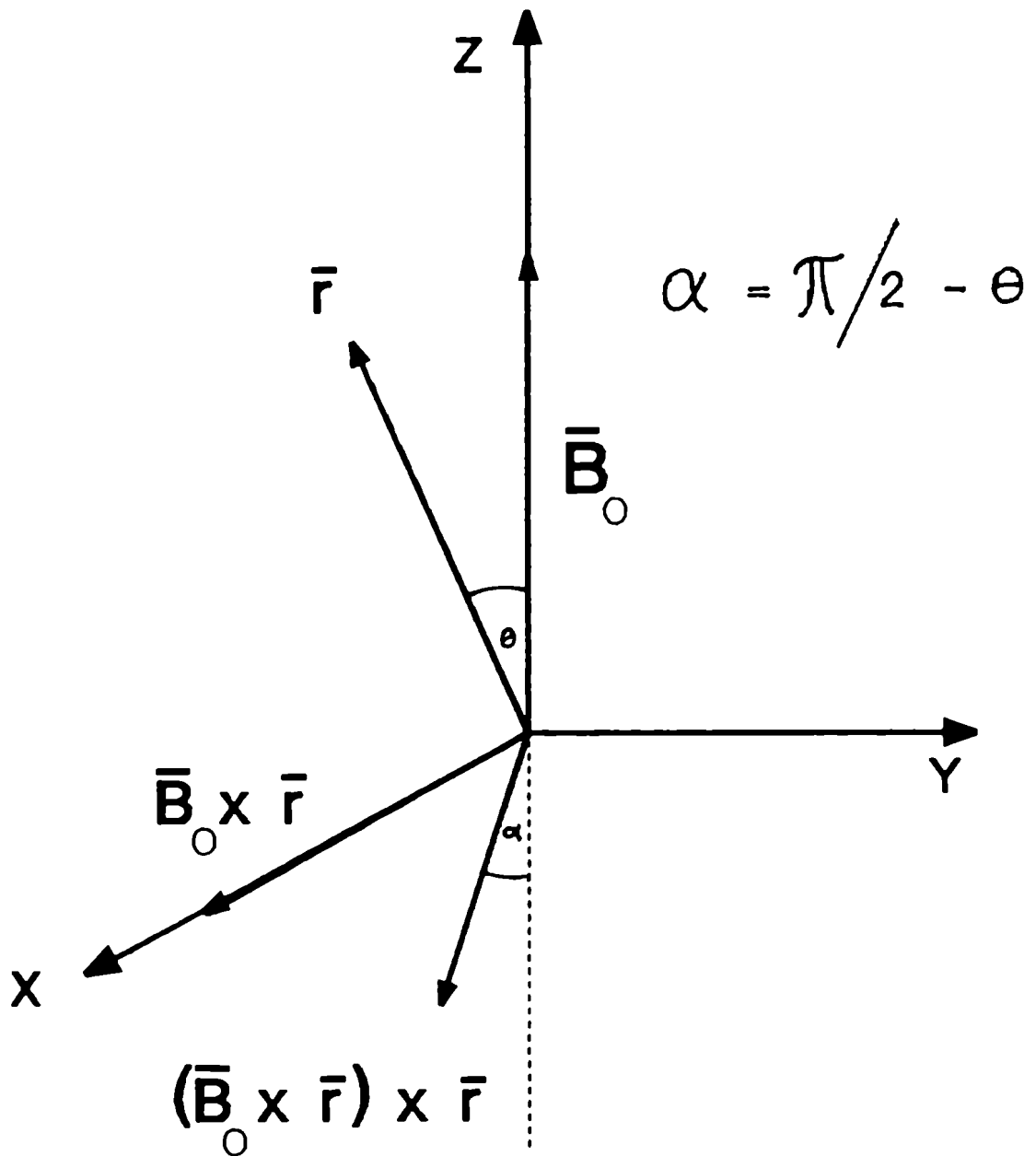
$$dB_i = (\mu_0/4\pi) \int \frac{\bar{j} \times \bar{r}}{r^3} dV \quad [1.21]$$

y reemplazando esto en [1.19] se obtiene:

$$d\mathbf{B}_i = (\mu_0 e^2 / 4\pi m) \int \frac{(\bar{\mathbf{B}}_0 \times \bar{\mathbf{r}}) \times \bar{\mathbf{r}}}{r^3} \rho_o(r) dV \quad [1.22]$$

Sea θ el ángulo entre $\bar{\mathbf{r}}$ y $\bar{\mathbf{B}}_0$. Se procede a calcular ahora en forma semigráfica el doble producto vectorial indicado en la ecuación [1.22] (Figura 1.1).

Figura 1.1: Ley de Lamb



$$((\bar{B}_0 \times \bar{r}) \times \bar{r})_z = -B_0 r^2 \sin^2 \theta \quad [1.23]$$

En efecto:

$$(\bar{B}_0 \times \bar{r}) \times \bar{r} = -\cos \alpha |(\bar{B}_0 \times \bar{r}) \times \bar{r}| = -\sin \theta (r^2 B_0 \sin \theta) \quad [1.24]$$

recordar que \bar{r} es perpendicular a $(\bar{B}_0 \times \bar{r})$

Sólo interesa la componente z del campo inducido B_i : B_{iz} .

Esto se debe a que las componentes perpendiculares a B_0 se anulan en promedio. Se reemplaza la expresión del doble producto vectorial obtenida en [1.22] y se obtiene:

$$B_{iz} = -\frac{\mu_0 e^2}{8\pi m} B_0 \int dV \sin^2 \theta \frac{\rho(r)}{r^3} r^2 \quad [1.25]$$

Teniendo en cuenta que:

$$B_{iz} = -\sigma_d B_0 \quad [1.26]$$

Puede escribirse:

$$\sigma_d = -B_{iz} / B_0 \quad [1.27]$$

y a partir de [1.25]:

$$\sigma_d = +\frac{\mu_0 e^2}{8\pi m} \int dV \frac{\sin^2 \theta}{r} \rho_o(r) \quad [1.28]$$

A continuación se pasa a coordenadas esféricas y se integra sobre θ y ϕ .

Para eso debe tenerse en cuenta que:

$$\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} d\phi \sin^3\phi = 8/3 \quad [1.29]$$

y por lo tanto:

$$\sigma_d = + \frac{\mu_0 e^2}{3m} \int dr r \rho_e(r) \quad [1.30]$$

Esta deducción semiclásica es exacta para átomos.

Nótese que se usa la simetría esférica de $\rho_e(r)$ al integrar sobre θ y ϕ .

Al respecto es interesante la siguiente tabla [2]:

Atomo	H	Li	C	N	O	F	Si	P
σ_d / ppm	17.8	101.5	260.7	325.5	395.1	470.7	874	961

Se ve que σ_d aumenta rápidamente con el número de electrones asociados al átomo.

1.6 APANTALLAMIENTO MAGNETICO EN MOLECULAS

A los fines del cálculo puede subdividirse la constante de apantallamiento (y en forma análoga al tensor de apantallamiento

magnético) en dos términos

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad [1.31]$$

σ_d : contribución diamagnética

σ_p : contribución paramagnética

σ_d : si bien el cálculo de esta contribución ya no es con la fórmula de Lamb, conceptualmente el efecto es el mismo que en el caso de átomos: la circulación inducida de los electrones por B_0 produce un apantallamiento del núcleo considerado. En el cálculo sólo se emplea el estado electrónico fundamental.

σ_p : en la molécula la presencia de los otros núcleos perturba la libre circulación de la nube electrónica. Es más, la mayor parte de los electrones está asociada a otros núcleos o uniones. Tenemos así, además del término de Lamb, otro que normalmente se opone al efecto diamagnético y que suele denominarse efecto paramagnético.

Este término puede hallarse si uno encuentra la forma en que las funciones de onda electrónicas (estado fundamental y excitados) son modificadas por el campo magnético. Cuando se aplica un campo magnético aparecen nuevos términos energéticos en el hamiltoniano (perturbaciones) y por lo tanto las nuevas autofunciones pueden encontrarse como combinaciones lineales de las viejas. Esta situación suele designarse como que el campo magnético "mezcla" estados excitados con el estado fundamental.

El término adicional más importante en el hamiltoniano es el

término Zeeman de la interacción del momento magnético orbital del electrón con el campo magnético. Este término es mucho menor que la energía electrónica, por lo tanto se puede aplicar un tratamiento perturbativo. La expresión completa fue derivada por Ramsey /3,4/.

La evaluación de σ_p requiere un conocimiento detallado de los estados electrónicos excitados. El término paramagnético desaparece para electrones s, porque estos son esféricamente simétricos con momento angular orbital nulo y por lo tanto no tienen momento magnético para interactuar con el campo magnético. Esto no es así para electrones del tipo p ó d.

σ es una magnitud anisotrópica y por lo tanto tensorial: el apantallamiento de un núcleo depende de la orientación relativa de la molécula en el campo magnético. Sin embargo aquí sólo se considerará un promedio sobre todas las orientaciones de la molécula respecto del campo magnético, debido al rápido movimiento al azar de las moléculas en la solución.

Para moléculas grandes σ_d y σ_p tienden a ser grandes, pero de signo opuesto, por lo tanto $\sigma = \sigma_d + \sigma_p$ da un resultado incierto. Una forma de atacar el problema es subdividir a la constante de apantallamiento total en contribuciones electrónicas con sentido físico definido. Las particiones posibles son varias y una de ellas es la siguiente:

$$\sigma = \sigma_d(\text{loc}) + \sigma_p(\text{loc}) + \sigma_m + \sigma_o + \sigma_r + \sigma_s \quad [1.32]$$

σ_d (local) y σ_p (local): aquí se tienen en cuenta fundamentalmente los efectos electrónicos transmitidos a través de las uniones, el efecto inductivo y el de resonancia.

El resto de los términos son efectos que se transmiten a través del espacio. En inglés, estos dos tipos de efectos se los suele denominar brevemente como "through bond" y "through space", respectivamente. Los efectos espaciales son los siguientes:

σ_m : efecto de anisotropía magnética de grupos vecinos en la misma molécula.

σ_o : efectos de campo eléctrico.

σ_r : efectos de corriente de anillo.

σ_s : efectos del solvente o del medio.

σ_d (local) y σ_p (local): son similares en concepto a los términos σ_d y σ_p discutidos antes, pero con la diferencia de que ahora sólo se consideran electrones asociados al núcleo cuyo apantallamiento está en estudio.

σ_m y σ_r (y efectos análogos incluidos en σ_o) son en principio independientes del tipo de núcleo en estudio, si bien dependen de la posición del núcleo en la molécula. Estos efectos son muy importantes para núcleos livianos (especialmente ^1H), pues en esos casos el apantallamiento es relativamente pequeño, pero para núcleos más pesados su importancia relativa es mucho menor.

Las contribuciones no locales son en principio más importantes para núcleos de conectividad múltiple que para los de una sola unión. Las contribuciones no locales tienen escasa importancia para elementos fuera de la primera fila periódica /1/.

Las contribuciones σ_m y σ_r (y análogos de σ_s) dan efectos directos, en el sentido que modifican el campo magnético total. El σ_o , en cambio, tiene un efecto indirecto sobre σ_d (local) y σ_p (local).

La siguiente tabla tomada de G.A. Webb (Table 3.1) /5/ resulta ilustrativa:

	Nucleo	σ_d (loc)	σ_d (no loc)	σ_p (loc)	σ_p (no loc)
CO	C	259.36	0.03	-206.24	-4.92
	O	395.39	0.64	-367.39	-7.25
H ₂ CO	C	257.77	-0.1	-208.24	5.61
	O	397.80	0.10	-651.47	1.85
HCN	C	259.08	0.11	-157.53	-6.10
	N	326.70	0.06	-301.30	-5.04

Para núcleos que no sean ¹H, σ_d (loc) es grande, pero varía poco con el entorno químico; así, para átomos distintos a ¹H los corrimientos químicos están generalmente dominados por los σ_p (loc). En el libro de Harris /1/ puede encontrarse una expresión para σ_p (loc) como también una tabla de resultados de aplicar dicha fórmula.

1.7 ANISOTROPIA MAGNETICA DE GRUPOS VECINOS

El campo magnético B_0 aplicado induce momentos magnéticos en todos los orbitales electrónicos. Exceptuando a los que están localizados, los electrones están asociados a un átomo ó a una unión. Tiene interés entonces, preguntarse acerca del efecto magnético que producirán los momentos magnéticos en cada uno de estos grupos electrónicos mencionados, en un determinado núcleo X alejado de este grupo. Puede demostrarse que si el momento inducido es isótropo, el efecto se promedia a cero debido a las rápidas reorientaciones al azar de las moléculas en el campo magnético. El efecto sin embargo no se cancelará en caso de una anisotropía en el momento magnético inducido de este grupo G.

Los momentos magnéticos inducidos son proporcionales a la intensidad del campo magnético:

$$\mu_{il} = \chi_1 (G) H_1$$

l = eje principal de susceptibilidad magnética

H_1 = intensidad del campo magnético

χ_1 = susceptibilidad magnética (por molécula de G) en dirección l

Puede demostrarse que la contribución de anisotropía al tensor de apantallamiento magnético σ_m es :

$$\sigma_m = \frac{1}{3r^3} \sum_{l=x,y,z} \chi_l (1 - 3 \cos^2 \theta_l) / 4\pi \quad [1.33]$$

r : distancia entre el momento magnético puntual μ_l y el núcleo X .
 Generalmente el momento magnético puntual se ubica en el centro de la unión a la cual pertenecen los electrones del grupo G.

θ_1 : ángulo entre r y dirección "1"; por lo general, una dirección principal de anisotropía es a lo largo del enlace y las otras dos son perpendiculares a la primera.

La hipótesis de dipolo magnético puntual muchas veces resulta problemática, porque el núcleo X en cuestión no está lo suficientemente alejado como para que esto resulte válido.

Sólo es necesario considerar electrones de valencia y pares solitarios, pues los electrones internos tienen susceptibilidades magnéticas isotrópicas.

Teniendo en cuenta lo dicho sobre las direcciones principales "1" puede demostrarse que la fórmula de Mc. Connell /6/ se reduce a:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3r^3} [(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp'}) (3 \cos^2 \theta_{1'} - 1) + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp''}) (3 \cos^2 \theta_{1''} - 1)] / 4\pi \quad [1.34]$$

χ_{\parallel} : susceptibilidad en dirección paralela a la unión

$\chi_{\perp'}, \chi_{\perp''}$: susceptibilidades a lo largo de las direcciones perpendiculares a χ_{\parallel}

$\theta_{1'}, \theta_{1''}$: ángulo entre r y \perp' o \perp''

La naturaleza general del apantallamiento es tal que existe un cono nodal (de sección elíptica) cuyo eje está en una de las direcciones principales de la susceptibilidad. Por ejemplo, para el carbonilo el eje del cono es a lo largo de la unión C = O y es de desapantallamiento; en cambio, para el grupo N=O (nitroso), el cono tiene el eje en la dirección perpendicular al doble enlace N = O, y es de apantallamiento /1/.

1.8 CORRIENTES DE ANILLO

Cuando los electrones están delocalizados, las corrientes diamagnéticas tienen una especial importancia, por cuanto el momento magnético inducido puede ser elevado debido a que la circulación es sobre un área muy grande. El modelo que se propone es que el B_0 sólo puede inducir un momento magnético cuando es perpendicular al plano del anillo, pero no cuando es paralelo. En resumen, tenemos una susceptibilidad molecular altamente anisotrópica. Esta última es la responsable de que las corrientes de anillo se traduzcan en un efecto sobre los corrimientos químicos. En cierta forma las corrientes de anillo pueden ser catalogadas como efectos de anisotropía magnética.

1.9 DIPOLOS ELECTRICOS VECINOS:

EL EFECTO DE CAMPO ELECTRICO

Si una molécula tiene sustituyentes muy polares, entonces hay

campos eléctricos intramoleculares que distorsionan la densidad electrónica en el resto de la molécula. Esto, a su vez, tiene un efecto sobre el corrimiento químico.

Buckingham ha demostrado /7/ que para un protón en una situación axialmente simétrica, la contribución $\Delta\sigma_E$ (contribución a la constante total por efecto de campo eléctrico) vale :

$$\Delta\sigma_E = - A E_z - B E^2 \quad [1.35]$$

El versor K es a lo largo de la unión X- H y hacia el átomo de hidrógeno.

El primer término tiene en cuenta el desplazamiento de electrones a lo largo de la unión.

El signo (-) se debe a que los electrones se mueven contra el campo eléctrico.

El segundo término puede interpretarse como un efecto sobre σ_p (loc). Considérese un átomo; el campo eléctrico distorsiona la nube electrónica, y ya no hay simetría esférica. Debido a la isotropía del espacio esta distorsión no puede depender de la dirección del campo, por lo tanto debe depender de $|E|$ y en particular de E^2 .

Aquí hay que hacer el comentario que en principio se pueden obtener los mismos efectos a partir de campos eléctricos externos aplicados, no sólo campos eléctricos microscópicos e intramoleculares ó intermoleculares (efecto de solvente, por ejemplo).

En general, el término E_z es dominante para protones y puede aumentar ó disminuir el apantallamiento según el signo de E_z . El segundo término en cambio, siempre disminuye el apantallamiento. Para calcular E_z y E , generalmente se utiliza la aproximación del dipolo eléctrico puntual para el momento eléctrico de la unión.

Si se conocieran las funciones de onda exactas, no haría falta el cálculo de efectos eléctricos, anisotrópicos, etc., para calcular σ_d y σ_p . Sin embargo, siempre son fundamentales para interpretar físicamente la situación en juego. Dicho de otra forma: el tensor de apantallamiento final es siempre la resultante de una suma de diferentes efectos físicos y resulta interesante, por ejemplo, saber si hay alguno predominante.

Las constantes A y B difieren para núcleos distintos y de la molécula. Para el F^{19} el segundo término puede ser más importante que el primero. Para este núcleo, incluso, puede ser necesario considerar un tercer término: dipolos eléctricos mutuamente inducidos entre la unión X-Y (origen del dipolo permanente) y la unión del ^{19}F , el cual se designa como $\langle E^2 \rangle$. Esto es un efecto análogo a las llamadas fuerzas de Van der Waals.

Se ha demostrado que $\langle E^2 \rangle$ depende:

- i) de la polarizabilidad del perturbador X-Y
- ii) del primer potencial de ionización de los electrones en la unión X-Y
- iii) $1/r^6$, donde r es la distancia del centro de la unión X-Y al núcleo apantallado.

CAPITULO 2

TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES Y PROPAGADORES

2.1 INTRODUCCION

El paso previo usual para cualquier problema químico-cuántico es la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un operador hamiltoniano que describe adecuadamente al sistema:

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad [2.1]$$

El hamiltoniano para un sistema de N núcleos y n electrones es (unidades atómicas) /8/:

$$H(1,2,\dots,N,1,2,\dots,n) = -1/2 \sum_A^N M_A^{-1} \nabla_A^2 + \sum_{A<B} Z_A Z_B r_{AB}^{-1} \\ - 1/2m \sum_P^n \nabla_P^2 - \sum_A^N \sum_P^n Z_A r_{AP}^{-1} + \sum_{P<Q}^n \sum_Q^n r_{PQ}^{-1} \quad [2.2]$$

M_A es la masa nuclear en unidades de masa atómica.

Reemplazando este operador en la ecuación [2.1] se llega a una ecuación diferencial de $3N + 3n$ variables que resulta inmanejable y se recurre a una serie de aproximaciones para poder llegar a resultados "prácticos".

2.2 LA APROXIMACION BORN-OPPENHEIMER

Esta aproximación permite desacoplar la ecuación de los núcleos y de los electrones, lo cual facilita mucho los cálculos /9/.

Se considera a todos los núcleos fijos a sus posiciones y con energía cinética nula, y se toma un hamiltoniano simplificado que no depende de los momentos de los núcleos, sino sólo de sus coordenadas:

$$H = \sum_{A < B}^N Z_A Z_B r_{AB}^{-1} - 1/2 \sum_P^n \nabla_P^2 - \sum_A \sum_P Z_A r_{AP}^{-1} + \sum_{P < Q}^n r_{PQ}^{-1} \quad [2.3]$$

Esta hipótesis de trabajo resulta razonable si se tiene en cuenta que los electrones tienen una masa en reposo muy inferior a la de los núcleos (la masa en reposo de un electrón es 1836 veces menor que la masa de un protón). La idea intuitiva es que los electrones se adaptan rápidamente a cualquier configuración nuclear.

El hamiltoniano que describe el comportamiento de los electrones en esta aproximación es:

$$H^{el} = -1/2 \sum_P^n \nabla_P^2 - \sum_A^N \sum_P^n Z_A r_{AP}^{-1} + \sum_{P < Q}^n r_{PQ}^{-1} \quad [2.4]$$

La energía total (dentro de la aproximación Born-Oppenheimer) es para una determinada configuración nuclear:

$$E = \varepsilon^{el} + \sum_{A < B} Z_A Z_B r_{AB}^{-1} \quad [2.5]$$

Todos los resultados dependen en forma paramétrica de la configuración nuclear.

2.3 APROXIMACION ORBITAL

Esta aproximación consiste en construir una función de onda para n electrones a partir de funciones que dependen cada una de las coordenadas espaciales y de spin de un sólo electrón. Se intenta reducir el problema de n cuerpos a n problemas de un cuerpo. Para el caso de partículas independientes (hamiltoniano separable) y distinguibles esto es un problema resoluble en forma exacta. Sea H un hamiltoniano separable:

$$H = \sum_i^n h_i(i) \quad [2.6]$$

donde $h_i(i)$ es un hamiltoniano de un solo cuerpo.

Para este problema se propone la siguiente función de onda:

$$\psi(1,2,\dots,n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(i) \quad [2.7]$$

donde cada función orbital $\psi_i(i)$ cumple una ecuación de autovalores parcial:

$$h_i(i) \psi_i(i) = \varepsilon_i \psi_i(i) \quad [2.8]$$

Reemplazando la función de onda de la ecuación [2.7] en la ecuación de autovalores [2.1] se obtiene:

$$H(1,2,\dots,n) \psi(1,2,\dots,n) = \sum_{i=1}^n \{h_i(i) \prod_{j=1}^n \psi_j(j)\} \quad [2.9]$$

$$= \sum h_i(i) \psi_i(i) \{\psi_1(1) \cdots \psi_{i-1}(i-1) \psi_{i+1}(i+1) \cdots \psi_n(n)\} \quad [2.10]$$

Teniendo en cuenta la ecuación [2.3] se obtiene:

$$\sum \epsilon_i \prod_{i=1}^n \psi_i(i) = \left\{ \sum \epsilon_i \right\} \psi(1,2,\dots,n) \equiv E \psi(1,2,\dots,n) \quad [2.11]$$

donde:

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad [2.12]$$

es la energía total del sistema.

La función de onda propuesta:

$$\psi(1,2,\dots,n) = \prod_{i=1}^n \psi(i)$$

que se denomina producto de Hartree /10/. Cada una de las funciones factor se denomina orbital (spin-orbital si se incluyen coordenadas de spin). El problema de esta elección para la función de onda es que no es antisimétrica ante el intercambio de dos electrones.

El término bielectrónico:

$$\sum_{p < q} r_{pq}^{-1}$$

en el hamiltoniano [1.4], que describe la repulsión electrónica, no permite que el hamiltoniano sea separable y por ende no puede

plantearse en forma exacta una función de onda del tipo de producto de Hartree. Para el caso del átomo de He, Hylleraas /11-15/ ha obtenido una excelente función de onda considerando explícitamente la dependencia simultánea en dos coordenadas electrónicas de la función de onda. La función de onda final ya no presenta rastros de "orbitales". A pesar de todo resulta muy ventajoso retener el concepto de "orbital" y se estudiará a continuación como construir una aproximación a la función de onda a partir de un producto antisimetrizado de Orbitales Moleculares.

2.4 DETERMINANTES DE SLATER

Los electrones son partículas que obedecen a una estadística de Fermi-Dirac. Vale decir que la función de onda de n electrones es antisimétrica ante la permutación de un par de electrones:

$$P_{ij}\{\psi(1,2,\dots,i,j,\dots,n)\} = \psi(1,2,\dots,j,i,\dots,n) = -\psi(1,2,\dots,i,j,\dots,n) \quad [2.13]$$

donde P_{ij} es un operador de permutación.

La función de onda más simple que puede plantearse para un sistema de capa cerrada de 2n electrones y que satisface el principio de antisimetría es un determinante de Slater /16/:

$$\psi(1,2,\dots,2n) = [1/(2n)!]^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1)\dots\dots\dots \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) \\ \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n)\dots\dots\dots \psi_n(2n)\alpha(2n) \end{vmatrix} \quad [2.14]$$

La notación simplificada para el determinante [2.14] es:

$$|\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\dots\psi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\psi_n(2n)\beta(2n)| \quad [2.15]$$

ó aún más simple:

$$|\psi_1\bar{\psi}_1\dots\psi_n\bar{\psi}_n| \quad [2.16]$$

El ejemplo dado en [2.14] corresponde a una función de onda de spin restringida, por cuanto cada orbital espacial contiene dos electrones. Es de señalar que una función de onda de un solo determinante de Slater es autofunción de S^2 y de S_z .

2.5 COMBINACION LINEAL DE ORBITALES ATOMICOS

Resulta muy conveniente representar un OM como una combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\phi_i = \left\{ \sum c_{i\mu} x_\mu \right\} \begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix} \quad [2.17]$$

Basándose en la solución de la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno, vale decir para un sistema de un solo electrón, el orbital espacial $\chi_{\mu}(\vec{r})$ puede escribirse:

$$\chi_{\mu}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad [2.18]$$

r, θ, ϕ son las coordenadas polares esféricas centradas en el átomo μ .

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos definidos como:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \Phi(\phi) \quad [2.19]$$

donde:

$$l = 0, 1, \dots, n-1 \quad m = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, \dots, l$$

$P_l^m(\cos \theta)$ son los polinomios asociados de Legendre.

$$\Phi_m(\phi) = \begin{cases} (2\pi)^{-1/2} & m = 0 \\ (\pi)^{-1/2} \cos m\phi & m \neq 0 \end{cases} \quad [2.20]$$

$$\bar{\Phi}_m(\phi) = \pi^{-1/2} \sin m\phi \quad m \neq 0$$

2.6 ORBITALES ATOMICOS TIPO SLATER (STO)

En el caso del átomo de hidrógeno la parte radial $R_{nl}(r)$ de los OA son polinomios en "r" (distancia al núcleo correspondiente) multiplicados por la exponencial $\exp(-\zeta r)$, donde ζ es el

exponente orbital. Sin embargo en la práctica los cálculos con estas funciones radiales hidrogenoides resultan complicados. Se recurre entonces a funciones radiales más simples aunque conceptualmente menos correctas dado que carecen de nodos, pero cuyos resultados prácticos resultan muy aceptables /17/. En particular, es posible obtener nuevamente los nodos de los orbitales atómicos hidrogenoides mediante una combinación lineal adecuada de orbitales de Slater. Los STO tienen la siguiente expresión:

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad [2.21]$$

donde:

$$\zeta = (z - s)/n^* \quad [2.22]$$

es el exponente de Slater. Los parámetros s y n^* se obtienen en forma semiempírica.

2.7 TAMAÑO DE LA BASE ATOMICA

Los OM pueden obtenerse con distinto grado de precisión dependiendo del tamaño de la base atómica empleada:

- a) Base de valencia: sólo se incluyen para cada átomo de la molécula los OA de la capa de valencia.
- b) Base mínima: para cada átomo de la molécula se incluyen todos los OA hasta la capa de valencia inclusive.
- c) Base extendida: la base mínima es aumentada en un número arbitrario de OA fuera de la capa de valencia.

En los cálculos con métodos semiempíricos por la naturaleza misma de la aproximación empleada al calcular las integrales electrónicas sólo se utilizan bases de valencia ó mínimas.

Las bases STO son buenas para describir moléculas empleando pocas funciones, y son por lo tanto las adecuadas cuando se emplean métodos semiempíricos.

Las bases gaussianas aligeran mucho el proceso de cálculo, pero hace falta una base mediana o grande para tener una buena descripción de la molécula. Dado el beneficio que ofrecen en el proceso de cálculo son adecuadas para ser empleadas con métodos ab-initio.

2.8 EXPRESION PARA LA ENERGIA DE UNA CONFIGURACION DE CAPA CERRADA

El hamiltoniano se subdivide en dos partes /8/:

$$H = H_1 + H_2 \quad [2.23]$$

donde:

$$H_1 = \sum_p H^{core}(p) \quad [2.24]$$

donde H^{core} se refiere a la parte monoeléctronica del hamiltoniano:

$$H^{core}(p) = -1/2 \nabla_p^2 - \sum_A Z_A r_{Ap}^{-1} \quad [2.25]$$

H_2 por otro lado se refiere a la parte bielectrónica:

$$H_2 = \sum_{p < q} \sum_q r_{pq}^{-1} \quad [2.26]$$

Como siempre la energía correspondiente es:

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad [2.27]$$

donde:

$$H_{ii} = \int d\tau \psi_i^*(1) H^{\text{core}} \psi_i(1) \quad [2.28]$$

$$J_{ij} = \iint d\tau \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) (1/r_{12}) \psi_i(1) \psi_j(2) \quad \text{Integral de Coulomb}$$

$$K_{ij} = \iint d\tau \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) (1/r_{12}) \psi_j(1) \psi_i(2) \quad \text{Integral de Intercambio}$$

Las notaciones simplificadas para las integrales de Coulomb y de Intercambio son:

$$J_{ij} = \langle ij | ij \rangle; \quad K_{ij} = \langle ij | ji \rangle \quad [2.29]$$

Finalmente desarrollando cada OM en una CLOA llegamos a:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + 1/2 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \quad [2.30]$$

donde $P_{\mu\nu}$ es la matriz densidad:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{oc}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad [2.31]$$

2.9 ECUACIONES DE ROOTHAAN

A continuación se aplica el principio variacional para minimizar la energía con el vínculo de ortonormalidad de los spin orbitales. Se obtiene así una condición que permite obtener los spin orbitales óptimos para la función de onda planteada de un único determinante de Slater /18/.

La técnica matemática necesaria para este tipo de cálculos es la aplicación del método variacional empleando multiplicadores de Lagrange /19/. Se minimiza la función:

$$G = E - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij} \quad [2.32]$$

donde S_{ij} es la matriz de solapamiento: $\langle i|j \rangle$. Las variaciones en [2.32] son:

$$\delta G = 2 \sum_i \delta H_{ii} + \sum_i \sum_j (2 \delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \delta S_{ij} = 0 \quad [2.33]$$

donde:

$$\delta H_{ii} = \int d\tau_1 \delta \psi_i^*(1) H^{\text{core}} \psi_i(1) + \text{cc} \quad [2.34]$$

y en forma análoga para las demás variaciones que aparecen en la ecuación [2.33].

Aplicando la CLOA descrita previamente, se llega a:

$$\delta \psi_i(1) = \sum_{\mu} \delta c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [2.35]$$

Reemplazando las ecuaciones [2.35] y [2.34] en la [2.33] y teniendo en cuenta que los coeficientes de los $\delta c_{\mu i}$ deben anularse

(por ser estos últimos arbitrarios), se llega a la siguiente ecuación:

$$\sum_{\nu} \{ c_{\nu i} H_{\mu\nu} + \sum_j^{\infty} \sum_{\lambda\nu\sigma} c_{\lambda j} c_{\nu i} c_{\sigma j} [2 \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \} = \sum_j \epsilon_{ij} \sum_{\nu} c_{\nu j} S_{\mu\nu} \quad [2.36]$$

Mediante una transformación unitaria de los OM se puede diagonalizar el segundo miembro de [2.36]

$$e_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij} \quad [2.37]$$

Con esto se obtiene la siguiente ecuación simplificada:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad [2.38]$$

$F_{\mu\nu}$ es el operador de Fock y su expresión es:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \quad [2.39]$$

Esta ecuación de Roothaan /18/ puede escribirse en forma matricial:

$$F C = S C \epsilon \quad [2.40]$$

2.10 FORMALISMO DE SEGUNDA CUANTIFICACION: INTRODUCCION

Es este un formalismo muy adecuado para los problemas electrónicos de muchos cuerpos. El cálculo de valores medios, conmutadores, etc., es mucho más sencillo y elegante que con el formalismo usual ya presentado. Además, es el marco adecuado para introducir el concepto de propagador, el cual es una de las herramientas más poderosas de las que se dispone en la Química Cuántica.

En este formalismo el ya presentado determinante de Slater es equivalente (no igual) ó isomorfo a un producto de operadores de

creación aplicados a un ket de referencia denominado vacío /20/:

$$|0\rangle = r^+ p^+ q^+ \cdots w^+ |\text{vac}\rangle = \prod_{s \in |0\rangle} s^+ |\text{vac}\rangle \longleftrightarrow |\phi_r \phi_p \phi_q \cdots \phi_w| \quad [2.41]$$

ϕ_r etc. son spin orbitales según lo definido en la ecuación [2.17] y además se ha empleado la notación de la ec. [2.16] para el determinante de Slater.

En un sentido amplio puede decirse que $r^+ |\text{vac}\rangle$ es equivalente al orbital

$\phi_r(\bar{r}, \zeta)$ donde \bar{r} se refiere a las coordenadas espaciales y ζ a las de spin.

Las relaciones fundamentales que definen a los operadores r^+ de creación y sus conjugados hermíticos r , los operadores de destrucción son las siguientes /20, 21/:

$$[r^+, s^+]_{+} \equiv r^+ s^+ + s^+ r^+ = 0 \quad [2.42 \text{ a}]$$

$$[r, s]_{+} = 0 \quad [2.42 \text{ b}]$$

$$[r^+, s]_{+} = \delta_{rs} \quad [2.42 \text{ c}]$$

$$\langle \text{vac} | \text{vac} \rangle = 1 \quad [2.42 \text{ d}]$$

El símbolo $[]_{+}$ se denomina anticonmutador.

2.11 ESTADISTICA DE FERMI Y PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI EN SEGUNDA CUANTIFICACION

A partir de la ecuación [2.42 a] se deduce que:

$$r^+ s^+ = - s^+ r^+ \quad [2.43]$$

Y esto es equivalente a decir que la permutación de dos partículas

idénticas (2 filas en el determinante de Slater) produce un cambio de signo en la función de onda total. En resumen estamos frente a la estadística de Fermi-Dirac.

De la misma ecuación [2.42 a] se deduce que:

$$r^\dagger r^\dagger = - r^\dagger r^\dagger \rightarrow r^\dagger r^\dagger = 0 \quad [2.44]$$

Esto quiere decir que en el estado $|0\rangle$ no puede haber dos electrones en el mismo spin-orbital. Esto no es otra cosa que el Principio de Exclusión de Pauli.

2.12 OPERADORES MONO Y BIELECTRONICOS EN SEGUNDA CUANTIFICACION

Los operadores de uno y dos cuerpos se escriben en este formalismo como:

$$A = \sum_r \sum_s \langle r|A|s\rangle r^\dagger s \quad [2.45 a]$$

$$G = 1/2 \sum_{r,s,p,q} \langle rs|G|pq\rangle r^\dagger s^\dagger qp \quad [2.45 b]$$

Donde $\{r,s,p \dots\}$ es un conjunto completo de operadores.

Estas definiciones hacen que los valores medios $\langle 0|A|0\rangle$ y $\langle 0|G|0\rangle$ sean los mismos en primera y segunda cuantificación.

Al definir el operador en segunda cuantificación sobre un conjunto completo de operadores de creación-destrucción se logra que la expresión del operador sea independiente del número de partículas.

El número de partículas sólo interviene en los "kets" : $\prod_s s^\dagger |vac\rangle$
 $s \in |0\rangle$

2.13 CALCULOS VARIACIONALES AUTOCONSISTENTES

En esta sección se delinea como pueden extenderse los cálculos autoconsistentes resumidos en la ecuación de Roothaan (ec. [2.40]).

El estado fundamental $|0\rangle$ se toma como una superposición lineal de estados ortonormales base $|\phi_g\rangle$ que resultan de diversas configuraciones electrónicas:

$$|0\rangle = \sum |\phi_g\rangle C_{g0} \quad [2.46]$$

y a su vez:

$$|\phi_g\rangle = \prod_{r \in g} r^\dagger |\text{vac}\rangle \quad [2.47]$$

Mediante transformaciones unitarias [20, 22] de los OA y simultáneamente de los estados base e incluyendo todos los términos hasta segundo orden en la función de energía se deriva un método que es cuadráticamente convergente (el error en la iteración $n+1$ es el cuadrado del de la iteración n) y que se denomina MCSCF (Multi-Configurational-Self-Consistent-Field) [22, 23].

Una variante simplificadora conceptualmente de este método es variar sólo los estados ortonormales base en un espacio de configuraciones electrónicas fijo. Esto comúnmente se denomina cálculo de Interacción de Configuraciones (CI) [23, 24]. Sin embargo los cálculos rigurosos ("Full CI") son casi igualmente "pesados" como en el método completo MCSCF.

Otra variante simplificadora para obtener un estado base $|0\rangle$, es variar mediante transformaciones unitarias sólo los OA tomando una sola configuración electrónica. Se llega así a una variante

cuadráticamente convergente del método de Hartree-Fock vista en el sección 2.8.

Aquí sin embargo se detallará un método basado en el teorema de Brillouin que dá lugar a un método linealmente convergente y que puede considerarse como equivalente (con ligeras modificaciones) al método de Hartree-Fock con su expresión compacta: las ecuaciones de Roothaan /20/.

2.14 METODO LINEALMENTE CONVERGENTE BASADO EN EL TEOREMA DE BRILLOUIN

Este método se basa en la siguiente forma del teorema de Brillouin:

$$\langle 0 | [H, r^\dagger s] | 0 \rangle = 0 \quad [2.48]$$

donde $|0\rangle$ se refiere a un estado de Hartree-Fock.

Del operador hamiltoniano se obtiene el operador de Fock, el cual se elige de tal forma que sea diagonalizado por la base de spin-orbitales:

$$F = \sum_{rs} (h_{rs} + V_{rs}) r^\dagger s = \sum_r \epsilon_r r^\dagger r \quad [2.49]$$

donde h_{rs} es la parte monoeléctronica del hamiltoniano.

De la definición anterior del operador de Fock de la ec. [2.49] se concluye que:

$$F_{rs} = h_{rs} + V_{rs} = \delta_{rs} \epsilon_r \quad [2.50]$$

Se aplica el teorema de Brillouin de la ecuación [2.48] para obtener una condición sobre el potencial de Fock teniendo en

cuenta que:

$$H = F - V + W \quad [2.51]$$

donde W es la parte bielectrónica de repulsión del hamiltoniano:

$$\begin{aligned} 0 = \langle 0 | [H, r^{\dagger} s] | 0 \rangle = \\ \langle 0 | r^{\dagger} s | 0 \rangle (\epsilon_s - \epsilon_r) + \sum (v_{jr} \langle 0 | j^{\dagger} s | 0 \rangle - v_{sj} \langle 0 | r^{\dagger} j | 0 \rangle) + \\ + 1/2 \sum_{k,l,j} (\langle sk || jl \rangle \langle 0 | r^{\dagger} k^{\dagger} l j | 0 \rangle - \langle lk || jr \rangle \langle 0 | l^{\dagger} k^{\dagger} j s | 0 \rangle) \end{aligned} \quad [2.52]$$

$$\text{donde: } \langle ij || kl \rangle = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle \quad [2.53]$$

Realizando todos los cálculos se llega finalmente a:

$$\begin{aligned} V_{rs} (\nu_r - \nu_s) = \\ = 1/2 \sum_{k,l,j} (\langle sk || jl \rangle \langle 0 | r^{\dagger} k^{\dagger} l j | 0 \rangle + \langle lk || jr \rangle \langle 0 | l^{\dagger} k^{\dagger} j s | 0 \rangle) \end{aligned} \quad [2.54]$$

Obsérvese que el potencial de Fock sólo está definido a partir de la ec. [2.54] si la diferencia de los números de ocupación $\nu_r - \nu_s \neq 0$.

Se procede entonces de la siguiente forma:

Se toma un conjunto de orbitales moleculares de prueba y arbitrariamente la parte no definida del potencial de Fock por la ec. [2.54]. Luego se diagonaliza la matriz de Fock (hermítica) y se determina un nuevo conjunto de orbitales moleculares. Estos son utilizados para recalcular el potencial de Fock. Este procedimiento de primer orden se continúa hasta lograr la convergencia.

2.15 GENERALIDADES DE LA TEORIA DE PERTURBACIONES

Este constituye otro método general distinto al variacional para obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger /20, 25, 26/. Es especialmente adecuado cuando existe un término perturbativo al hamiltoniano básico cuya contribución a la energía total sea como mínimo diez veces inferior en magnitud a la energía del sistema sin perturbar.

El hamiltoniano total se parte en dos términos:

$$H = H^0 + U \quad [2.55]$$

donde H^0 es un operador hamiltoniano cuyas autofunciones y autovalores se conocen con suficiente precisión:

$$H^0 |k^0\rangle = E_k^0 |k^0\rangle \quad [2.56]$$

y U es la perturbación propiamente dicha.

Se procede a continuación a la resolución de la ecuación de Schrödinger para el sistema perturbado:

$$H|j\rangle = E_j |j\rangle \quad [2.57]$$

Para salvar las dificultades de las singularidades se introduce un parámetro variacional arbitrario λ :

$$(\lambda - H^0)|j\rangle = (\lambda - E_j + U)|j\rangle \quad [2.58]$$

Por conveniencia se procede a la siguiente normalización del estado $|j\rangle$:

$$|j^0\rangle \langle j^0|j\rangle = |j^0\rangle \quad [2.59]$$

Resulta conveniente la utilización del proyector Q :

$$Q = 1 - |j^0\rangle\langle j^0| \quad [2.60]$$

por consiguiente:

$$|j\rangle = |j^0\rangle + Q|j\rangle \quad [2.61]$$

Utilizando la ec. [2.58] se llega a:

$$Q|j\rangle = (\mathcal{E} - H^0)^{-1} Q (\mathcal{E} - E_j + U)|j\rangle \quad [2.62]$$

y en forma iterativa se llega a:

$$|j\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} [(\mathcal{E} - H^0)^{-1} Q (\mathcal{E} - E_j + U)]^n |j^0\rangle \quad [2.63]$$

y multiplicando por izquierda por $\langle j^0|$ se llega a la expresión de la energía:

$$E_j - E_j^0 = \langle j^0|U|j\rangle \quad [2.64]$$

$$E_j - E_j^0 = \sum \langle j^0|U (\mathcal{E} - H^0)^{-1} Q (\mathcal{E} - E_j + U)]^n |j^0\rangle \quad [2.65]$$

Si se fija $\mathcal{E} = E_j^0$ se llega a la teoría de perturbaciones de Rayleigh - Schrödinger. La corrección a primer orden de la energía y de la función de onda es:

$$E_j^{(1)} = \langle j^0|U|j^0\rangle \quad [2.66 a]$$

$$|j\rangle = |j^0\rangle \quad [2.66 b]$$

Las correcciones a segundo orden para la energía y la función de onda son:

$$E_j^{(2)} \equiv E_j - E_j^0 = \langle j^0|U|j^{(1)}\rangle \quad [2.67 a]$$

$$E_j^{(2)} = \sum_{k \neq j^0} \frac{\langle j^0|U|k^0\rangle \langle k^0|U|j^0\rangle}{E_j^0 - E_k^0} = \sum_{k \neq j^0} \frac{|\langle j^0|U|k^0\rangle|^2}{E_j^0 - E_k^0} \quad [2.68]$$

$$|j^{(1)}\rangle = (E_j^0 - H^0)^{-1} Q U |j^0\rangle \quad [2.69 \text{ a}]$$

$$|j^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq j^0} \frac{\langle k^0 | U | j^0 \rangle^2}{E_j^0 - E_k^0} |k^0\rangle \quad [2.69 \text{ b}]$$

Con esto resulta:

$$\langle j^0 | j^{(1)} \rangle = 0 \quad [2.70 \text{ a}]$$

$$\langle k^0 | j^{(1)} \rangle = (E_j^0 - E_k^0)^{-1} \langle k^0 | U | j^0 \rangle \quad [2.70 \text{ b}]$$

Tomando a H^0 como el operador de Fock:

$$H^0 = -1/2 \nabla^2 - \sum z_a \left| \bar{r} - R_a \right|^{-1} + v \quad [2.71]$$

$$v = \sum_{k^1} \sum_{\mu \in j^0} \langle k\mu || 1\mu \rangle k^1 \quad \text{Potencial de Fock} \quad [2.72]$$

Con esto:

$$E_j^{(1)} = -1/2 \sum_{\mu, \nu \in j^{(0)}} \langle \mu\nu || \mu\nu \rangle \quad [2.73]$$

$$E_j^{(2)} = - \sum_{\substack{\alpha < \beta \\ r < s}} \frac{|\langle \alpha\beta || rs \rangle|^2}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta} \quad [2.74]$$

2.16 FUNCIONES DE GREEN

La utilidad de las funciones de Green es distinta a la de los métodos variacionales y perturbativos vistos anteriormente: se pretende obtener información directamente del sistema sin el cálculo previo de las autoenergías y autofunciones del sistema. La función de Green de una partícula (propagador electrónico) permite obtener directamente potenciales de ionización y afinidades electrónicas. La función de Green de dos partículas (propagador de polarización) permite obtener directamente información acerca de energías de excitación electrónicas y de fuerzas de oscilador. Estas últimas propiedades a su vez permiten derivar otras tales como la polarizabilidad y constantes de acoplamiento spin-spin /20, 25, 27, 28/ .

La definición de una función de Green es la siguiente /20/:

$$\langle\langle A(t);B \rangle\rangle = \pm (i/\hbar) \theta(t)\langle 0|A(t)B|0 \rangle + (i/\hbar) \theta(-t)\langle 0|B A(t)|0 \rangle$$

[2.75]

donde $\theta(t)$ es la función escalón de Heaviside:

$$\theta(t) = \{1, t > 0; 0, t < 0\} \quad [2.76]$$

A y B son operadores expresados por lo general en el formalismo de segunda cuantificación y A(t) es la representación de Heisenberg del operador A:

$$A(t) = \exp(iHt/\hbar) A \exp(-iHt/\hbar) \quad [2.77]$$

En la ecuación [2.75] se usa el signo " + " si A y B contienen un número par de operadores de creación y destrucción (por ejemplo: r^{\dagger} s etc) y se usa el signo " - " para el caso impar.

Para obtener una expresión de la función de Green que revele su sentido físico se introduce una resolución de la identidad entre los operadores $A(t)$ y B a partir de un conjunto completo de autoestados $|n\rangle$ (autofunciones del hamiltoniano H):

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t); B \rangle\rangle = & \pm (i/\hbar) \theta(t) \sum \langle 0|A|n\rangle \langle n|B|0\rangle \exp [(i/\hbar)t(E_0 - E_n)] \\ & + (i/\hbar) \theta(-t) \sum \langle 0|B|n\rangle \langle n|A|0\rangle \exp [(i/\hbar)t(E_n - E_0)] \end{aligned} \quad [2.77]$$

Más utilizada que la misma función de Green resulta la transformada de Fourier de la función de Green:

$$\langle\langle A(t); B \rangle\rangle_E = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle\langle A(t); B \rangle\rangle \exp(iEt/\hbar) \quad [2.78]$$

Sin embargo esta integral no puede ser calculada directamente por dar lugar a integrales impropias. Por este motivo se incluye en la definición de la transformada de Fourier un factor de convergencia:

$\exp(-\eta|t|)$, donde η es una cantidad pequeña y positiva. Después de calcular la integral se toma el límite $\eta \rightarrow 0^+$. Con esto finalmente se obtiene la siguiente expresión para la transformada de Fourier de la función de Green [20]:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\pm \langle 0|A|n\rangle \langle n|B|0\rangle}{E_0 - E_n + E + i\eta} + \sum_n \frac{\langle 0|B|n\rangle \langle n|A|0\rangle}{E_n - E_0 + E - i\eta} \quad [2.79]$$

De esta última ecuación se desprende, por ejemplo, que si A y B

son operadores de reemplazo de la forma: r^+s , entonces la función de Green tiene polos para $E = \pm(E_0 - E_n)$, las energías de excitación electrónica y, por ejemplo, los residuos dan las probabilidades de transición dipolar si A y B se refieren al momento dipolar. Si por otro lado $A = r^+$ y $B = s$, entonces se tienen polos de la función de Green para $E = \pm(E_0^N - E_n^{N-1})$ lo cual está relacionado con el potencial de ionización y la afinidad electrónica respectivamente.

2.17 ALGEBRA DE SUPEROPERADORES

Se ha desarrollado un álgebra muy conveniente para la manipulación de las funciones de Green: el álgebra de super-operadores /30/, el cual se bosqueja a continuación.

El super-operador \hat{H} y el super-operador identidad \hat{I} se definen:

$$\hat{H} A \equiv [H, A] \quad [2.80]$$

$$\hat{I} A \equiv A \quad [2.81]$$

Con esta definición y desarrollando en serie las exponenciales del operador de Heisenberg:

$$A(t) = \exp(iHt/\hbar) A \exp(-iHt/\hbar) \quad [2.82]$$

se llega a:

$$A(t) = \exp(it \hat{H}/\hbar) A \quad [2.83]$$

A su vez la transformada de Fourier $\langle\langle A; B \rangle\rangle_E$ puede expresarse en la siguiente forma en función de la ecuación [2.83]:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \pm \langle 0 | ((E\hat{I} + \hat{H})^{-1} A) B | 0 \rangle + \langle 0 | B (E\hat{I} + \hat{H})^{-1} A | 0 \rangle \quad [2.84]$$

Es conveniente resumir la ecuación anterior en un solo término,

para lo cual se define un producto binario de super-operadores:

$$(C|D) \equiv \langle 0|C^+D|0\rangle \pm \langle 0|DC^+|0\rangle \quad [2.85]$$

donde el signo + se emplea cuando C y D contienen un número impar de operadores de creación y destrucción.

Con esto $\langle\langle A;B \rangle\rangle_E$ se convierte en:

$$\langle\langle A;B \rangle\rangle_E = (B^+ | (E\hat{I} + \hat{H})^{-1} | A) \quad [2.86]$$

Escrito de esta forma se dice que $\langle\langle A;B \rangle\rangle_E$ es un elemento de matriz de la resolvente del super-operador $(E\hat{I} + \hat{H})$.

2.18 CONJUNTO COMPLETO DE OPERADORES

La herramienta necesaria para evaluar $\langle\langle A;B \rangle\rangle_E$ a partir de la ecuación [2.86] es el concepto de conjunto completo de operadores /31, 32/ Sean los operadores:

$$\alpha > \beta > \gamma > \dots; p > q > r > \dots \quad [2.87]$$

y el ket de N electrones formado por un solo determinante de Slater y donde :

$\phi_\alpha, \phi_\beta, \phi_\gamma$ etc. son orbitales moleculares ocupados; y en cambio:

ϕ_p, ϕ_q, ϕ_r etc. son orbitales moleculares vacantes

entonces un conjunto completo de operadores $\{h\}$ dará lugar a un conjunto completo de kets de N electrones para operadores que conserven el número de partículas y conjuntos de N+1 ó N-1 electrones para operadores que crean ó destruyen una partícula respectivamente.

Para operadores que conservan el número de partículas el conjunto

{h} es:

$$\{h\} = \{1, p^\dagger \alpha, p^\dagger q^\dagger \alpha \beta, p^\dagger q^\dagger r^\dagger \alpha \beta \gamma, \dots\} \quad [2.88]$$

para operadores que crean una partícula:

$$\{h\} = \{r, r^\dagger p^\dagger \alpha, r^\dagger p^\dagger q^\dagger \alpha \beta \dots\} \quad [2.89]$$

y para operadores que destruyen una partícula:

$$\{h\} = \{\alpha, \alpha \beta r^\dagger, \alpha \beta \gamma r^\dagger s^\dagger, \dots\} \quad [2.90]$$

Con esto puede obtenerse una relación de completitud para el producto de super-operadores:

$$\hat{I} = |T^\dagger\rangle \langle T^\dagger| T^\dagger |T^\dagger\rangle^{-1} \langle T^\dagger| = \sum_k |T_k^\dagger\rangle \langle T_k^\dagger| T^\dagger |T^\dagger\rangle^{-1} \langle T_k^\dagger| \quad [2.91]$$

donde:

$$\{T^\dagger\} = \{T_2^\dagger, T_4^\dagger, \dots\} = \{p^\dagger \alpha, \alpha^\dagger p; p^\dagger q^\dagger \alpha \beta, \alpha^\dagger \beta^\dagger pq; \dots\} \quad [2.92]$$

para operadores A y B que conservan el número de partículas.

Para operadores A y B que crean ó destruyen una partícula $\{T^\dagger\}$ se convierte en:

$$\begin{aligned} \{T^\dagger\} &= \{T_1^\dagger, T_3^\dagger, T_5^\dagger, \dots\} = \\ &= \{p^\dagger, \alpha^\dagger; p^\dagger q^\dagger \alpha, \alpha^\dagger \beta^\dagger p; p^\dagger q^\dagger r^\dagger \alpha \beta, \alpha^\dagger \beta^\dagger \gamma^\dagger pq; \dots\} \end{aligned} \quad [2.93]$$

Con ayuda de la ecuación [2.91] puede demostrarse la siguiente identidad:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle B^\dagger | T^\dagger \rangle \langle T^\dagger | E \hat{I} + \hat{H} | T^\dagger \rangle^{-1} \langle T^\dagger | A \rangle \quad [2.94]$$

Esta ecuación constituye una poderosa herramienta para obtener $\langle\langle A; B \rangle\rangle_E$ por cuanto ya no es necesario calcular una resolvente como en la ecuación [2.86], sino la inversa de una matriz de super-operadores, lo cual es mucho más sencillo.

Por supuesto no es posible utilizar un conjunto completo de

operadores, por lo tanto debe recurrirse a técnicas de aproximación tales como partir y truncar el conjunto de operadores que intervienen en el cálculo del propagador.

2.19 EL PROPAGADOR DE POLARIZACION

Si en la ecuación [2.79] se toma a A y B^+ como el operador de momento dipolar r , entonces se llega a la siguiente ecuación:

$$\langle\langle r; r \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{-\langle 0|r|n\rangle\langle n|r|0\rangle}{E_0 - E_n + E + i\eta} + \sum_n \frac{\langle 0|r|n\rangle\langle n|r|0\rangle}{E_n - E_0 + E - i\eta} \quad [2.95]$$

Los polos de este propagador de polarización ocurren en las energías de excitación electrónica del sistema descrito por el estado fundamental $|0\rangle$:

$$E = \pm(E_n - E_0) \quad [2.96]$$

Los residuos en estos polos contienen a los elementos de matriz de transición dipolar entre los estados $|0\rangle$ y $|n\rangle$:

$$\langle 0|r|n\rangle = \sum_{j_s} (r)_{j_s} \langle 0|j_s^+|n\rangle \quad [2.97]$$

donde:

$$(r)_{j_s} = \langle \phi_j | r | \phi_s \rangle \quad [2.98]$$

Reuniendo los dos términos de la ecuación [2.95] bajo un mismo común denominador y tomando la parte real de la expresión resultante se llega a la expresión usual de la polarizabilidad dependiente de la frecuencia (E representando a la frecuencia):

$$\text{Re}\langle\langle r; r \rangle\rangle_E = -\sum_n \frac{2(E_n - E_0) |\langle 0 | r | n \rangle|^2}{E^2 - (E_n - E_0)^2} \quad [2.99]$$

Es este un ejemplo de como puede obtenerse una propiedad de segundo orden directamente a partir de un propagador de polarización. Otras propiedades de segundo orden pueden ser obtenidas con otras elecciones para los operadores A y B[†]: el término predominante del acoplamiento indirecto spin-spin puede obtenerse tomando a A y B[†] como el hamiltoniano de contacto de Fermi.

2.20 APROXIMACION RPA AL PROPAGADOR DE POLARIZACION

En esta aproximación el estado de referencia |0> corresponde a una sola configuración electrónica y el conjunto de operadores es truncado al conjunto de operadores excitación-desexcitación de una partícula:

$$T^+ = \{T_2^+\} = \{Q^+, Q\} = \{m^+ \alpha, \alpha^+ m; m \langle \alpha \rangle \} \quad [2.100]$$

Con esto y teniendo en cuenta la ecuación [2.94] el propagador de polarización para una perturbación V del hamiltoniano (A = B[†] = V) se convierte en:

$$\langle\langle V; V \rangle\rangle_E = [(V|Q^+)(V|Q)] \begin{bmatrix} (Q^+ | E\hat{I} + \hat{H} | Q^+) & (Q^+ | E\hat{I} + \hat{H} | Q) \\ (Q | E\hat{I} + \hat{H} | Q^+) & (Q | E\hat{I} + \hat{H} | Q) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} (Q^+ | V) \\ (Q | V) \end{bmatrix} \quad [2.101]$$

La matriz densidad de una partícula es diagonal para el estado de referencia de HF elegido y por lo tanto:

$$(Q|Q^+) = (Q^+|Q) = \{\langle 0|[s^+\beta, r^+\alpha]|0\rangle\} = 0 \quad [2.102]$$

$$S_{r\alpha, s\beta} = (Q^+|Q^+)_{r\alpha, s\beta} = \langle 0|[\alpha^+r, s^+\beta]|0\rangle = \delta_{rs} \delta_{\alpha\beta} (\nu_\alpha - \nu_r) \quad [2.103]$$

$$(V|Q^+)_{s\beta} = (\nu_\beta - \nu_s) (V)_{\beta s} \quad [2.104]$$

Con todo esto la ecuación [2.101] puede escribirse en forma más compacta:

$$\langle\langle V; V \rangle\rangle_E = [(V|Q^+)(V|Q)] \begin{bmatrix} S E + A_{11} & B_{11} \\ B_{11} & -S E + A_{11} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} (Q^+|V) \\ (Q|V) \end{bmatrix} \quad [2.105]$$

donde:

$$A_{11} = \langle 0|[Q, H, Q^+]|0\rangle \quad [2.106 \text{ a}]$$

$$B_{11} = \langle 0|[Q, H, Q]|0\rangle \quad [2.106 \text{ b}]$$

y:

$$[Q, H, Q^+] = 1/2 \{ [Q, [H, Q^+]] + [[Q, H], Q^+] \} \quad [2.107]$$

Es importante notar que la matriz del propagador que aparece en las ecuaciones [2.101] y [2.105] es independiente de la perturbación y que sólo depende del hamiltoniano que describe el sistema.

2.21 CORRECCION DE SEGUNDO ORDEN A LA ENERGIA EN EL FORMALISMO DEL PROPAGADOR DE POLARIZACION

Partiendo de la siguiente ecuación:

$$\langle\langle V; V \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{-\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n + E + i\eta} + \sum_n \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_n - E_0 + E - i\eta}$$

se separa la contribución del propio estado $|0\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle\langle V; V \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{-\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n + E + i\eta} + \sum_n \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_n - E_0 + E - i\eta} \\ + |\langle 0|V|0\rangle|^2 \left[\frac{-2i\eta}{E^2 + \eta^2} \right] \quad [2.108] \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{E^2 + \eta^2} = \delta(E) \quad [2.109]$$

y tomando la parte real y pasando al límite:

$$E^{(2)} \equiv \sum_{n>0} \frac{|\langle 0|V|n\rangle|^2}{E_0 - E_n} = -1/2 \operatorname{Re} \langle\langle V; V \rangle\rangle_E \Big|_{E=0} \quad [2.110]$$

2.22 LOCALIZACION DE ORBITALES MOLECULARES

El objetivo fundamental del método de localización que se emplea en esta tesis es obtener mediante transformaciones unitarias de los orbitales ocupados y vacantes por separado (garantizando de

esta manera la invarianza de la función de onda total) un conjunto de OM (localizados) equivalentes a los canónicos, pero que tengan una relación directa con los conceptos usuales de la química tales como enlaces simples, enlaces π , pares no ligantes, etc. En la literatura se han descrito una serie de métodos de localización /33- 38/.

En este trabajo se aplica el método de localización de Engelmann /39/, el cual es una variante del método de Verwoerd /38/. El concepto fundamental de este método es que se pide una población electrónica máxima en un fragmento molecular definido por el conjunto de orbitales atómicos que describen al fragmento de interés.

El método de localización se aplica a los orbitales moleculares ocupados y vacantes por separado. En el tratamiento matemático que sigue en principio se suponen orbitales moleculares ocupados, pero el tratamiento para los orbitales moleculares vacantes es totalmente análogo. Simplemente, en dicho caso, es máxima la proyección que se detallará a continuación y no la población electrónica.

Formalmente se define el siguiente proyector:

$$P = \sum_{\mu \in L} |\chi_{\mu}\rangle \langle \chi_{\mu}| \quad [2.111]$$

donde L es el fragmento molecular elegido. Los OA se suponen ortogonales entre sí.

La población electrónica de los s orbitales moleculares localizados en el fragmento L es:

$$L = \sum \langle \psi_i | P | \psi_i \rangle = \sum \sum |\langle \psi_i | \chi_{\mu} \rangle|^2 \quad [2.112]$$

Se pide además la ortogonalidad de los nuevos OM localizados:

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad [2.113]$$

La técnica adecuada para manejar estos problemas son los multiplicadores de Lagrange. Se buscan los orbitales moleculares que representen puntos estacionarios de la función:

$$G = L - \sum_{i,j} \lambda_{ij} S_{ij} \quad [2.114]$$

Sin pérdida de generalidad puede aplicarse una transformación unitaria que diagonalice la matriz λ_{ij} de los multiplicadores de Lagrange. Se obtiene así un problema de autovalores y autovectores en el subespacio generado por los n orbitales canónicos ocupados:

$$P|\psi_i\rangle = \lambda_i|\psi_i\rangle \quad [2.115]$$

La matriz del proyector P es:

$$P_{ij} = \langle \phi_i | P | \psi_j \rangle = \sum_{\mu \in L} \langle \phi_i | \chi_\mu \rangle \langle \chi_\mu | \psi_j \rangle = \sum_{\mu \in L} C_{i\mu}^* C_{j\mu} \quad [2.116]$$

O sea que es totalmente análogo a la usual matriz densidad definida en el convencional tratamiento de HF (ec [2.31]), pero reducido al fragmento local L .

$$\langle \psi_i | P | \psi_i \rangle = \lambda_i \quad [2.117]$$

λ_i es el valor de proyección del orbital $|\psi_i\rangle$ en el subespacio local generado por los DA $\{\chi_\mu \in L\}$. Todo orbital con $\lambda_i \cong 1.0$ se considera como perteneciente al fragmento de interés, en cambio si $\lambda_i \cong 0.0$, entonces el orbital molecular $|\psi_i\rangle$ es ortogonal al fragmento elegido. Si la localización es exitosa deben obtenerse s nuevos OM con $\lambda_i \cong 1.0$. Trabajando con una base mínima de valencia el número de orbitales moleculares es igual al número de uniones

más el número de pares no ligantes contenidos en el fragmento molecular elegido. Los OM localizados vacantes corresponden a los OM de antienlace contenidos en el fragmento.

Para calcular propiedades de segundo orden "locales" que impliquen el uso de propagadores se debe recurrir a la proyección interna del propagador de polarización /40, 41/. A partir de la matriz U (de $s \times s$) de los autovectores de localización de los orbitales moleculares y la matriz análoga V (de $t \times t$) para los orbitales vacantes se define:

$$S = \begin{bmatrix} 1_{s \times s} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} U \quad T = \begin{bmatrix} 1_{t \times t} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} V \quad [2.118]$$

La matriz S rota a los OM canónicos, dando los transformados $\{|\psi_i\rangle\}$ ocupados y luego selecciona los s contenidos en el fragmento de interés. En forma análoga procede la matriz T para los OM vacantes. Finalmente se define el proyector:

$$R = S \otimes T \quad [2.119]$$

cuyos elementos de matriz son:

$$R_{i_a, j_b} = S_{ij} T_{ab} \quad [2.120]$$

Con esto el propagador proyectado se escribe /40/:

$$W = R^\dagger [R({}^n A \pm {}^n B)R^\dagger + \alpha(1-P)]^{-1} R \quad [2.121]$$

donde:

$${}^1A_{ai,bj} = \Delta + \langle aj || ib \rangle + \langle aj | ib \rangle \quad [2.122 \text{ a}]$$

$${}^3A_{ai,bj} = \Delta - \langle aj | bi \rangle \quad [2.122 \text{ b}]$$

$${}^1B_{ai,bj} = \langle ab | ji \rangle - \langle ab | ij \rangle \quad [2.122 \text{ c}]$$

$${}^3B_{ai,bj} = \langle ab | ji \rangle \quad [2.122 \text{ d}]$$

Puede demostrarse que W no depende de la constante $\alpha \neq 0$ /41/.

CAPITULO 3: ESTUDIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

3.1 HAMILTONIANO ELECTRONICO DE UNA MOLECULA EN UN CAMPO ELECTROMAGNETICO

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer el hamiltoniano electrónico puede escribirse de la siguiente forma:

$$H(\bar{B}, \bar{\mu}) = 1/2m \sum_j [\bar{p}_j + e/c \bar{A}(\bar{r}_j)]^2 - \sum_{j,N} \frac{e^2 Z_N}{r_{jN}} + \sum_{j < l} \frac{e^2}{r_{jl}} \quad [3.1]$$

donde:

$\bar{p}_j = \hbar/i \nabla$ operador de momento lineal

$\bar{r}_{jN} = \bar{r}_j - \bar{R}_N$ posición del e^- j desde el núcleo N

$|\bar{r}_{jN}| = |\bar{r}_j - \bar{R}_N|$ distancia entre el núcleo N y el electrón j

$r_{jl} = |\bar{r}_j - \bar{r}_l|$

$$A(\bar{r}_j) = 1/2 \bar{B} \times \bar{r}_j + \frac{\bar{\mu}_N \times \bar{r}_{jN}}{r_{jN}^3} \quad \text{vector potencial magnético [3.2]}$$

En este vector potencial magnético el primer término proviene del campo magnético homogéneo y uniforme \bar{B} (externo) y el segundo del producido por el momento magnético $\bar{\mu}_N$ de un determinado núcleo N.

correspondiente en el potencial vector se escribe:

$$\sum_N \frac{\bar{\mu}_N \times \bar{r}_{jN}}{r_{jN}^3}$$

3.2 TRATAMIENTO PERTURBATIVO: DESARROLLO PERTURBATIVO DEL HAMILTONIANO, LA ENERGIA Y LA FUNCION DE ONDA

Es la intención ahora resolver la ecuación fundamental de autovalores en presencia de campo magnético:

$$\hat{H}(B, \mu) \Psi(B, \mu) = E(B, \mu) \Psi(B, \mu) \quad [3.3]$$

3.2.1 DESARROLLO PERTURBATIVO DEL HAMILTONIANO

El hamiltoniano de la ecuación [3.1] puede escribirse como un desarrollo doble en las componentes cartesianas del campo magnético \bar{B} y las componentes del momento magnético μ_N :

$$H(\bar{B}, \bar{\mu}_N) = H^{(0)} + \sum_{\alpha} B_{\alpha} H_{\alpha}^{(1,0)} + 1/2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} H_{\alpha\beta}^{(2,0)} B_{\beta} +$$

$$\sum_{\alpha} \mu_{N\alpha} H^{(0,1)} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} H_{\alpha\beta}^{(1,1)} \mu_{N\beta} + \quad [3.4]$$

El primer supra-índice en la ecuación [3.4] indica el orden en el campo magnético y el segundo, el orden en el momento magnético.

3.2.2 EXPRESION DE LOS HAMILTONIANOS PARCIALES

$$H^{(0)} = (-1/2m) \sum \hbar^2 \nabla^2 - \sum_{j,N} \frac{e^2 Z_N}{r_{jN}} + \sum_{j<l} \frac{e^2}{r_{jl}} \quad [3.5]$$

Este es el hamiltoniano fundamental (Born-Oppenheimer) en ausencia de perturbación electromagnética. Los hamiltonianos parciales que contienen la perturbación son:

$$H_{\alpha}^{(1,0)} = e/2cm \sum_j L_{j\alpha} \quad [3.6]$$

donde $L_{j\alpha}$ es el operador momento angular: $L_{j\alpha} = \hbar/i(r_j \times \nabla_j)_{\alpha}$

$$H_{\alpha\beta}^{(2,0)} = e^2/4mc^2 \sum_j (r_j \delta_{\alpha\beta} - r_{j\alpha} r_{j\beta}) \quad [3.7]$$

3.2.3 DESARROLLO PERTURBATIVO DE LA ENERGIA Y DE LA FUNCION DE ONDA

$$E(\bar{B}, \bar{\mu}) = E^{(0)} + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{(1,0)} B_{\alpha} + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{(0,1)} \mu_{\alpha} + 1/2 \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} E_{\alpha\beta}^{(2,0)} B_{\beta} + \\ + \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} E_{\alpha\beta}^{(1,1)} \mu_{\beta} + \quad [3.8]$$

donde:

$$E_{\alpha}^{(1,0)} = \left. \partial E(B, \mu) / \partial B_{\alpha} \right]_{B=0} \quad [3.9]$$

$$E_{\alpha}^{(0,1)} = \left. \partial E(B, \mu) / \partial \mu_{\alpha} \right]_{\mu=0} \quad [3.10]$$

$$E_{\alpha\beta}^{(1,1)} = \left. \partial^2 E(B, \mu) / \partial B_{\alpha} \partial \mu_{\beta} \right]_{\substack{B=0 \\ \mu=0}} \quad [3.11]$$

$$E_{\alpha\beta}^{(2,0)} = \left. \partial^2 E^2(B, \mu) / \partial B_{\alpha} \partial B_{\beta} \right]_{B=0} \quad [3.12]$$

En forma análoga puede obtenerse una expresión perturbativa para la función de onda:

$$\Psi(B, \mu) = \Psi^{(0)} + \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^{(1,0)} B_{\alpha} + \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^{(0,1)} \mu_{\alpha} + \quad [3.13]$$

Para calcular una propiedad de segundo orden no es necesario desarrollar la función de onda más allá de primer orden.

Por otro lado puede obtenerse una expresión alternativa de la energía a partir de conceptos físicos:

$$E(\bar{B}, \bar{\mu}) = E^{(0)} - \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} B_{\alpha} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} B_{\alpha} - 1/2 \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} + \\ + \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} \sigma_{\alpha\beta} \mu_{\beta} + \quad [3.14]$$

3.3 INTERPRETACION FISICA DE LOS TERMINOS PERTURBATIVOS DE LA ENERGIA

1) $E^{(0)}$: energía para $\bar{\mu} = 0 = \bar{B}$; la molécula sin perturbación electromagnética.

$$2) - \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} B_{\alpha} :$$

interacción del momento magnético permanente $\bar{\gamma}$ de la molécula con el campo magnético externo.

$\bar{\gamma} = 0$ para moléculas singlete con $\bar{L} = 0$.

$$3) - \sum_{\alpha} \mu_{N_{\alpha}} \cdot B_{\alpha} = - \bar{\mu} \cdot \bar{B}$$

Interacción directa del momento magnético nuclear con el campo magnético externo. Hay que sumar sobre N, el número de núcleos, si hay más de un momento magnético nuclear presente.

$$4) -1/2 \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} :$$

Este término describe la polarización diamagnética de la molécula: es la interacción del momento magnético total inducido con el campo magnético.

$\sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta}$ es la componente α del momento magnético total inducido.

$\chi_{\alpha\beta}$ es el tensor de susceptibilidad magnética.

$$\sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} \sigma_{\alpha\beta} \mu_{\beta}$$

Las corrientes inducidas (polarización diamagnética de la molécula) producen un campo magnético secundario sobre el núcleo de momento magnético nuclear $\bar{\mu}$. El término indicado es la interacción de $\bar{\mu}$ con el campo magnético secundario:

$$\sum_{\alpha} B_{\alpha} \sigma_{\alpha\beta}: \text{ esta es la componente } \beta \text{ del campo magnético secundario inducido.}$$

3.4 EXPRESION DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA COMO UNA PROPIEDAD DE SEGUNDO ORDEN

Comparando las ecuaciones [3.8] y [3.9] se llega a la conclusión de que se necesita calcular $E^{(2,0)}$ y a partir de ahí se obtiene la susceptibilidad magnética:

$$\chi_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial B_{\alpha} \partial B_{\beta}} \right]_{\substack{B = 0 \\ \mu = 0}} \quad [3.15]$$

Observación: $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$

Ya que el término de la polarización diamagnética de una molécula aporta a la energía mucho menos que el debido a $H^{(0)}$, puede emplearse la teoría de perturbaciones de Rayleigh - Schrödinger

para obtener una expresión para la susceptibilidad magnética en forma similar a lo hecho para el tensor de apantallamiento magnético /2, 42/.

3.5 ECUACIONES PERTURBATIVAS DEL HAMILTONIANO

El desarrollo perturbativo global de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo considerando los desarrollos perturbativos parciales del punto anterior se escribe:

$$\begin{aligned}
 & (H_0 + \sum_{\alpha} H_{\alpha}^{(1,0)} B_{\alpha} + 1/2 \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} H_{\alpha\beta}^{(2,0)} B_{\beta} + \dots) (\psi_0 + \sum_{\alpha} B_{\alpha} \psi_{\alpha}^{(1,0)} + \dots) = \\
 & (E^{(0)} + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{(1,0)} B_{\alpha} + 1/2 \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} E_{\alpha\beta}^{(2,0)} B_{\beta} + \dots) (\psi_0 + \sum_{\alpha} B_{\alpha} \psi_{\alpha}^{(1,0)} + \dots) \quad [3.16]
 \end{aligned}$$

En esta forma reducida del desarrollo perturbativo se tiene explícitamente en cuenta que no interesan las "derivadas" respecto del momento magnético nuclear μ . Para obtener la susceptibilidad magnética se requiere la derivada segunda de la energía respecto de las componentes del campo magnético.

3.6 ECUACIONES PERTURBATIVAS DE ORDEN CERO , UNO Y DOS

A partir de la ecuación [3.16] se obtienen las ecuaciones perturbativas de orden cero, uno y dos agrupando los términos del mismo orden en B_{α} . Debe tenerse en cuenta que B_x , B_y y B_z son

mismo orden en B_α . Debe tenerse en cuenta que B_x , B_y y B_z son variables independientes entre si:

$$E_0 = \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle \quad [3.17]$$

$$E_\alpha^{(1,0)} = \langle \psi^{(0)} | H_\alpha^{(1,0)} | \psi^{(0)} \rangle \quad [3.18]$$

$$E_\alpha^{(2,0)} = \langle \psi^{(0)} | H_\alpha^{(2,0)} | \psi^{(0)} \rangle + 2 \langle \psi^{(0)} | H_\alpha^{(1,0)} | \psi_\alpha^{(1,0)} \rangle \quad [3.19]$$

donde:

$$\langle \psi^{(0)} | H_\alpha^{(1,0)} | \psi^{(1,0)} \rangle =$$

$$\sum_{k \neq 0} (E_0 - E_k)^{-1} \langle \psi_0 | H_\alpha^{(1,0)} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | H_\alpha^{(1,0)} | \psi_0 \rangle \quad [3.20]$$

y a su vez ψ_k son correcciones de orden creciente a $\psi_\alpha^{(1,0)}$:

$$\psi_\alpha^{(1,0)} = \sum_k C_k \psi_k ; \quad C_k = (E_0 - E_k)^{-1} \langle \psi_k | H_\alpha^{(1,0)} | \psi_0 \rangle \quad [3.21]$$

El primer término es el término diamagnético y el segundo es el término paramagnético.

3.7 TENSOR DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

A partir de la ecuación [3.8] y [3.15] se llega a la conclusión que:

$$\chi_{\alpha\beta} = - E_{\alpha\beta}^{(2,0)} \quad [3.22]$$

Considerando la ecuación [3.19] pueden definirse tanto el término diamagnético como el término paramagnético del tensor de susceptibilidad magnética como sigue:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(d)} = - \langle \psi_0 | H_{\alpha\beta}^{(2)} | \psi_0 \rangle \quad [3.23]$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{(p)} = - 2 \sum_{k \neq 0}^{\infty} (E_0 - E_k)^{-1} \langle \psi_0 | H_{\alpha}^{(1,0)} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | H_{\beta}^{(1,0)} | \psi_0 \rangle \quad [3.24]$$

Reemplazando la expresión de $H^{(2,0)}$ y $H^{(1,0)}$ (ec. [3.6] y [3.7]) en [3.23] y [3.24] se obtiene:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(d)} = - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_j \langle \psi_0 | r_j^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{j\alpha} r_{j\beta} | \psi_0 \rangle \quad [3.25]$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{(p)} = \left(\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k \neq 0} (E_k - E_0)^{-1} \langle \psi_0 | L_{j\alpha} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | L_{j\beta} | \psi_0 \rangle \quad [3.26]$$

donde:

$$L_{j\alpha} = 1/i (\bar{r}_j \times \nabla)_{\alpha} \quad [3.27] \quad (\text{momento angular en unidades de } \hbar)$$

3.8 SIGNOS DEL TERMINO DIAMAGNETICO Y PARAMAGNETICO DE LA CONSTANTE DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

La constante de susceptibilidad magnética se define como un tercio de la traza del tensor de susceptibilidad magnética:

$$\chi = 1/3 \sum_{\alpha=1}^3 \chi_{\alpha\alpha} \quad [3.28]$$

En forma análoga se define la constante diamagnética y paramagnética de la susceptibilidad magnética como un tercio de la traza de las contribuciones diamagnética y paramagnética al tensor de susceptibilidad:

$$\chi^{(d)} = 1/3 \sum_{\alpha=1}^3 \chi_{\alpha\alpha}^{(d)} \quad [3.29]$$

$$\chi^{(p)} = 1/3 \sum_{\alpha=1}^3 \chi_{\alpha\alpha}^{(p)} \quad [3.30]$$

Se demuestra a continuación que $\chi^{(d)} < 0$ y $\chi^{(p)} > 0$:

Sin pérdida de generalidad se supone que se trata de un solo electrón: $j = 1$. Si $j > 1$ simplemente hay que sumar sobre j , pero no cambia la naturaleza de los argumentos.

$$\chi^{(d)} = 1/3 \sum_{\alpha=1}^3 \chi_{\alpha\alpha}^{(d)} = -1/3(e^2/4mc^2) \langle \psi | x^2 + y^2 + x^2 + z^2 + y^2 + z^2 | \psi_0 \rangle =$$

$$\chi^{(d)} = -1/3(e^2/2mc^2) \langle \psi_0 | r^2 | \psi_0 \rangle < 0 \quad [3.31] \quad \text{l.q.q.d.}$$

$$\chi^{(p)} = (e^2 \hbar^2 / 2m^2 c^2) \sum_{k \neq 0}^{\infty} \{ |\langle \psi_0 | L_x | \psi_k \rangle|^2 + |\langle \psi_0 | L_y | \psi_k \rangle|^2 + |\langle \psi_0 | L_z | \psi_k \rangle|^2 \} \quad [3.32]$$

por lo tanto $\chi^{(p)} > 0$

Efectuando cálculos concretos se comprueba que el término paramagnético es sólo el 2 % del término diamagnético. En consecuencia la constante de susceptibilidad global es negativa y el orden de magnitud está determinado por el término diamagnético.

3.9 APLICACION DE LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

Se desprende de las ecuaciones [3.6] y [3.7] que las perturbaciones intervinientes corresponden a operadores monoeléctricos. A continuación se desarrolla una expresión del término diamagnético del tensor de susceptibilidad magnética en el lenguaje de segunda cuantificación:

Se desea calcular $\langle 0 | \sum_j M_j(j) | 0 \rangle$, donde $| 0 \rangle$ se refiere al estado fundamental de la molécula y $\sum_j M_j(j)$ es un operador monoeléctrico.

En el lenguaje de segunda cuantificación el operador monoeléctrico se escribe:

$$\sum_j M_j(j) \longrightarrow \sum_{r,s} \langle r | M(1) | s \rangle r^+ s$$

Por lo tanto el elemento de matriz indicado queda:

$$\sum_{r_0} \langle r | M(1) | s \rangle \langle 0 | r^+ s | 0 \rangle = \sum_{r_0} \langle r | M(1) | s \rangle \delta_{r_0} = \sum_r \langle r | M(1) | r \rangle \quad [3.33]$$

donde r es un spin orbital ocupado. Como los hamiltonianos que se emplean para describir la susceptibilidad no operan sobre el spin, resulta conveniente separar la parte de spin e integrar sólo sobre la parte espacial:

$$\sum \langle r | M(1) | r \rangle = 2 \sum_l^{oc} \langle 1 | M(1) | 1 \rangle \quad [3.34]$$

donde l es un OM espacial doblemente ocupado (degeneración doble de spin).

Con esto el término diamagnético del tensor de susceptibilidad se convierte en:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(d)} = - (e^2/2mc^2) \sum_l^{oc} \langle 1 | r^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta | 1 \rangle \quad [3.35]$$

A continuación los orbitales moleculares se desarrollan en una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA):

$$\psi_l = \sum_\mu c_{l\mu} \phi_\mu \quad [3.36]$$

donde ψ_l es un orbital molecular y ϕ_μ es un orbital atómico. El conjunto de orbitales atómicos elegidos se denomina "base" del problema. Usualmente se distinguen tres tipos de bases: i) base de valencia: sólo intervienen los OA que contienen los electrones de valencia de los átomos; ii) base mínima: se consideran todos los OA de los átomos que contienen hasta los electrones de valencia

inclusive; iii) base extendida: a la base mínima se agregan OA "virtuales" (OA vacantes). Estas son las bases utilizadas habitualmente en los cálculos ab-initio. En los cálculos INDO que se implementan en esta tesis sólo se emplea una base de valencia, lo cual es perfectamente coherente con la aproximación INDO para el cálculo de las integrales bielectrónicas.

Reemplazando [3.36] en [3.35] se obtiene la expresión de $\chi_{\alpha\beta}^{(d)}$ en función de integrales sobre OA:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(d)} = -(e^2/2mc^2) \sum_l^{\infty} \sum_{\mu\nu} c_{l\mu}^* c_{l\nu} \langle \mu | r^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta | \nu \rangle \quad [3.37]$$

Una forma más compacta de escribir esta ecuación es empleando el concepto de matriz densidad:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_l^{\infty} c_{l\mu}^* c_{l\nu} \quad [3.38]$$

Acerca de la interpretación de la matriz densidad puede consultarse el libro de Pople y Beveridge /8/.

Finalmente la expresión para $\chi^{(d)}$ queda:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(d)} = -(e^2/4mc^2) \sum P_{\mu\nu} \langle \mu | r^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta | \nu \rangle \quad [3.39]$$

3.10 TIPOS DE INTEGRALES A CONSIDERAR

Las integrales que aparecen en [3.39] pueden ser de los siguientes tipos:

$\langle \mu(A) O_A \nu(A) \rangle$	Integral monocéntrica
$\langle \mu(B) O_A \nu(B) \rangle$	Integral bicéntrica simétrica
$\langle \mu(A) O_A \nu(B) \rangle$	Integral bicéntrica asimétrica
$\langle \mu(B) O_A \nu(C) \rangle$	Integral tricéntrica

Al igual que en el trabajo de Barfield y Grant /43/ para el tensor de apantallamiento magnético, aquí sólo se consideran integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas. Se mantiene esta última aproximación tanto para el término diamagnético como para el paramagnético.

3.11 ORBITALES ATOMICOS INVARIANTES DE MEDIDA: GIAO

Todos los cálculos de propiedades magnéticas son dependientes del origen de medida considerado a menos que se emplee una base completa, lo cual por supuesto es imposible, pues debería ser una base infinita. Una de las formas de resolver el problema de la medida en el cálculo de propiedades magnéticas independientes del gauge es empleando Orbitales Atómicos Invariantes de Medida conocidos comunmente como GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals):

$$\chi_{\mu} = f_{\mu} \phi_{\mu} \quad [3.40]$$

donde:

ϕ_{μ} es el OA original

$$f_{\mu} = \exp(-i/c \bar{A}_{\mu} \cdot \bar{r}) \quad [3.41]$$

$$\bar{A}_{\mu} = 1/2 \bar{B} \times \bar{R}_{\mu}$$

\bar{R}_{μ} : vector posición del núcleo en el cual está centrado el OA μ .

Los OA GIAO confieren invariancia de medida a los elementos de matriz de operadores monoeléctricos /44/:

Como se vió en la ecuación [3.11], el hamiltoniano electrónico para una molécula de capa cerrada en presencia de un campo magnético externo es:

$$H(\bar{B}, \bar{\mu}) = 1/2m \sum_j [\bar{p}_j + e/c \bar{A}(\bar{r}_j)]^2 + V \quad [3.42]$$

donde V es el operador energía potencial del sistema y $\bar{A}(\bar{r})$ es el vector potencial magnético del sistema dado por:

$$A(\bar{r}_j) = 1/2 \bar{B} \times \bar{r}_j + \frac{\bar{\mu}_N \times \bar{r}_{jN}}{r_{jN}^3}$$

Cuando el operador representado en la ecuación [3.42] actúa sobre un orbital atómico GIAO, se cumple siempre la siguiente relación:

$$\begin{aligned}
H(\bar{\mathbf{B}}, \bar{\boldsymbol{\mu}}) f_{\mu} \phi_{\mu} &= \left\{ \frac{1}{2m} \sum_j [\bar{\mathbf{p}}_j + e/c(1/2 \bar{\mathbf{B}} \times (\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{R}}_{\mu})) + \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j,N} \frac{\bar{\boldsymbol{\mu}}_N \times \bar{\mathbf{r}}_{jN}}{r_{jN}^3} \right\}^2 + V \} f_{\mu} \phi_{\mu} \\
= f_{\mu} &\left\{ \frac{1}{2m} \sum_j [\bar{\mathbf{p}}_j + e/c(1/2 \bar{\mathbf{B}} \times (\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{R}}_{\mu})) + \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j,N} \frac{\bar{\boldsymbol{\mu}}_N \times \bar{\mathbf{r}}_{jN}}{r_{jN}^3} \right\}^2 + V \} \phi_{\mu} \quad [3.43]
\end{aligned}$$

Se observa entonces en la ecuación [3.43] que la dependencia con el origen del vector potencial magnético se transforma a un factor de fase al actuar el hamiltoniano sobre un OA GIAO.

Desarrollando el cuadrado que aparece en la ecuación [3.43] se obtiene:

$$\begin{aligned}
H(\bar{\mathbf{B}}, \bar{\boldsymbol{\mu}}_N) f_{\mu} \phi_{\mu} &= f_{\mu} \{H^0\} \phi_{\mu} + \sum_{\alpha} f_{\mu} B_{\alpha} \{H_{\alpha}^{10}\} \phi_{\mu} + \sum_{\alpha} \mu_{N_{\alpha}} f_{\mu} \{H_{N_{\alpha}}^{01}\} \phi_{\mu} + \\
&\quad + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} \{H_{\alpha\beta}^{20}\} B_{\beta} \phi_{\mu} \quad [3.44]
\end{aligned}$$

donde:

$$H_{\alpha}^{(1,0)} f_{\mu} \phi_{\mu} = f_{\mu} e\hbar/2mc \sum_j [(\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{R}}_{\mu}) \times \nabla_j]_{\alpha} \phi_{\mu} \quad [3.45]$$

$$\begin{aligned}
H_{\alpha\beta}^{(2,0)} f_{\mu} \phi_{\mu} &= f_{\mu} e^2/4mc^2 \sum_j [(\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{R}}_{\mu})^2 \delta_{\alpha\beta} - (\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{R}}_{\mu})_{\alpha} (\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{R}}_{\mu})_{\beta}] \phi_{\mu} \\
&\quad [3.46]
\end{aligned}$$

Como puede apreciarse el efecto de cada uno de los operadores sobre un orbital GIAO χ_μ es la aparición de un factor de fase f_μ y además la coordenada \bar{r}_j del electrón medida a partir de un origen arbitrario debe reemplazarse por $\bar{r}_j - \bar{R}_\mu$: una traslación al núcleo donde está centrado el orbital atómico GIAO. Teniendo en cuenta que a lo sumo se consideran integrales bicéntricas simétricas, se llega a la conclusión que la utilización de una base de orbitales atómicos GIAO transforma a estas integrales en integrales monocéntricas.

La expresión final de la contribución diamagnética a la susceptibilidad empleando una base GIAO es:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(d)} = -(e^2/4mc^2) \sum_{\mu\nu} f_\mu^* f_\nu P_{\mu\nu} \langle \mu | r_\nu^2 \delta_{\alpha\beta} - (r_\nu)_\alpha (r_\nu)_\beta | \nu \rangle \quad [3.47]$$

donde: $\bar{r}_\nu = \bar{r} - \bar{R}_\nu$

y \bar{R}_ν es la posición del núcleo sobre el cual están centrados los orbitales atómicos ϕ_μ y ϕ_ν (debe recordarse que sólo se incluyen integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas).

Los factores de fase pueden ignorarse para el caso de integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas, porque su producto es igual a la unidad:

$$f_\mu^* f_\nu = \exp(-i/c \bar{A}_\mu \cdot \bar{r})^* \exp(-i/c \bar{A}_\nu \cdot \bar{r}) = 1$$

La ecuación [3.47] es la expresión que se empleará para evaluar la contribución diamagnética al tensor de susceptibilidad. Las

integrales sobre orbitales atómicos en [3.47] pueden calcularse en forma cerrada.

3.12 TRATAMIENTO PERTURBATIVO DE FUNCIONES DE HARTREE-FOCK

Se desea obtener ahora una expresión "práctica" para la contribución paramagnética $\chi_{\alpha\beta}^{(p)}$ al tensor de susceptibilidad: una suma finita e integrales sobre la base atómica. Con este fin se desarrolla ahora un tratamiento perturbativo-variacional algo distinto a lo hecho hasta ahora. Se aplica el método de Nakatsuji /45/ para obtener una expresión de "suma sobre estados" para la corrección de segundo orden a la energía para una función de onda de Hartree-Fock. En el trabajo original se demuestra que este tratamiento es equivalente al método CHF (Coupled Hartree-Fock).

$|\psi_0\rangle$ es la función de Hartree-Fock del estado fundamental.

$|\psi\rangle$ es la función de Hartree-Fock del problema real.

En la forma usual la expresión de la energía que debe minimizarse es:

$$\tilde{E} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad [3.48]$$

donde:

$$H = H_0 + H_1$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1$$

El símbolo \tilde{E} indica explícitamente que se trata de una energía de Hartree-Fock.

La energía y la función de onda se expresan con un desarrollo perturbativo en un parámetro λ :

$$\tilde{E} = \tilde{E}_0 + \lambda \tilde{E}_1 + \lambda^2 \tilde{E}_2 + \quad [3.49]$$

$$|\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}_0\rangle + \lambda |\tilde{\psi}_1\rangle + \lambda^2 |\tilde{\psi}_2\rangle \quad [3.50]$$

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle = \langle\tilde{\psi}_0|\tilde{\psi}_0\rangle + \lambda \{ \langle\tilde{\psi}_0|\tilde{\psi}_1\rangle + \langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_0\rangle \} + \lambda^2 \{ \langle\tilde{\psi}_0|\tilde{\psi}_2\rangle + \langle\tilde{\psi}_2|\tilde{\psi}_0\rangle \\ + \langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_1\rangle \} + \quad [3.51] \end{aligned}$$

$$\tilde{E} \langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle = \langle\tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle \quad [3.52]$$

donde $H = H_0 + \lambda H_1$

Las ecuaciones perturbativas para cada orden son:

ORDEN CERO:

$$\tilde{E}_0 = \langle\tilde{\psi}_0|H_0|\tilde{\psi}_0\rangle \quad \delta\tilde{E}_0 = 0 \quad [3.53]$$

ORDEN UNO:

$$\tilde{E}_0 \{ \langle\tilde{\psi}_0|\tilde{\psi}_1\rangle + \langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_0\rangle \} + \tilde{E}_1 = \langle\tilde{\psi}_0|H_0|\tilde{\psi}_1\rangle + \langle\tilde{\psi}_1|H_0|\tilde{\psi}_0\rangle + \langle\tilde{\psi}_0|H_1|\tilde{\psi}_0\rangle$$

$$\tilde{E}_1 = \langle\tilde{\psi}_0|H_0 - \tilde{E}_0|\tilde{\psi}_1\rangle + \langle\tilde{\psi}_1|H_0 - \tilde{E}_0|\tilde{\psi}_0\rangle + \langle\tilde{\psi}_0|H_1|\tilde{\psi}_0\rangle \quad \delta\tilde{E}_1 = 0 \quad [3.54]$$

ORDEN DOS:

$$\tilde{E}_0 \{ \langle\tilde{\psi}_2|\tilde{\psi}_0\rangle + \langle\tilde{\psi}_0|\tilde{\psi}_2\rangle + \langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_1\rangle \} + \tilde{E}_1 \{ \langle\tilde{\psi}_1|\tilde{\psi}_0\rangle + \langle\tilde{\psi}_0|\tilde{\psi}_1\rangle \} + \tilde{E}_2 \langle\tilde{\psi}_0|\tilde{\psi}_0\rangle =$$

$$\langle\tilde{\psi}_0|H_1|\tilde{\psi}_1\rangle + \langle\tilde{\psi}_1|H_1|\tilde{\psi}_0\rangle + \langle\tilde{\psi}_1|H_0|\tilde{\psi}_1\rangle + \langle\tilde{\psi}_2|H_0|\tilde{\psi}_0\rangle + \langle\tilde{\psi}_0|H_0|\tilde{\psi}_2\rangle$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_2 = & \langle \tilde{\psi}_0 | H_1 - \tilde{E}_1 | \tilde{\psi}_1 \rangle + \langle \tilde{\psi}_1 | H_1 - \tilde{E}_1 | \tilde{\psi}_0 \rangle + \langle \tilde{\psi}_1 | H_0 - \tilde{E}_0 | \tilde{\psi}_1 \rangle + \\ & + \langle \tilde{\psi}_2 | H_0 - \tilde{E}_0 | \tilde{\psi}_0 \rangle + \langle \tilde{\psi}_0 | H_0 - \tilde{E}_0 | \tilde{\psi}_2 \rangle \quad \delta \tilde{E}_2 = 0 \quad [3.55] \end{aligned}$$

$|\tilde{\psi}_1\rangle$ es una combinación lineal de estados simplemente excitados

$$|\tilde{\psi}_1\rangle = \sum c_{mi} S_{mi}^+ |\tilde{\psi}_0\rangle \quad [3.56]$$

$$S_{mi}^+ = (1/2)^{1/2} (a_{m\alpha}^+ a_{i\alpha} + a_{m\beta}^+ a_{i\beta}) \quad [3.57]$$

Este último es el operador de excitación simple singlete.

Con esta elección de $|\tilde{\psi}_1\rangle$ se obtiene:

$$\langle \tilde{\psi}_0 | \tilde{\psi}_1 \rangle = 0 \quad [3.58]$$

Vale decir que ψ_0 y ψ_1 resultan ortogonales. Con esto la ecuación de primer orden es:

$$\tilde{E}_1 = \langle \tilde{\psi}_0 | H_0 | \tilde{\psi}_1 \rangle + \langle \tilde{\psi}_1 | H_0 | \tilde{\psi}_0 \rangle + \langle \tilde{\psi}_0 | H_1 | \tilde{\psi}_0 \rangle \quad [3.59]$$

En este punto puede aplicarse el teorema de Brillouin:

$$\langle 0 | H_0 | 0_i^m \rangle = 0 \quad [3.60]$$

$|0_i^m\rangle$ es una configuración simplemente excitada: se promueve un electrón de un orbital ocupado a uno vacante.

Teniendo en cuenta la ecuación [3.60]:

$$\langle \tilde{\psi}_0 | H_0 | \tilde{\psi}_1 \rangle = \langle \tilde{\psi}_1 | H_0 | \tilde{\psi}_0 \rangle = 0 \quad [3.61]$$

$$\tilde{E}_1 = \langle \tilde{\psi}_0 | H_1 | \tilde{\psi}_0 \rangle \quad [3.62]$$

Queda así la ecuación usual de primer orden de autofunciones exactas, pero aquí extendida a funciones de Hartree-Fock.

En $|\tilde{\psi}_1\rangle$ sólo entran configuraciones simplemente excitadas. No intervienen doblemente excitadas.

Solamente las configuraciones doblemente excitadas contribuyen a $|\tilde{\psi}_2\rangle$:

No puede haber triplemente excitadas porque H_0 es un operador que contiene términos de a lo sumo dos electrones. Tampoco habrá contribuciones simplemente excitadas como puede deducirse a partir del teorema de Brillouin.

Por consiguiente $|\tilde{\psi}\rangle$ puede escribirse:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \prod (1 + \sum_{m_i} c_{m_i} s_{m_i}^+ + 1/2 \sum_{m_l} \sum_{n_j} c_{m_l} c_{n_j} s_{m_l}^+ s_{n_j}^+) |\tilde{\psi}_0\rangle \quad [3.63]$$

y $|\tilde{\psi}_2\rangle$:

$$|\tilde{\psi}_2\rangle = \sum_{m_l} \sum_{n_j} c_{m_l} c_{n_j} s_{m_l}^+ s_{n_j}^+ |\tilde{\psi}_0\rangle \quad [3.64]$$

En el trabajo de Nakatsuji se prueba que resolver la ecuación variacional de segundo orden para $|\tilde{\psi}\rangle$ dada por la ecuación [3.64]

es equivalente a resolver la ecuación de Hartree-Fock.

Introduciendo la $|\tilde{\psi}\rangle$ dada en [3.64] en la ecuación variacional de segundo orden:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_2^t = & \sum_{mi} \{ C_{mi}^* \langle 0 | S_{mi} H_1 | 0 \rangle + C_{mi} \langle 0 | H_1 S_{mi}^+ | 0 \rangle \} + \\ & + \sum_{mi} \sum_{nj} C_{mi}^* C_{nj} \{ \langle 0 | S_{mi} H_0 S_{nj}^+ | 0 \rangle - \delta_{mn} \delta_{ij} E_0 \} + \\ & + 1/2 \sum_{mi} \sum_{nj} \{ C_{mi}^* C_{nj}^* \langle 0 | S_{mi} S_{nj} H_0 | 0 \rangle + C_{mi} C_{nj} \langle 0 | H_0 S_{nj}^+ S_{mi}^+ | 0 \rangle \} \end{aligned} \quad [3.65]$$

El supra índice "t" en \tilde{E}_2^t se refiere a "trial" (prueba).

El operador S_{mi} (S_{mi}^+) ha sido definido en la ecuación [3.57].

Para obtener la ecuación [3.65] debe tenerse en cuenta que por su forma particular:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}_1 | \tilde{\psi}_0 \rangle &= \langle \tilde{\psi}_2 | \tilde{\psi}_0 \rangle = 0 \\ \langle \tilde{\psi}_1 | \tilde{\psi}_1 \rangle &= 1 \end{aligned} \quad [3.66]$$

3.13 FORMA MATRICIAL DE \tilde{E}_2^t

Para dar una forma matricial a la ecuación [3.65] de \tilde{E}_2^t debe armarse la matriz "S": formada por los vectores S_{mi} . Con un orden preestablecido se numeran los pares $\{mi\}$ y los vectores S_{mi} resultantes se van agregando fila a fila (ó columna a columna). Esto se hace porque no puede operarse con comodidad con una matriz

de cuatro subíndices: m_i, n_j . Con estas convenciones resulta:

C^+ matriz fila; C matriz columna

$\langle 0 | H_1 S_{m_i}^+ | 0 \rangle$ matriz fila

$$A = \langle 0 | S H_0 S^+ | 0 \rangle \quad [3.67]$$

$$B = \langle 0 | H (S^+)^T S^+ | 0 \rangle = \langle 0 | S S H_0 | 0 \rangle \quad [3.68]$$

donde:

$(S^+)^T$: matriz traspuesta de S^+

Los operadores de perturbación usuales son imaginarios puros ó reales, pero generalmente no hay mezcla de operadores imaginarios y reales.

Si son reales:

$$C_{m_i}^* = C_{m_i} \quad [3.69]$$

con esto la ecuación para \tilde{E}_2^t queda:

$$\tilde{E}_2^t = 2 C^* \langle 0 | S H_1 | 0 \rangle + C^* (A + B - E_0 \mathbb{1}) C \quad [3.70]$$

donde: $\mathbb{1}$ es la matriz unidad.

Si los perturbadores son imaginarios puros se tiene:

$$C_{m_i}^* = - C_{m_i} \quad [3.71]$$

Aquí hay que tener en cuenta que \tilde{E}_2^t es real y que cada uno de los sumandos es real. El primer término queda:

$$C_{mi}^* \underbrace{\langle 0 | S_{mi} H_1 | 0 \rangle}_{\text{imaginario}} = (- C_{mi}) \underbrace{(- \langle 0 | H_1 S_{mi}^+ | 0 \rangle)}_{\text{imaginario}} \in \mathbb{R} \quad [3.72]$$

Por lo tanto para la primer sumatoria se obtiene:

$$2 C^* \langle 0 | S H_1 | 0 \rangle \quad [3.73]$$

Para el segundo término se tiene:

$$\frac{C_{mi}^* C_{nj}}{\text{real}} \frac{\langle 0 | S_{mi} H_0 S_{nj}^+ | 0 \rangle}{\text{real}} \quad [3.74]$$

ó sea:

$$C^* \langle 0 | A - E_0 | 0 \rangle C \quad [3.75]$$

Para el tercer término:

$$C_{mi}^* C_{nj}^* \in \mathbb{R} \quad (\text{producto de dos imaginarios puros}).$$

$$\langle 0 | S_{mi} S_{nj} H_0 | 0 \rangle = \langle 0 | H_0 S_{mi}^+ S_{nj}^+ | 0 \rangle \in \mathbb{R} \quad [3.76]$$

Suma así dos veces en la ecuación [3.65] y queda para perturbadores imaginarios puros:

$$\tilde{E}_2^I = 2 C^* \langle 0 | S H_1 | 0 \rangle + C^* (A - B - E_0) C \quad [3.77]$$

Tras una serie de cálculos se llega a:

$$E_2 = - \langle 0 | H_1 S^+ | 0 \rangle (A - B - E_0)^{-1} \langle 0 | S H_1 | 0 \rangle$$

donde:

$(A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1}$ debe considerarse como una "super-matriz". En una forma más explícita se escribe:

$$E_2 = - \sum_{\substack{m_i \\ n_j}} \langle 0 | H_1 S_{m_i}^+ | 0 \rangle \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{m_i n_j} \langle 0 | S_{n_j} H_1 | 0 \rangle \quad [3.78]$$

donde:

$\{i, j\}$ OM ocupados y $\{n, j\}$ OM vacantes

$$\{A\}_{m_i n_j} = \langle 0 | S_{m_i} H_0 S_{n_j} | 0 \rangle \quad [3.79]$$

$$\{B\}_{m_i n_j} = \langle 0 | S_{m_i} S_{n_j}^+ H_0 | 0 \rangle = \langle 0 | H_0 (S_{n_j}^+)^T S_{m_i} | 0 \rangle \quad [3.80]$$

Debe tenerse en cuenta sin embargo, que esto aún no es una expresión explícita de OM, porque las integrales moleculares están todavía indicadas sobre $|0\rangle$ y no sobre los OM individuales.

3.14 PERTURBADORES ORIGINARIOS DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA Y DEL APANTALLAMIENTO MAGNETICO

Las perturbaciones magnéticas presentes en este caso y los términos del tensor de susceptibilidad y/o apantallamiento magnético a los que dan lugar son respectivamente:

$$\sum_{\alpha} B_{\alpha} H_{\alpha}^{(1,0)} \longrightarrow \chi_{\alpha\beta}^{(p)} \quad [3.81]$$

$$\sum_{\alpha} H_{N_{\alpha}} H_{\alpha}^{(0,1)} \longrightarrow \sigma_{\alpha\beta}^{(p)} \quad [3.82]$$

$$1/2 \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} H_{\alpha\beta}^{(2,0)} B_{\beta} \longrightarrow \chi_{\alpha\beta}^{(d)} \quad [3.83]$$

$$\sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} H_{\alpha\beta}^{(1,1)} B_{\beta} \longrightarrow \sigma_{\alpha\beta}^{(d)} \quad [3.84]$$

En este caso sólo interesa el primer operador (ecuación [3.81]): el término paramagnético del tensor de susceptibilidad magnética. De ahora en más hasta el fin del capítulo se identificará a H_1 con el operador dado por [3.81], pues por ahora sólo se tiene interés en el término paramagnético de la susceptibilidad; no en el término paramagnético del apantallamiento ó los respectivos términos diamagnéticos. De esta forma también se identificará a la "energía parcial E_2 " debida al mencionado perturbador, con la energía E_2 total:

$$E_2 = E_2^{(2,0)} = \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} E_{\alpha\beta}^{(2,0)} B_{\beta} = - 1/2 \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} \quad [3.85]$$

Nótese que esta $E_{\alpha\beta}^{(2,0)}$ difiere en un factor 1/2 de la dada en la ec. [3.8]. Esto se debe a que el desarrollo perturbativo es diferente, pero no hace a los resultados finales, pues la inclusión del factor 1/2 es algo arbitraria. No así el factor 1/2 de la susceptibilidad magnética, porque allí se trata de una definición.

3.15 ELIMINACION DE LA DEGENERACION DE SPIN

Se eliminará ahora la degeneración de spin obteniendo así una expresión más compacta que la [3.78].

$$H_1 = \sum_{\alpha} H_{\alpha}^{(1,0)} B_{\alpha} \quad \alpha = 1, 2, 3$$

$$H_{\alpha}^{(1,0)} = e/2cm \sum_j L_{j\alpha}$$

$L_{j\alpha}$: componente α del operador de momento angular del electrón j :

$$L_{j\alpha} = \hbar/i (\vec{r}_j \times \nabla_j)$$

$$H_{\alpha}^{(1,0)} \longrightarrow e/2mc \sum \langle r | L_{\alpha} | s \rangle r^{\dagger} s \quad [3.86]$$

Para calcular: $\langle 0 | H_1 S_{mi}^{\dagger} | 0 \rangle$ (ec. [3.78]) debe entonces considerarse la integral:

$$\langle 0 | r^{\dagger} s S_{mi}^{\dagger} | 0 \rangle = (1/2)^{1/2} \{ \langle 0 | r^{\dagger} s a_{m\uparrow}^{\dagger} a_{i\uparrow} | 0 \rangle + \langle 0 | r^{\dagger} s a_{m\uparrow}^{\dagger} a_{i\downarrow} | 0 \rangle \} \quad [3.87]$$

Para evitar la confusión en la notación, se han empleado en la última ecuación los símbolos (\uparrow) y (\downarrow) para indicar las funciones de "spin up" y "spin down", usualmente indicados en la literatura como " α " y " β " respectivamente.

Para poder eliminar la degeneración de spin e integrar sobre

orbitales moleculares espaciales en vez de OM de spin debe tenerse en cuenta que las integrales sobre OM se anulan si:

$$\left\{ \begin{array}{l} s = m \uparrow \\ r = i \uparrow \end{array} \right\} \text{ ó } \left\{ \begin{array}{l} s = m \downarrow \\ r = i \downarrow \end{array} \right\}$$

Por lo tanto se obtiene la siguiente expresión para E_2 :

$$E_{\alpha\beta}^{(2,0)} = -2 (e/2mc)^2 \sum_{\substack{m_i \\ n_j}} \langle i | L_\alpha | m \rangle \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{m_i} \langle n | L_\beta | j \rangle \quad [3.88]$$

Según la ecuación [3.85]

$$\chi_{\alpha\beta} = -2 E_{\alpha\beta}^{(2,0)} \quad [3.89]$$

Utilizando la expresión de la ecuación [3.88] para $E_{\alpha\beta}^{(2,0)}$ se llega a:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(p)} = (e/mc)^2 \sum_{\substack{m_i \\ n_j}} \langle i | L_\alpha | m \rangle \{ (A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1} \}_{m_i} \langle n | L_\beta | j \rangle \quad [3.90]$$

donde:

$$(A - B - E_0 \mathbb{1})_{\substack{m_i \\ n_j}} = -[(\epsilon_m - \epsilon_i) \delta_{mn} \delta_{ij} - \langle mj | ni \rangle + \langle mn | ji \rangle]$$

[3.91]

En esta tesis se evalúa primero esta integral y luego se invierte numéricamente toda la matriz.

L_α, L_β : operador momento angular monoelectrónico

La ecuación [3.90] es la expresión final de la contribución paramagnético al tensor de susceptibilidad magnética, pero evaluado sobre OM.

3.16 EXPRESION FINAL PARA $\chi^{(P)}$: CLOA. APROXIMACION CHF

Finalmente se procede a expresar la contribución paramagnética a la susceptibilidad con integrales sobre OA GIAO. Para ello los OM se expresan de la siguiente forma:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} f_{\mu} \phi_{\mu} \quad [3.92]$$

Reemplazando todo en la ecuación [3.90] se obtiene:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(P)} = (e/mc)^2 \sum_{\substack{m_i \\ n_j}} \{(A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1}\}_{m_i n_j} \sum_{\substack{\mu\nu \\ \lambda\sigma}} c_{i\mu} c_{m\nu} c_{j\sigma} c_{n\lambda} (f_{\mu}^* f_{\nu}) (f_{\lambda}^* f_{\sigma}) \times \\ [\langle \mu | 1_{\alpha}^{\nu} | \nu \rangle \langle \lambda | 1_{\beta}^{\sigma} | \sigma \rangle]$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{(P)} = (e/mc)^2 \sum_{\substack{m_i \\ n_j}} \{(A - B - E_0 \mathbb{1})^{-1}\}_{m_i n_j} \sum_{\substack{\mu\nu \\ \lambda\sigma}} c_{i\mu} c_{m\nu} c_{j\sigma} c_{n\lambda} [\langle \mu | 1_{\alpha}^{\nu} | \nu \rangle \langle \lambda | 1_{\beta}^{\sigma} | \sigma \rangle]$$

[3.93]

donde:

$l_{\alpha}^{\nu} = [\hbar/i (\bar{r} - \bar{R}_{\nu}) \times \nabla]_{\alpha}$: operador de momento angular centrado en el orbital ϕ_{ν} .

los factores preexponenciales de los orbitales GIAO desaparecen por el hecho que sólo se consideran integrales bicéntricas simétricas y monocéntricas y entonces considerando que ϕ_{μ} , ϕ_{ν} y ϕ_{λ} están centrados respectivamente sobre el mismo átomo :

$$(f_{\mu}^* f_{\nu}) = 1$$

$$(f_{\lambda}^* f_{\sigma}) = 1$$

3.17 APROXIMACION HARTREE-FOCK NO ACOPLADO (UCHF)

En la aproximación de Hartree-Fock no acoplado se consideran exclusivamente configuraciones electrónicas simplemente excitadas: la diferencia de energías de la ecuación [3.26] se convierte en:

$$E_j - E_0 = {}^1E_j^m - E_0$$

Se parte de la ecuación [3.26] y se sigue un método enteramente análogo al dado al término diamagnético. Se emplean las expresiones de segunda cuantificación de los operadores de momento angular y se elimina la degeneración de spin en la misma forma hecha en el párrafo 3.15. A continuación cada OM se expresa como

una combinación lineal de OA y finalmente con todo esto se llega a:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(P)} = (e/mc)^2 \sum_{jm} ({}^1E_j^m - E_0)^{-1} \sum_{\substack{\mu\nu \\ \lambda\sigma}} c_{j\mu}^* c_{m\nu} c_{m\sigma}^* c_{j\lambda} [\langle \mu | 1_\alpha^\nu | \nu \rangle \langle \lambda | 1_\beta^\sigma | \sigma \rangle] \quad [3.95]$$

donde:

j : OM ocupados; m : OM vacantes

Finalmente se reemplaza la expresión para ${}^1E_j^m - E_0$: /42/

$${}^1E_j^m - E_0 = \epsilon_m - \epsilon_j - J_{jm} + 2K_{jm} \quad [3.96]$$

donde:

ϵ_m, ϵ_j : autovalores obtenidos en el tratamiento SCF

J_{jm}, K_{jm} : las matrices de Coulomb y de intercambio.

$$J_{jm} = \langle jm | jm \rangle \quad [3.96 a]$$

$$K_{jm} = \langle jm | mj \rangle \quad [3.96 b]$$

y en función de los OA (CLOA):

$$J_{jm} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{j\mu}^* c_{m\nu}^* c_{j\lambda} c_{m\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad [3.97 a]$$

$$K_{jm} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{j\mu}^* c_{m\nu}^* c_{j\lambda} c_{m\sigma} \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle \quad [3.97 b]$$

3.18 CONTRIBUCIONES DE FRAGMENTOS MOLECULARES AL TENSOR DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

El desarrollo de propiedades perturbativas empleando el propagador de polarización en el formalismo de segunda cuantificación es descrito en la literatura /46, 47/. Aquí se reescriben sólo las expresiones finales deducidas en las referencias citadas.

La expresión para $E^{(2)}$ es:

$$E^{(2)} = 1/2 \sum_{i=1}^8 \tilde{V}_i P_i V_i \quad [3.98]$$

donde:

i) P_i es alguno de los propagadores que se detallan a continuación:

$$P(1,+) = ({}^1A + {}^1B)^{-1}$$

$$P(1,-) = ({}^1A - {}^1B)^{-1}$$

$$P(3,+) = ({}^3A + {}^3B)^{-1}$$

$$P(3,-) = ({}^3A - {}^3B)^{-1}$$

con:

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

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

Se cumple que:

$${}^1A + {}^1B = {}^3A + {}^3B$$

y por consiguiente:

$$P(1,+) = P(3,+)$$

ii) V_i es una matriz columna que contiene los elementos de matriz de las perturbaciones entre orbitales espaciales.

En la ecuación [3.98] la sumatoria es hasta 8, porque en V_i se incluyen los promedios en los índices de spin:

i	P_i	V_i	
1	1,+	$\text{Re}(\alpha\alpha + \beta\beta)$	[3.99a]
2	3,+	$\text{Re}(\alpha\alpha - \beta\beta)$	[3.99b]
3	3,+	$\text{Re}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	[3.99c]
4	3,-	$\text{Re}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	[3.99d]
5	1,-	$\text{Im}(\alpha\alpha + \beta\beta)$	[3.99e]
6	3,-	$\text{Im}(\alpha\alpha - \beta\beta)$	[3.99f]
7	3,-	$\text{Im}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	[3.99g]
8	3,+	$\text{Im}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	[3.99h]

Con este promedio las matrices que aparecen en $P(n,\pm)$ y V contienen elementos cuyos índices m_i, n_j indican los orbitales espaciales asociados con todas las posibles excitaciones propias del sistema.

En el caso tratado en esta tesis para la contribución paramagnética se cumple que:

$$-(A - B - E_0)^{-1} = P(1,+) \quad [3.100]$$

y \tilde{V}_i y V_i están directamente relacionados con $\langle i|L_\alpha|m\rangle$ y $\langle n|L_\beta|j\rangle$ respectivamente (ec [3.94])

Para definir las contribuciones de los fragmentos moleculares elegidos al tensor de susceptibilidad magnética deben seguirse los siguientes pasos:

a) Se obtienen los OM locales mediante una transformación unitaria de los OM canónicos. La técnica de localización empleada en esta tesis es la de "Engelmann".

b) Se proyecta el propagador para calcular el término paramagnético del tensor de susceptibilidad y el operador $H_{\alpha\beta}^{(2,0)}$ para calcular el término diamagnético (ec. [3.7]).

Las contribuciones locales al tensor de susceptibilidad magnética se definen entonces como:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(p)} = (e/mc)^2 \sum_{\substack{m_i \\ n_j}} \langle i|L_\alpha|m\rangle [R P(1,+)]_{m_i n_j} \langle n|L_\beta|j\rangle \quad [3.102]$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{(d)} = - (e^2/2mc^2) \sum_l^{oc} \langle 1|R(r^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta)R|1\rangle \quad [3.102]$$

$$\chi_{L\alpha\beta} = \chi_{L\alpha\beta}^{(d)} + \chi_{L\alpha\beta}^{(p)} \quad [3.103]$$

3.19 IMPLEMENTACION DEL CALCULO UCHF

Se tienen en cuenta solamente los elementos que corresponden a

$$m = n \text{ (vacantes)}$$

$$i = j \text{ (ocupados)}$$

en la proyección del propagador de polarización de la ec. [3.98].

El cálculo del término diamagnético no se ve afectado por usar la aproximación UCHF ó CHF.

CAPITULO 4: EL CAMPO ELECTRICO INTRAMOLECULAR

Este capítulo se divide en dos partes; la primera (4.1 a 4.4) se refiere a las ecuaciones desarrolladas por Marshall, Pople, Buckingham y Musher acerca del efecto de campo eléctrico, y en la segunda parte se detalla el método desarrollado en esta Tesis para describir este efecto.

4.1 APANTALLAMIENTO MAGNETICO DE UN ATOMO DE HIDROGENO EN UN CAMPO ELECTRICO. LA ECUACION DE MARSHALL-POPLE

4.1.1 RESUMEN:

Se calcula la constante de apantallamiento magnético para un átomo de hidrógeno en un campo eléctrico uniforme despreciando todo efecto de spin electrónico.

El apantallamiento se reduce para todas las direcciones que pueda adoptar el campo magnético aplicado, pero esta reducción es máxima si los dos campos son perpendiculares /48/

4.1.2 HAMILTONIANO DE UN ATOMO DE HIDROGENO EN UN CAMPO ELECTRICO UNIFORME Y EN UN CAMPO MAGNETICO TAMBIEN UNIFORME

$$H = H_{00} + H_{10} + H_{01} + H_{02} \quad [4.1]$$

El primer subíndice indica el orden en E (campo eléctrico) y el segundo el orden en H (campo magnético) /48/.

A continuación se detallan cada uno de los operadores hamiltonianos indicados:

$$H_{00} = (-\hbar^2 / 2m) \nabla^2 - e^2 / r \quad [4.2a]$$

$$H_{10} = e \bar{E} \bar{r} \quad [4.2b]$$

$$H_{01} = (e / 2mc) \bar{H} \bar{L} \quad [4.2c]$$

$$H_{02} = (e^2 / 8mc^2) [H^2 r^2 - (\bar{H} \bar{r})^2] \quad [4.2d]$$

El operador \bar{L} es:

$$\bar{L} = -i\hbar \bar{r} \times \nabla \quad \text{operador momento angular orbital} \quad [4.3]$$

La función de onda se desarrolla en forma análoga:

$$\psi = \psi_{00} + \psi_{10} + \psi_{01} + \psi_{20} + \psi_{11} \quad [4.4]$$

De esta forma y utilizando el método de la referencia /48/ se puede particionar la ecuación de Schrödinger para los distintos órdenes en E y H y obtener de esta forma las funciones de onda parciales detalladas

$$\psi_{00} = e^{-r'} \quad [4.5a]$$

$$\psi_{01} = 0 \quad \text{donde } r' = r/a \quad a: \text{radio de Bohr} \quad [4.5b]$$

$$\psi_{10} = -1/2 e^{-1} a^2 E (r'^2 + 2r') e^{-r'} P(\theta, \phi) ; \quad [4.5c]$$

$$\text{donde } P(\theta, \phi) = \begin{cases} \cos \theta & E \parallel H \\ \sin \theta \cos \phi & E \perp H \end{cases}$$

$$\psi_{11} = \begin{cases} 0 & E \parallel H \\ (ia^4EH/24hc) (2r'^3 + 11r'^2 + 22r') e^{-r'} \sin\theta \sin\phi & E \perp H \end{cases} \quad [4.5 d]$$

$$\psi_{20} = \frac{1}{48} e^{-2} a^4 E^2 \{ (2r'^3 + 21r'^2) + (6r'^4 + 30r'^3 + 45r'^2) P^2(\theta, \phi) \} e^{-r'} \quad [4.5e]$$

4.1.3 LA ECUACION DE MARSHALL-POPLE

Un átomo de hidrógeno en un campo eléctrico es un sistema axialmente simétrico. Consecuentemente sólo es necesario considerar dos situaciones:

- a) $H \parallel E$
- b) $H \perp E$

Estas dos situaciones dan lugar a dos constantes de apantallamiento que denominaremos σ_{\parallel} y σ_{\perp} . Debe tenerse en cuenta aquí que el apantallamiento magnético se expresa en realidad como un tensor de segundo orden y que la constante de apantallamiento se obtiene tomando un tercio de la traza del tensor. Para un ángulo intermedio θ tendremos para la constante de apantallamiento:

$$\sigma = \sigma_{\parallel} \cos^2 \theta + \sigma_{\perp} \sin^2 \theta \quad [4.6]$$

La función de onda implica una cierta densidad de corriente, la

cual da lugar a un campo magnético secundario $-\sigma H$ en el núcleo a considerar. Calculando este campo magnético secundario H' y conociendo H puede calcularse σ .

La densidad de corriente es la suma de dos términos:

Un término debido a la circulación inducida por el campo magnético y otro propio del sistema, pero que sólo da lugar a un campo inducido si la simetría no es esférica:

$$j = - \frac{e}{2mcN} (\bar{H} \times \bar{r}) \psi^* \psi - \frac{e\hbar}{2miN} \{ \psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* \} \quad [4.7]$$

$$N = \int \psi^* \psi d\tau \quad (\text{factor de normalización})$$

El primer término es idéntico al usado en la introducción para demostrar la fórmula de Lamb. Se ve ahora cómo puede llegarse al segundo término a partir de la definición clásica de la densidad de corriente:

$$\bar{j} = \rho \bar{v} \quad [4.8]$$

$$\rho(\bar{r}) = e \delta(\bar{r} - \bar{r}') \quad [4.9]$$

donde r' : posición del electrón del átomo H

El operador cuántico correspondiente es (simetrizado para que resulte hermítico):

$$\hat{J} = 1/2 (\rho \hat{v} + \hat{v} \rho) \quad [4.10]$$

$$\hat{v} = \hat{p} / m = (\hbar/im) \nabla \quad [4.11]$$

$$\langle J \rangle = \int \psi^* J \psi \quad [4.12]$$

$$\langle J \rangle = \frac{e\hbar}{2im} \int \psi \delta(r-r') \nabla \psi \, d\tau + \frac{e\hbar}{2im} \int \psi^* \nabla(\delta(r-r')\psi) \, d\tau \quad [4.13]$$

El primer término de $\langle J \rangle$ vale por definición de la función delta de Dirac:

$$(e\hbar/2im) \psi^*(r) \nabla\psi(r') \quad [4.14]$$

El segundo término:

$$\nabla [\delta(r-r')\psi(r)] = \nabla [\delta(r-r')] \psi(r) + \delta(r-r') \nabla\psi(r) \quad [4.15]$$

por lo tanto, teniendo en cuenta que:

$$\int dx \delta'(x) f(x) = -f(0) \quad [4.16]$$

$$(e\hbar/2im) \int \psi^* \nabla[\delta(r-r') \psi(r)] \, d\tau =$$

$$= (e\hbar/2im) \left\{ \int d\tau \nabla(r-r') \psi^*(r)\psi(r) + \int d\tau \delta(r-r') \psi^*(r)\nabla\psi = \right.$$

$$= (e\hbar/2im) \left\{ -\nabla[\psi^*(r)\psi(r)] \Big|_{r=r'} + \psi^*(r) \nabla\psi(r) \right\} =$$

$$= (e\hbar/2im) \left\{ -[\nabla\psi^*(r)]\psi(r') - \psi^*(r) \nabla\psi(r') + \psi(r')\nabla\psi(r') \right\} =$$

$$= - (eh/2im) [\nabla\psi^*(r')]\psi(r')$$

En resumen:

$$\langle j \rangle = (eh/2im) \{ \psi^* \nabla\psi - \psi \nabla\psi^* \} \quad [4.17]$$

l.q.q.d.

(aquí se suponen funciones de onda normalizadas)

El campo magnético inducido por esta densidad de corriente es:

$$H' = \int d\tau (\bar{r} \times \bar{j} / cr^3) \quad [4.18]$$

El método es ahora el siguiente:

$$H' = H_1' + H_2' \quad [4.19]$$

Donde H_1' se obtiene con el primer término de J (reemplazando en la ecuación 3) y H_2' se obtiene a partir del segundo término de J . H_1' da lugar al término diamagnético de la constante de apantallamiento y H_2' al término paramagnético.

4.1.4 CONSTANTE DE APANTALLAMIENTO DIAMAGNETICA

Es útil hallar primero una expresión compacta para $\bar{r} \times (\bar{H} \times \bar{r})$

$$\mathbf{H} \times \mathbf{r} = H \hat{\mathbf{k}} \wedge (x \hat{\mathbf{i}} + y \hat{\mathbf{j}} + z \hat{\mathbf{k}}) = H (x \hat{\mathbf{j}} - y \hat{\mathbf{i}})$$

$$\mathbf{r} \times (\mathbf{H} \times \mathbf{r}) = H (x \hat{\mathbf{i}} + y \hat{\mathbf{j}} + z \hat{\mathbf{k}}) \wedge (x \hat{\mathbf{j}} - y \hat{\mathbf{i}})$$

$$= H [(x^2 + y^2) \hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{i}} H z x - \hat{\mathbf{j}} H z y]$$

El segundo y tercer término de esta expresión dan lugar a un campo inducido $\mathbf{H}'' \perp \mathbf{H}$ su promedio temporal es nulo.

En resumen sólo queda el operador:

$$H (x^2 + y^2) = H (r^2 - z^2) = H r^2 (1 - \cos^2 \theta) = H r^2 \sin^2 \theta$$

$$\therefore H'_d = (e^2/2mc^2) \int d\tau \frac{\rho H r^2 \sin^2 \theta}{r^3} \quad [4.20]$$

$$\sigma_d = (e^2/2mc^2) \int d\tau \frac{\rho \sin^2 \theta}{r} \quad [4.21]$$

En ausencia de un campo eléctrico ρ es esféricamente simétrica y obtenemos la fórmula atómica de Lamb. Sin embargo en presencia de un campo eléctrico ya no tenemos una simetría esférica y hay que considerar:

$$\rho = \frac{\psi^* \psi}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad [4.22]$$

Desarrollando ψ tenemos:

$$\rho = \frac{\psi_{00}^2 + 2\psi_{00}\psi_{10} + 2\psi_{00}\psi_{20} + \psi_{10}^2 + \dots}{\int d\tau [\psi_{00}^2 + 2\psi_{00}\psi_{10} + 2\psi_{00}\psi_{20} + \psi_{10}^2 + \dots]} \quad [4.23]$$

Recordar que: $\psi_{10} = 0$

Reemplazando todo en la ecuación obtenida para σ_d y usando coordenadas polares (recordar que hay que considerar las dos situaciones $\bar{E} \parallel \bar{H}$ y $\bar{E} \perp \bar{H}$):

$$\sigma_{\parallel}^d = \frac{e^2}{3 m c^2 a} \left[1 - \frac{439}{40} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right] \quad [4.24]$$

$$\sigma_{\perp}^d = \frac{e^2}{3 m c^2 a} \left[1 - \frac{641}{80} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right] \quad [4.25]$$

4.1.5 CONSTANTE DE APANTALLAMIENTO PARAMAGNETICA

Ahora hay que calcular el campo inducido por el segundo término de la densidad de corriente:

$$- \frac{eh}{2 m i N} \{ \psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* \}$$

Partiendo de la expresión del operador:

$$\vec{r} \times (\psi^* \vec{\nabla} \psi) = \psi^* (x \hat{i} + y \hat{j} + z \hat{k}) \times \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

y considerando el campo H' inducido paralelo a H (componente en dirección z de la expresión anterior) y se admite que las componentes de $H' \perp H$ se anulan en promedio.

La componente \hat{K} de la expresión anterior es:

$$x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Esto último se demuestra a partir de:

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

y en forma análoga para :

$$\frac{\partial}{\partial x}$$

Por lo tanto para obtener la constante de apantallamiento paramagnética debe reemplazarse la expresión:

$$- \frac{e \hbar}{2 m i N} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \phi} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \phi} \right\}$$

en la ecuación [4.18] y calcular la integral indicada en esa ecuación. Es conveniente para eso tener presente los siguientes puntos:



$$a) \psi = \psi_{00} + \psi_{10} + \psi_{01} + \psi_{20} + \psi_{11} \quad [4.26a]$$

$$b) \partial_{\phi} \psi = \partial_{\phi} \psi_{00} + \partial_{\phi} \psi_{10} + \partial_{\phi} \psi_{20} + \partial_{\phi} \psi_{11} \quad [4.26b]$$

$$c) \text{ i) } \psi^* = \psi_{00} + \psi_{10} + \psi_{20} - \psi_{11} \quad \bar{E} \perp \bar{H} \quad [4.26c]$$

$$\text{ ii) } \psi^* = \psi \quad \bar{E} \parallel \bar{H} \quad [4.26d]$$

Del punto (c) se obtiene:

$$\psi^* \partial_{\phi} \psi - \psi \partial_{\phi} \psi^* = 0 \quad \text{si } \bar{E} \parallel \bar{H}$$

Por lo tanto sólo se tiene un campo inducido H'' (debido al segundo término de la densidad de corriente) si $\bar{E} \perp \bar{H}$:

$$\sigma_{\parallel}^P = 0 \quad [4.27]$$

Para el caso $\bar{E} \perp \bar{H}$ hay que evaluar entonces:

$$- \frac{e \hbar}{2 m c i N} \int d\tau \frac{1}{r^3} (\psi^* \partial_{\phi} \psi - \psi \partial_{\phi} \psi^*) \quad [4.28]$$

Antes de comenzar a calcular las integrales es conveniente obtener una expresión simplificada del operador [4.28]:

$$\psi = \psi_A + \psi_{11} \quad [4.29a]$$

$$\psi^* = \psi_A - \psi_{11} \quad [4.29b]$$

$$\psi_A = \psi_{00} + \psi_{10} + \psi_{20} \quad [4.29c]$$

$$\begin{aligned}
\psi^* \partial_{\phi} \psi - \psi \partial_{\phi} \psi^* &= (\psi_{\Lambda} - \psi_{11})(\partial_{\phi} \psi_{\Lambda} + \partial_{\phi} \psi_{11}) - & [4.29d] \\
&\quad - (\psi_{\Lambda} + \psi_{11})(\partial_{\phi} \psi_{\Lambda} - \partial_{\phi} \psi_{11}) = \\
&= \psi_{\Lambda} \partial_{\phi} \psi_{\Lambda} + \psi_{\Lambda} \partial_{\phi} \psi_{11} - \psi_{11} \partial_{\phi} \psi_{\Lambda} - \psi_{11} \partial_{\phi} \psi_{11} - \psi_{\Lambda} \partial_{\phi} \psi_{\Lambda} + \psi_{\Lambda} \partial_{\phi} \psi_{11} - \\
&\quad - \psi_{11} \partial_{\phi} \psi_{\Lambda} + \psi_{11} \partial_{\phi} \psi_{\Lambda} = \\
&= \psi^* \partial_{\phi} \psi - \psi \partial_{\phi} \psi^* = 2(\psi_{\Lambda} \partial_{\phi} \psi_{11} - \psi_{11} \partial_{\phi} \psi_{\Lambda})
\end{aligned}$$

Esto reduce mucho las integrales a evaluar.

Haciendo todas las cuentas se obtiene:

$$H'_2 = - \frac{2 e \hbar}{m c i N} \int d\tau \psi_{11} \partial_{\phi} \psi_{10} \frac{1}{r^3} \quad [4.30]$$

y esta integral evaluada y dividida por $-H$ dá:

$$\sigma_{\perp}^p = - \frac{233}{144} \frac{a^3 E^2}{m c^2} \quad [4.31]$$

Sumando las constantes diamagnéticas obtenemos:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{e^2}{3 m c^2 a} \left[1 - \frac{439}{40} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right] \quad [4.32]$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{e^2}{3 m c^2 a} \left[1 - \frac{193}{15} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right] \quad [4.33]$$

Hasta aquí se han realizado los cálculos suponiendo una orientación fija para el campo magnético H y el campo eléctrico E. Según lo expresado en la ecuación [4.6] la constante de apantallamiento que se obtiene para una orientación intermedia entre H y E es:

$$\sigma = \sigma_{\parallel} \cos^2 \theta + \sigma_{\perp} \sin^2 \theta$$

Se considera ahora un promedio de las orientaciones relativas de H y E. Se deja fijo a H y se promedia sobre todas las posibles orientaciones de E:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sigma(\theta) \sin\theta \quad [4.35]$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{2\pi}{4\pi} \int_0^{\pi} d\theta (\sigma_{\parallel} \cos^2 \theta \sin\theta + \sigma_{\perp} \sin^3 \theta) \quad [4.36]$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \left[\int_0^{\pi} d\theta \sigma_{\parallel} \cos^2 \theta \sin\theta + \int_0^{\pi} d\theta \sigma_{\perp} \sin^3 \theta \right] \quad [4.37]$$

Se deben evaluar entonces las siguientes integrales:

$$I_1 = \int_0^{\pi} d\theta \cos^2 \theta \sin\theta ;$$

Con el cambio de variable: $u = \cos\theta$

$$du = -\sin\theta d\theta \rightarrow d\theta = -\frac{du}{\sin\theta}$$

$$I_1 = - \int_1^0 \frac{du}{\sin\theta} u^2 \sin\theta = - \frac{u^3}{3} \Big|_1^0 = - \frac{\cos^3\theta}{3} \Big|_0^\pi = \frac{2}{3} \quad [4.38]$$

$$I_1 = 2/3$$

$$b) I_2 = \int_0^\pi d\theta \sin^3\theta \quad [4.39]$$

Se hace el siguiente cambio de variable:

$$u = \cos\theta \rightarrow du = - \frac{du}{\sin\theta}$$

$$I_2 = - \int_1^0 \frac{du}{\sin\theta} \sin^2\theta \sin\theta = - \int_1^0 du (1 - u^2) = - \left(u - \frac{u^3}{3} \right) \Big|_1^0 =$$

$$= \left(-\cos\theta + \frac{1}{3} \cos^3\theta \right) \Big|_0^\pi = 2/3 + 2/3 = 4/3$$

$$I_2 = 4/3 \quad [4.40]$$

por lo tanto

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{3} \sigma_{\parallel} + \frac{4}{3} \sigma_{\perp} \right) \quad [4.41]$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{3} \left(\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp} \right) \quad [4.42]$$

Es importante tener en cuenta esta ecuación, pues una situación muy similar a esta la tenemos en el caso de considerar campos eléctricos intramoleculares en moléculas que sufren rápidas reorientaciones al azar en un campo magnético fijo.

4.2 CONSTANTE DE APANTALLAMIENTO MAGNETICO DE UN NUCLEO EN UNA MOLECULA SITUADA EN UN CAMPO ELECTRICO . LA ECUACION DE BUCKINGHAM

4.2.1 INTRODUCCION

Los argumentos aquí presentados en principio se aplican a un núcleo Y cualquiera que forma parte de una unión X- Y donde X simboliza el resto de la molécula. En forma directa por ahora sólo se hace referencia al ^1H , pero el llamado efecto de campo eléctrico es aún mucho más importante para otros núcleos tales como el ^{19}F .

La conocida fórmula de Buckingham /49/ es:

$$\Delta \sigma = - A E_z - B E^2 \quad [4.43]$$

$\Delta \sigma = \sigma - \sigma_0$ donde σ_0 es la constante de apantallamiento del protón en cuestión en ausencia de campo eléctrico.

E_z : el campo eléctrico a lo largo de la unión X- H, donde como se dijo antes X representa el resto de la molécula. El eje z se toma entonces a lo largo de la unión X- H y el sentido positivo es de X hacia H. Se considera que la unión X- H es axialmente simétrica.

E^2 : cuadrado del campo eléctrico total.

Para líquidos y gases se tienen en cuenta dos tipos de campos eléctricos:

a) El grupo X contiene un grupo polar, cuyo momento dipolar eléctrico se considera como el responsable del campo eléctrico. En dicho caso σ_0 se refiere a la situación en que el grupo X es reemplazado por un grupo X' el cual no contiene al grupo polar responsable del campo eléctrico (en la práctica se puede considerar que el grupo polar es sustituido por otro protón u otro grupo no polar).

b) El campo eléctrico es producido por moléculas de solvente. En este caso σ_0 se refiere a la constante de apantallamiento en ausencia de "medio".

Fundamentalmente se considera que ese átomo de hidrógeno es un átomo libre en un campo eléctrico uniforme creado por el grupo X o las moléculas de solvente. La diferencia con la situación de átomo de hidrógeno libre tratado en el trabajo de Pople /48/ es que los dos sentidos (+) y (-) de este eje z elegido ya no son equivalentes: un sentido es de $X \rightarrow H$ y el otro de $H \rightarrow X$. Pero, y esto es lo fundamental para calcular los elementos del tensor que acompaña a E^2 , para los efectos de E^2 donde no interesa el sentido, la situación se considera en forma totalmente análoga al caso tratado por Pople para el átomo de hidrógeno libre /48/.

4.2.2 LA ECUACION DE BUCKINGHAM

Al aplicar un campo magnético uniforme \bar{H} en todo núcleo hay un campo magnético secundario inducido \bar{H}' tal que /7/:

$$H'_\alpha = -\sigma_{\alpha\beta} H_\beta \quad [4.44]$$

(Se utiliza la convención de Einstein para los subíndices de los tensores.)

Desarrollando el término del apantallamiento hasta el segundo orden en el campo eléctrico

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{(0)} + \sigma_{\alpha\beta\gamma} E_\gamma + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} E_\gamma E_\delta + \dots [4.45]$$

Esto es similar a lo hecho por Pople /48/

$\sigma_{\alpha\beta}^{(0)}$ se refiere al tensor de apantallamiento magnético en ausencia de campo eléctrico.

Como se indica en la fórmula final, interesa aquí obtener la constante de apantallamiento:

se promedia sobre todas las orientaciones relativas entre el campo magnético y el campo eléctrico. Concretamente se considera fijo el campo eléctrico y se promedia sobre todas las orientaciones del campo magnético:

$$\sigma = 1/H^2 \langle \bar{H} \cdot \bar{\sigma} \cdot \bar{H} \rangle \quad [4.46]$$

En el sistema de ejes principales del tensor $\bar{\sigma}$ se obtiene:

$$\sigma = 1/H^2 (\sigma_{xx} \langle H_x^2 \rangle + \sigma_{yy} \langle H_y^2 \rangle + \sigma_{zz} \langle H_z^2 \rangle) \quad [4.47]$$

y al tratarse de un promedio:

$$\langle H_x^2 \rangle = \langle H_y^2 \rangle = \langle H_z^2 \rangle = H^2/3 \quad [4.48]$$

De [4.47] y [4.48] se concluye que:

$$\sigma = 1/3 \sigma_{\alpha\alpha} \quad [4.49]$$

Teniendo en cuenta la ecuación [4.45], la ecuación [4.49] se escribe:

$$\sigma = 1/3 \{ \sigma_{\alpha\alpha}^{(0)} + \sigma_{\alpha\alpha\gamma}^{(1)} E_\gamma + 1/2 \sigma_{\alpha\alpha\gamma\delta} E_\gamma E_\delta + \dots \} \quad [4.50]$$

Ahora deben tratarse cada uno de los términos en [4.50] para hallar la ecuación final de σ .

Tensor y constante de orden cero

$$\sigma^{(0)} = 1/3 \sigma_{\alpha\alpha}^{(0)} \quad [4.51]$$

Es la constante de apantallamiento en ausencia de campo eléctrico.

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma^{(0)} \quad [4.52]$$

es la expresión de Δ que aparece en la fórmula final.

Tensor y constante de primer orden

$$a) \sigma_{\alpha\alpha x}^{(1)} = \sigma_{\alpha\alpha y}^{(1)} = 0 \quad [4.53]$$

Demostración

Es este un sistema axialmente simétrico. Consecuentemente no puede haber términos lineales en E_x o E_y , pues estos cambiarían de signo al invertir a E_x o E_y y esto no condice con la simetría cilíndrica de este sistema.

$$b) \sigma_{xxz}^{(1)} = \sigma_{yyz}^{(1)} \quad [4.54]$$

Demostración

Simetría cilíndrica alrededor del eje z hace que x sea totalmente equivalente a y, por lo tanto se sigue la tesis.

Definimos:

$$\sigma_{xxz}^{(1)} = \sigma_{yyz}^{(1)} = \sigma_{\perp}^{(1)} \quad [4.55]$$

c) Resta tratar σ_{zzz} Como acompaña a E_z definimos:

$$\sigma_{zzz}^{(1)} = \sigma_{\parallel}^{(1)} \quad [4.56]$$

Teniendo en cuenta [4.55] y [4.56] llegamos a:

$$\sigma^{(1)} = \frac{1}{3} (\sigma_{\parallel}^{(1)} + 2 \sigma_{\perp}^{(1)}) \quad [4.57]$$

Demostración

$$\frac{1}{3} \sigma_{\alpha\alpha\gamma}^{(1)} E_{\gamma} = \frac{1}{3} \sigma_{\alpha\alpha z}^{(1)} E_z \quad (\text{por ecuación [4.57]})$$

$$= \frac{1}{3} (\sigma_{xxz}^{(1)} + \sigma_{yyz}^{(1)} + \sigma_{zzz}^{(1)}) E_z$$

$$= \frac{1}{3} (\sigma_{\parallel}^{(1)} + 2 \sigma_{\perp}^{(1)}) E_z \quad \text{l.q.q.d.}$$

Tensor γ constante de segundo orden

$$a) \sigma_{\alpha\alpha\gamma\delta}^{(2)} = 0 \quad \gamma \neq \delta \quad [4.58]$$

Demostración

Por el absurdo: si el elemento tensorial indicado no es nulo, entonces tenemos términos del tipo:

$$\sigma_{\alpha\alpha\gamma\delta}^{(2)} E_{\delta} E_{\gamma}$$

los cuales inevitablemente son lineales en E_x o E_y o ambos y esto no es posible como ya dijimos para la constante de primer orden.

En síntesis sólo subsisten elementos tensoriales del tipo:

$$\sigma_{\alpha\alpha\gamma\gamma}^{(2)}$$

En total son nueve los elementos tensoriales que restan:

$$\sigma_{xxxx}^{(2)} ; \sigma_{yyyy}^{(2)} ; \sigma_{zzzz}^{(2)} ; \sigma_{xxyy}^{(2)} ; \sigma_{xxzz}^{(2)} ; \sigma_{yyzz}^{(2)} ; \sigma_{zzyy}^{(2)} ; \sigma_{zzxx}^{(2)} ; \sigma_{yyxx}^{(2)}$$

b) Por la simetría cilíndrica alrededor del eje z surgen inmediatamente las siguientes identidades:

$$\sigma_{xxxx}^{(2)} = \sigma_{yyyy}^{(2)} \quad [4.59a]$$

$$\sigma_{xxzz}^{(2)} = \sigma_{yyzz}^{(2)} \quad [4.59b]$$

$$\sigma_{zzxx}^{(2)} = \sigma_{zzyy}^{(2)} \quad [4.59c]$$

$$\sigma_{yyxx}^{(2)} = \sigma_{xxyy}^{(2)} \quad [4.59d]$$

$$c) \sigma_{xxxx}^{(2)} = \sigma_{zzzz}^{(2)} \quad [4.60]$$

$$\sigma_{xxyy}^{(2)} = \sigma_{xxzz}^{(2)} = \sigma_{yyzz}^{(2)} \quad [4.61]$$

Demostración

Se considera que a pesar de formar parte de una unión X- H sigue tratándose básicamente con un átomo de hidrógeno libre en un campo eléctrico uniforme. El campo eléctrico según z y según x, y no es el mismo, pero los elementos del tensor no dependen del campo eléctrico ni del campo magnético. Se concluye que los elementos del tensor deben ser invariantes a una permutación cíclica de los subíndices:

$$x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$$

$$\sigma_{xxxx}^{(2)} = \sigma_{yyyy}^{(2)} = \sigma_{zzzz}^{(2)} \quad [4.62]$$

y por otro lado:

$$\sigma_{xxyy}^{(2)} = \sigma_{yyzz}^{(2)} = \sigma_{zzxx}^{(2)} \quad [4.63]$$

Con esto se concluye que todos los elementos tensoriales de las ecuaciones [4.59] son iguales:

se define i) $\sigma_{\alpha\alpha\alpha\alpha}^{(2)} \equiv \sigma_{\parallel}^{(2)}$ [4.64a]

ii) $\sigma_{\alpha\alpha\gamma\gamma}^{(2)} = \sigma_{\perp}^{(2)} \quad \delta \neq \gamma$ [4.64b]

Justificación de la notación σ_{\parallel} y σ_{\perp}

Al calcular σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} se aplica el principio de superposición:

al calcular σ_{xx} se puede suponer que sólo hay campo magnético según el eje x y por consiguiente las contribuciones

$$\sigma_{xxxx}^{(2)} E_x^2 \text{ y } \sigma_{xxyy}^{(2)} E_y^2$$

se refieren a contribuciones en las cuales el campo eléctrico es paralelo y perpendicular respectivamente al campo magnético.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{1}{3} \sigma_{\alpha\alpha\gamma\gamma} E_{\gamma}^2 &= \frac{1}{2} \frac{1}{3} \{ (\sigma_{xxxx}^{(2)} E_x^2 + \sigma_{yyyy}^{(2)} E_y^2 + \\ &+ \sigma_{zzzz}^{(2)} E_z^2) + (\sigma_{xxyy}^{(2)} E_y^2 + \sigma_{xxzz}^{(2)} E_z^2 + \sigma_{yyxx}^{(2)} E_x^2) + \\ &+ (\sigma_{zzxx}^{(2)} E_x^2 + \sigma_{zzyy}^{(2)} E_y^2 + \sigma_{yyzz}^{(2)} E_z^2) \} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{1}{3} \{ \sigma_{\parallel}^{(2)} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) + \sigma_{\perp}^{(2)} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) + \\ &+ \sigma_{\perp}^{(2)} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \frac{1}{3} \left(\sigma_{\parallel}^{(2)} E^2 + 2 \sigma_{\perp}^{(2)} E^2 \right) = \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{3} \left(\sigma_{\parallel}^{(2)} + 2 \sigma_{\perp}^{(2)} \right) E^2 \quad [4.64]
\end{aligned}$$

por lo tanto $\sigma^{(2)} = \frac{1}{3} \left(\sigma_{\parallel}^{(2)} + 2 \sigma_{\perp}^{(2)} \right)$ l.q.q.d. [4.65]

Finalmente, considerando las ecuaciones [4.50], [4.52], [4.57] y [4.65] se obtiene:

$$\Delta \sigma = \sigma^{(1)} E_z + \frac{1}{2} \sigma^{(2)} E^2 \quad \text{l.q.q.d.} \quad [4.66]$$

$$\text{donde } \sigma^{(1)} = -A \quad \text{y} \quad 1/2 \sigma^{(2)} = -B \quad [4.67]$$

4.3 EFECTO LINEAL DEL CAMPO ELECTRICO SOBRE LA CONSTANTE DE APANTALLAMIENTO PROTONICA. LA ECUACION DE MUSER

4.3.1 INTRODUCCION

Se propuso que /7/:

$$\sigma_{\bullet} = -A E_z - B E^2 \quad [4.68]$$

Ya en su trabajo original Buckingham estimó que el efecto lineal en el campo supera ampliamente al efecto cuadrático en el caso de protones. Por eso sería muy importante si se pudiera calcular

aunque sea aproximadamente la constante A de la ecuación [4.68] /50/.

Para obtener una expresión rigurosa de A se debería recurrir a la teoría de perturbaciones de tercer orden. Lamentablemente la expresión resulta demasiado complicada para tener utilidad práctica.

Obtendremos ahora una expresión /50/ para

$$A = \frac{\Delta \sigma}{\Delta E_z} \quad [4.69]$$

en el caso de una unión C-H (hibridización adecuada para el átomo de carbono) haciendo una serie de simplificaciones:

4.3.2 HIPOTESIS Y APROXIMACIONES

1) Se consideran sólo los electrones que están en un OA centrado sobre el protón en estudio.

Justificación: la contribución a $\Delta\sigma$ de los electrones en OA centrados en otros átomos proviene de la anisotropía en la susceptibilidad magnética local de esas distribuciones electrónicas. De por sí esa contribución es pequeña, y además la variación de la misma con el campo eléctrico es muy pequeña, por lo tanto podemos despreciarla.

2) El estado fundamental y los estados excitados necesarios para describir la unión C-H se forman a partir de una combinación

lineal de los STO más bajos posibles:

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p

3) Desechamos la posibilidad de una modificación en el solapamiento electrónico de la unión C- H con el campo eléctrico.

4) Se desprecian las contribuciones de los términos de tercer orden de teoría de perturbaciones a $\Delta\sigma$.

5) Se supone que la mayor contribución a $\Delta\sigma$ proviene de la variación de la densidad electrónica sobre el átomo de hidrógeno a través del apantallamiento local de Lamb.

Se debe aclarar desde el principio que el método que se presenta a continuación no puede aplicarse directamente a otros núcleos, porque en dicho caso son muy importantes los términos provenientes de las contribuciones de electrones p, d e incluso f (términos de tercer orden de teoría de perturbaciones).

4.3.3 LA ECUACION DE MUSER

A continuación se obtendrá la constante A de la ecuación [4.68] mediante un método variacional, teniendo en cuenta todas las simplificaciones anteriores.

La función de onda que describe a la unión C- H es:

$$\psi = (1 + \lambda^2 + 2s\lambda)^{1/2} (|\sigma\rangle + \lambda |h\rangle) \quad [4.70]$$

$|h\rangle$: orbital 1s del átomo de hidrógeno

$|\sigma\rangle$: orbital atómico hibridizado (la que corresponda al tipo de unión tratada) del C:

$$|\sigma\rangle = s |2s\rangle + p |2p\rangle \quad [4.71]$$

Obsérvese que estamos utilizando una base de valencia.

$$S = \langle \sigma | h \rangle \text{ integral de solapamiento } (d = 1.09 \text{ \AA}) \quad [4.72]$$

λ : especie de parámetro perturbativo. Para una unión C-H en forma general tomaremos $\lambda = 1$.

Obsérvese que sólo el orbital del hidrógeno lleva el parámetro perturbativo: la mayor contribución a $\Delta\sigma$ proviene de la variación de la densidad electrónica sobre el átomo de hidrógeno.

La función de onda de la unión C-H está normalizada. En efecto:

$$\langle \psi | \psi \rangle = (1 + \lambda^2 + 2s\lambda)^{-1} (\underbrace{\langle \sigma | \sigma \rangle}_1 + \lambda^2 \underbrace{\langle h | h \rangle}_1 + \lambda \underbrace{\langle \sigma | h \rangle}_s + \lambda \underbrace{\langle h | \sigma \rangle}_s) \quad [4.73]$$

La densidad electrónica sobre el átomo de hidrógeno es:

$$\rho^H = 2 (1 + \lambda^2 + 2s\lambda)^{-1} \lambda^2 \quad [4.74]$$

Esto se debe a que la densidad de electrones indicada es el coeficiente de $\langle h|h \rangle$ en el desarrollo de $\langle \psi|\psi \rangle$. El 2 proviene del hecho que hay dos electrones en el OM del ^1H una vez formada la unión covalente.

Como se supone que $\Delta\sigma$ se origina básicamente en un $\Delta\rho^{\text{H}}$, se calcula ahora:

$$\Delta\rho^{\text{H}} / \Delta E_z \quad [4.75]$$

$$\frac{\Delta\rho^{\text{H}}}{\Delta E_z} = \frac{\partial\rho^{\text{H}}}{\partial E_z} = \left(\frac{\partial\rho^{\text{H}}}{\partial\lambda} \right) \left(\frac{\partial\lambda}{\partial E_z} \right) \quad [4.76]$$

La primer derivada es directa (ver ecuación [4.6B]), pero no así la segunda. Para calcular $\left(\frac{\partial\lambda}{\partial E_z} \right)$ haremos un cálculo variacional

minimizando la energía molecular, pero con una modificación del tipo Hückel .

El hamiltoniano a utilizar es :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_E \quad [4.77]$$

\mathcal{H}_0 : hamiltoniano monoeléctrico en ausencia de spin de un átomo en la unión y en ausencia de campo eléctrico (se desprecia el

efecto del campo magnético).

\mathcal{H} : $-\sum e_i z_i E_z$ hamiltoniano eléctrico perturbativo. La suma

se extiende sobre el electrón ligante y una carga positiva en cada núcleo. La dirección positiva es de C — H.

En el caso particular que estamos tratando nos queda:

$$H_E = -ez E_z \quad [4.78]$$

Las energías no perturbadas (con $\lambda = 1$) se suponen conocidas. Por consiguiente la variación se utiliza para obtener las energías de perturbación. La ecuación secular resultante es:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - W \end{vmatrix} = 0 \quad [4.79]$$

Nótese que aquí aplicamos la simplificación de Hückel: SW resulta despreciable; sólo así puede obtenerse una ecuación secular diagonal.

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \sigma | H_0 + H_E | \sigma \rangle = H_\sigma - eE_z \langle \sigma | z | \sigma \rangle_{CH} \\ &= H_\sigma + \frac{e}{2} E_z \langle \sigma | z | \sigma \rangle_C \end{aligned} \quad [4.80]$$

$$H_{22} = \langle h | H_0 + H_E | h \rangle = H_h - e E_z \langle h | z | h \rangle_{CH} \quad [4.81]$$

$$= H_h - \frac{1}{2} e R E_z \quad [4.82]$$

$$H_{12} = \langle h | H_0 + H_E | \sigma \rangle = H_{h\sigma} - e E_z \langle h | z | \sigma \rangle_{CH} \quad [4.83]$$

$$\cong \frac{1}{2} s (H_\sigma + H_h) - e E_z \langle h | z | \sigma \rangle_{CH} \quad [4.84]$$

El subíndice CH significa que la integral se evalúa en el punto medio de la unión C-H; el subíndice C, que la integral se evalúa en el átomo de C; H_σ y H_h pueden evaluarse a partir de los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas. También las otras integrales son calculables y pueden por lo tanto obtenerse valores numéricos de H_{11} , H_{22} y H_{12} . Una vez conocidos los valores de estos elementos matriciales se puede resolver la ecuación secular [4.79].

Con la ecuación secular [4.79] y la aproximación de Hückel se obtiene el siguiente resultado:

$$\lambda = - \frac{H_{12}}{H_{22} - W} \quad [4.85]$$

Demostración:

$$\psi = (1 + \lambda^2 + 2s\lambda)^{-1/2} (|\sigma\rangle + \lambda |h\rangle) \quad [4.86]$$

$$\omega = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = (1 + \lambda^2 + 2s\lambda)^{-1} \langle |\sigma\rangle + \lambda |h\rangle | H | |\sigma\rangle + \lambda |h\rangle \rangle \quad [4.87]$$

$$\omega = (1 + \lambda^2 + 2s\lambda)^{-1} (H_{11} + \lambda^2 H_{22} + 2\lambda H_{12}) \quad [4.88]$$

$$\omega (1 + \lambda^2 + 2s\lambda) = H_{11} + \lambda^2 H_{22} + 2\lambda H_{12} \quad [4.89]$$

Se arma ahora la ecuación cuadrática en λ :

$$\omega + \omega \lambda^2 + 2s\omega\lambda = H_{11} + \lambda^2 H_{22} + 2\lambda H_{12} \quad [4.90]$$

$$\lambda^2 (H_{22} - \omega) + \lambda (2H_{12}) + (H_{11} - \omega) = 0 \quad [4.91]$$

$$\lambda = \frac{-2H_{12} \pm (4H_{12}^2 - 4(H_{22} - \omega)(H_{11} - \omega))^{1/2}}{2(H_{22} - \omega)} \quad [4.92]$$

Ahora debemos considerar la ecuación secular [4.79] el discriminante de la ecuación cuadrática es nulo:

$$4 [H_{12}^2 - (H_{22} - \omega)(H_{11} - \omega)] \quad [4.93]$$

Ahora podemos calcular $\frac{\partial \lambda}{\partial E_z}$ porque tenemos una expresión para λ :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial E_z} = - \frac{\partial H_{12} / \partial E_z}{H_{22} - \omega} + \frac{H_{12}}{(H_{22} - \omega)^2} \left[\frac{\partial H_{22}}{\partial H_z} - \frac{\partial \omega}{\partial E_z} \right] \quad [4.94]$$

$\frac{\partial H_{12}}{\partial E_z}$ y $\frac{\partial H_{22}}{\partial E_z}$ se obtienen de las ecuaciones [4.81] a [4.84].

En $H_{22} - \omega$ la energía ω se toma como la menor solución de la ecuación secular [4.79]

Falta calcular $\frac{\partial \omega}{\partial E_z}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial E_z} = & -\frac{1}{2} e \left\{ \langle \sigma | z | \sigma \rangle_C - \left[(H_{11} + H_{22})^2 - 4H_{11}H_{22} + 4H_{12}^2 \right]^{-1/2} \right. \\ & \times \left. \left[(H_{11} + H_{22}) \langle \sigma | z | \sigma \rangle_C - (H_{11} - H_{22})R - 2H_{22} \langle \sigma | z | \sigma \rangle_C \right. \right. \\ & \left. \left. + 4H_{12} \langle \sigma | z | h \rangle_{CH} \right] \right\} \end{aligned} \quad [4.95]$$

Demostración:

A partir de la ecuación secular [4.79]

$$(H_{11} - \omega)(H_{22} - \omega) - H_{12}^2 = 0 \quad [4.96]$$

se arma la ecuación cuadrática en ω :

$$\omega^2 - (H_{11} + H_{22})\omega + (H_{11}H_{22} - H_{12}^2) = 0 \quad [4.97]$$

$$\omega = \frac{(H_{11} + H_{22}) - [(H_{11} + H_{22} - H_{12}^2)^{1/2}]}{2} \quad [4.98]$$

Se calcula ahora $\frac{\partial \omega}{\partial E_z}$ teniendo en cuenta las expresiones de H_{ij} en función de E_z de las ecuaciones [4.81-84] y en particular las expresiones simplificadas de estos elementos. Las cuentas son largas, pero sencillas de realizar.

Combinando las ecuaciones [4.74], [4.81 - 4.84] y [4.94] llegamos a una larga ecuación para $\frac{\Delta \rho^H}{\partial E_z}$:

$$\frac{\Delta \rho^H}{\Delta E_z} = \frac{4\lambda(1 + 5\lambda)}{(1 + \lambda^2 + 25\lambda)^2} \left[\frac{e \langle \sigma | z | h \rangle_{CH}}{H_{22} - \omega} - \frac{H_{12}}{(H_{22} - \omega)^2} \left(\frac{eR}{2} + \frac{\partial \omega}{\partial E_z} \right) \right] \quad [4.99]$$

El cambio $\Delta \sigma^{L'}$ en la parte local de la contribución de Lamb es:

$$\Delta \sigma^{L'} = \frac{(e^2 c' / 3mc^2 a_0) \Delta \rho^H}{b} \quad [4.100]$$

c' : exponente para el átomo de hidrógeno $c' = 1.2$

$$A = \frac{\Delta \sigma}{\Delta E_z} \sim \frac{\Delta \sigma^{L'}}{\Delta E_z} = b \frac{\Delta \rho^H}{\Delta E_z} \quad [4.101]$$

Haciendo las cuentas se llega a $A = - 2.59 \times 10^{-12} (\text{statV/cm})^{-1}$

Hay que destacar que el valor de A es muy sensible a los valores de H_{ij} empleados. Como estos han sido estimados en forma aproximada, puede haber alguna casualidad en el buen valor de A obtenido. Para ver que el valor de A que se obtuvo es bueno se lo puede comparar con la determinación experimental de la referencia /50/.

4.4 EFECTOS ELECTROSTATICOS Y MAGNETICOS DEL GRUPO CARBONILO SOBRE LA CONSTANTE DE APANTALLAMIENTO PROTONICA

Se describe aquí la aplicación de las ecuaciones de Buckingham, Musher y el efecto de anisotropía magnética con la ecuación de Mc. Connell /6/.

Se mide el corrimiento químico de un determinado protón de una molécula disuelta en

a) acetona b) ciclohexano

Se define:

$$\Delta(\text{CO}) = \delta_b - \delta_a \quad [4.102]$$

Se adjudica esta diferencia a los efectos de campo eléctrico y de anisotropía magnética del grupo carbonilo.

Observaciones

1) Los resultados son extrapolados a dilución infinita para asegurarse que sólo hay interacción soluto-solvente.

2) Se asume un puente hidrógeno entre una molécula de soluto y una

de solvente. El resto de las moléculas de solvente se suponen que están isotrópicamente distribuidas alrededor de la molécula de soluto. Algunas de las moléculas de soluto empleadas son:

CHCl_3 , CHCl=CCl_2 , Ph-C=CH etc.

3) Para calcular los momentos dipolares se supone que el oxígeno carbonílico tiene una hibridización sp^2 y que el puente hidrógeno está en la dirección de un par no ligante.

Se requieren los valores del radio vector R desde el protón al origen del dipolo eléctrico puntual para poder evaluar el campo eléctrico y la anisotropía magnética y poder emplear así la fórmula de Musher-Buckingham ó McConnell respectivamente. Para esto se minimiza la energía del sistema con puente hidrógeno en función de la distancia $\text{O}\cdots\text{H}$ mediante un cálculo CNDO/2.

Los resultados concretos se encuentran en la Tabla 4.1. Puede apreciarse que los compuestos alifáticos tienen un comportamiento distinto a los compuestos aromáticos y acetilénicos. No se obtiene una relación lineal entre los resultados calculados de campo eléctrico y/ó anisotropía magnética y el $\Delta(\text{CO})$ observado. En la Ref /51/ esto se atribuye principalmente al hecho de que no puede precisarse el valor del dipolo eléctrico y su origen y, por otro lado, se carece todavía de susceptibilidades magnéticas adecuadas de los diversos grupos sustituyentes para evaluar correctamente los efectos de anisotropía magnética.

4.5 EVALUACION ANALITICA DEL CAMPO ELECTRICO INTRAMOLECULAR

La ecuación fundamental para calcular el campo eléctrico analíticamente

según las leyes de la mecánica cuántica es la siguiente /52/:

$$E_{\alpha}(\bar{A}) = - \underbrace{\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq \alpha}}^{\cdot} Z_k (r_{k\alpha} - A_{\alpha}) / |\bar{r}_k - \bar{A}|^3}_{\text{termino nuclear}} + 2 \underbrace{\sum \langle \phi_i | (r_{\alpha} - A_{\alpha}) / |\bar{r} - \bar{A}|^3 | \phi_i \rangle}_{\text{termino electronico}}$$

[4.103]

Se consideran OM ocupados, de ahí el coeficiente dos del término electrónico: degeneración de spin.

El primer término es simplemente un problema geométrico y será discutido posteriormente.

Para calcular el campo eléctrico producido por toda la molécula en algún punto del espacio se emplean los OM provistos por el método INDO. Si se desea conocer el campo eléctrico debido a un fragmento molecular se utiliza los OM localizados provistos por la técnica de localización de Engelmann /39/.

4.6 OPERADOR DE CAMPO ELECTRICO EN SEGUNDA CUANTIFICACION

Ecuación general de un operador monoeléctrico en segunda cuantificación:

$$A = \sum_{rs} \langle r|A|s\rangle r^{\dagger}s \quad [4.104]$$

$$\langle A \rangle = \sum_{rs} \langle r|A|s\rangle \langle 0|r^{\dagger}s|0\rangle = \sum_{rs} \langle r|A|s\rangle \delta_{rs} = \sum_r \langle r|A|r\rangle \quad [4.105]$$

Ahora debemos tener en cuenta que estos son spin-orbitales:

$$|r\rangle = |r\rangle_{\text{esp}} \{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$$

Teniendo en cuenta esto y la ecuación [4.105] se obtiene:

$$\langle A \rangle = 2 \sum_i^{\text{oc}=N/2} \langle i|A|i\rangle \quad [4.106]$$

donde i se refiere a la parte espacial del OM.

Así es como se llega al término electrónico de la ecuación [4.103].

Se aplica ahora la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA):

$$|i\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} |\mu\rangle \quad [4.107]$$

Reemplazando en $\langle i|A|i\rangle$ se obtiene:

$$\langle i|A|i\rangle = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \mu|A|\nu\rangle \quad [4.108]$$

Reemplazando en la ecuación [4.106] se obtiene:

$$\langle A \rangle = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu|A|\nu\rangle \quad [4.109]$$

En caso de operar con fragmentos moleculares y no con toda la molécula completa, la matriz densidad empleada es la que se obtiene a través del método de localización de Engelmann

Por lo que se puede ver deben evaluarse integrales atómicas del operador A que en nuestro caso es el operador de campo eléctrico.

Las integrales son de cuatro tipos:

- a) Monocéntricas
- b) Bicéntricas simétricas
- c) Bicéntricas asimétricas
- d) Tricéntricas

Las integrales tricéntricas son más difíciles de evaluar que las tres primeras: previamente los STO deben desarrollarse en gaussianas y luego se calculan las integrales /53,54/. Las integrales tricéntricas en el nivel INDO no mejoran apreciablemente los resultados obtenidos en el cálculo del apantallamiento magnético /55/ y por el otro lado se obtienen excelentes resultados para el término diamagnético del tensor de apantallamiento magnético /43/. Teniendo en cuenta esto y que además se está considerando una propiedad de primer orden, las integrales tricéntricas y bicéntricas asimétricas no han sido consideradas en esta tesis.

4.7 INTEGRALES BICENTRICAS SIMETRICAS Y MONOCENTRICAS

Se emplea el método de Pitzer y colaboradores /56/ para poder evaluar este tipo de integrales.

Para poder sumar las integrales de la sumatoria indicada en la ecuación [4.109] se debe referir primeramente todas las integrales a un mismo sistema de coordenadas. Esto implica una serie de rotaciones que se considerarán más adelante.

Las integrales a evaluar son (empleando la nomenclatura del trabajo de Pitzer /56/):

$$\int dV f(\bar{r}_A) r_B^{-n-1} P_n^m(\cos\theta_B) \begin{cases} \cos m\theta \\ \sin m\theta \end{cases} \quad [4.110]$$

donde:

$f(\bar{r}_A)$ se refiere al producto de la parte radial de dos OA centrados en A.

$P_n^m(\cos\theta_B)$: son las funciones asociadas de Legendre. Los OA se emplean aquí en su expresión en coordenadas polares. En resumen, los OA están centrados en el átomo A y el operador en el átomo B.

Se resume aquí las funciones de Legendre empleadas:

Polinomios de Legendre:

$$P_l(w) = (2^l l!)^{-1} \frac{d^l}{dw^l} (w^2 - 1)^l \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad [4.111]$$

Funciones asociadas de Legendre:

$$P_l^{|m|}(w) = (2^l l!)^{-1} (1 - w^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dw^{l+|m|}} (w^2 - 1)^l \quad [4.112]$$

Funciones de Legendre normalizadas:

$$P_l^m(\cos\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad [4.113]$$

Funciones armonicas esfericas:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_l^m(\theta) e^{im\phi} \quad [4.114]$$

En las ecuaciones que siguen siempre se hará referencia a las funciones asociadas de Legendre.

Se tabulan a continuación las primeras Funciones Asociadas de Legendre:

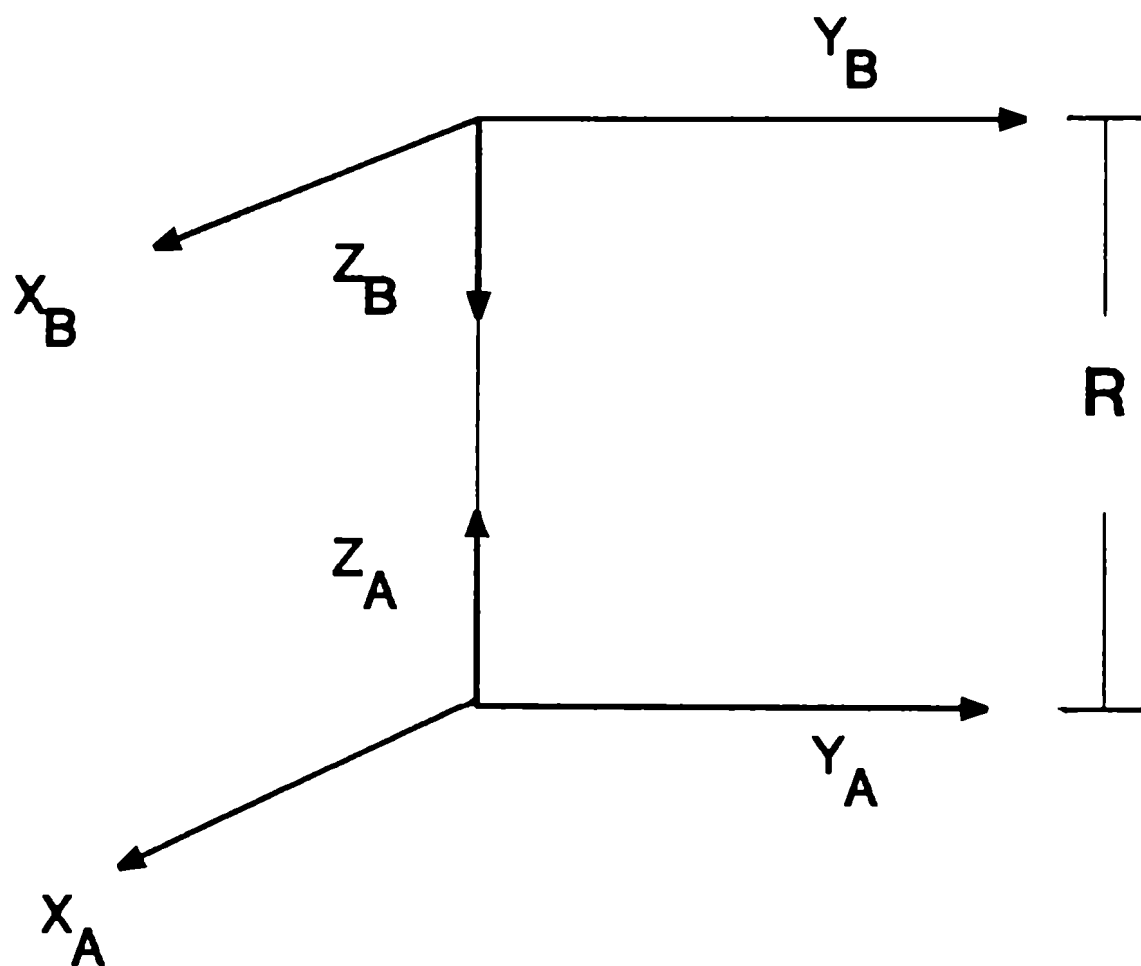
$$P_0^0 = 1 \quad [4.115a]$$

$$P_1^0(w) = w ; \quad P_1^1(w) = (1 - w^2)^{1/2} \quad [4.115b]$$

$$P_2^0(w) = 1/2 (3w^2 - 1); \quad P_2^1(w) = 3w(1-w^2)^{1/2}; \quad P_2^2(w) = 3(1 - w^2) \quad [4.115c]$$

Las integrales moleculares se resuelven en un sistema bicéntrico, pero con una convención particular de ejes (Fig. 4.1).

Figura 4.1:
Ejes de coordenadas diatomicas



Del gráfico se desprende que:

$$x_B = x_A$$

$$y_B = y_A$$

$$z_B = R - z_A$$

Sólo

$$E_z = z_B / r_B^3$$

contiene z_B ; por eso sólo este caso ofrece cierta dificultad que se discute más adelante.

4.8 INTEGRALES MOLECULARES

Se calculan aquí los tres tipos de integrales:

$$\langle \phi | E_\alpha | \phi \rangle \quad [4.116]$$

para $\alpha = z, x, y$.

E_z :

$$z_B = r_B \cos \theta_B$$

$$E_z = r_B \cos \theta_B / r_B^3 = \cos \theta_B / r_B^2 = P_1^0(\cos \theta_B) / r_B^2 \quad [4.117]$$

Con la definición de este operador se llega a la siguiente integral:

$$\int dV (k_1, n_1, l_1, m)_A \begin{Bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{Bmatrix} \frac{P_1^0(\cos \theta_B)}{r_B^2} (k_2, n_2, l_2, m)_A \begin{Bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{Bmatrix} =$$

$$= \left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 - \delta_{m,0} \end{matrix} \right\} N R^{n-1} \sum_l F(l_1, l_2, m, 0, m) G(l, 0, n, l, \rho) \quad [4.118]$$

donde:

$$1) n_l = \{0, 1\}; \quad m = \{0, 1\}; \quad l_1 = \{0, 1\} \quad [4.119a]$$

$$2) |l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad [4.119b]$$

3) $(k, n, l, m)_A$ es un orbital atómico tipo Slater:

$$(2k)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r_A^{n-1} \exp(-kr_A) P_l^m(\cos \theta) \pi^{-1/2} (1 + \delta_{m,0}) \begin{cases} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{cases}$$

$$k \text{ es el exponente de Slater} \quad [4.119c]$$

En el caso que $m=0$ se usa siempre $\cos m\phi$ y no $\sin m\phi$.

$$4) F(l_1, l_2, m_1, m, m_2) = \int_{-1}^{+1} dx P_{l_1}^{m_1}(x) P_l^m(x) P_{l_2}^{m_2}(x) \quad [4.119d]$$

donde: $P_{l_1}^{m_1}(x)$, $P_{l_2}^{m_2}(x)$ y $P_l^m(x)$ son las funciones asociadas de Legendre normalizadas y sin normalizar respectivamente.

$$5) G(n, m, j, l, \rho) = \binom{l+n}{n-m} \frac{(j+1)!}{\rho^{l+j+1}} \left(1 - e^{-\rho} \sum_{i=0}^{j+l} \frac{\rho^i}{i!} \right) + \\ + (-1)^{n-m} \binom{l-m}{n-m} E_{l+1-j}(\rho) \quad [4.119e]$$

donde:

$$\rho = (k_1 + k_2)R$$

$$6) E_{-n}(x) = \frac{n!}{x^{n+1}} e^{-x} \sum_{i=0}^n \frac{x^i}{i!} \quad [4.119f]$$

$$N = (2k_1)^{n_1+1/2} [(2n_1)!]^{-1/2} (2k_2)^{n_2+1/2} [(2n_2)!]^{-1/2} \quad [4.119g]$$

Es el producto de los coeficientes de los STO.

Estas integrales atómicas están calculadas en el sistema de referencia bicéntrico, pero para poder evaluar $\langle E_\alpha \rangle$ hay que referirlas todas al mismo sistema de referencia molecular:

$\langle \mu | E_\alpha | \nu \rangle_{\text{sist. ref. molecular}}$ debe ser expresado en función de:

$\langle \mu | E_\beta | \nu \rangle_{\text{sist ref. bicentrico}}$

Para esto es conveniente suponer todos los sistemas de referencia atómicos como paralelos /57/ y efectuar una rotación del operador en forma totalmente análoga a lo hecho en el trabajo de Barfield y Grant para el tensor de apantallamiento magnético /43/.

4.9 INTEGRALES MONOCENTRICAS

Pueden calcularse según las fórmulas del trabajo de Pitzer et al. /56/ ó más sencillamente en forma directa.

4.10 METODO NUMERICO PARA LA EVALUACION DEL CAMPO ELECTRICO INTRAMOLECULAR

En esencia el método consiste simplemente en la aplicación de la Ley de Coulomb mediante la integración numérica de la densidad electrónica:

$$\bar{E} = \langle \psi | \frac{\bar{r} - \bar{r}_0}{|\bar{r} - \bar{r}_0|^3} | \psi \rangle \quad [4.120]$$

$$\bar{E} = \int dV \rho(\bar{r}) \frac{\bar{r} - \bar{r}_0}{|\bar{r} - \bar{r}_0|^3} \quad [4.121]$$

donde:

\bar{r} : es la posición de un punto del volumen de integración elegido.

\bar{r}_0 : es el punto donde se calcula el campo eléctrico.

Aquí aparece la diferencia $\bar{r} - \bar{r}_0$ en vez de $\bar{r}_0 - \bar{r}$ pues se considera explícitamente la carga negativa del electrón.

En todo momento se trabaja en unidades atómicas.

El volumen de integración contiene en el caso de interés al sustituyente considerado y el punto r_0 estará ubicado sobre el núcleo en el cual se desea conocer el valor del campo eléctrico.

Al trabajar sobre un volumen molecular definido puede considerarse que se trata de un tipo de "localización" molecular.

En el caso de querer considerar un volumen infinito puede

recurrirse a la integración en coordenadas esféricas con origen de coordenadas en el núcleo de interés: $\bar{r}_0 = 0$ y:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \text{ (parte angular operador electr)} \int_0^{\infty} dr r^2 r/r^3 \rho(r) \quad [4.122]$$

para las distintas componentes cartesianas del campo. La ventaja de esta situación es que se simplifica el denominador y el integrando es suave lo cual es entonces muy sencillo para una integración numérica. Pero aquí por lo general esta no es la situación de interés, sino aquella en la cual el entorno de integración está situado alrededor del sustituyente molecular que produce el campo eléctrico. Por lo tanto, no se puede hacer en general $r_0 = 0$.

En esta tesis la integración numérica se ha realizado de dos formas diferentes:

- a) aplicando directamente el método de Gauss empleando las tablas que se encuentran en la literatura /58/.
- b) utilizando una subrutina de integración numérica standard, tal como la DMLIN empleada aquí, de la biblioteca computacional IMSL. Ambos métodos dan resultados similares, pero la subrutina DMLIN hace que el cálculo sea mucho más rápido, por lo cual es la que más se usó en esta tesis. El método empleado en la subrutina DMLIN puede consultarse en la literatura /59/.

Describiremos a continuación el método de Gauss, para el cual

se diseñó un programa computacional como parte de este trabajo de tesis. Esencialmente el método está basado en la siguiente ecuación:

$$\int_{-1}^{+1} dx f(x) = \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) \quad [4.123]$$

Para calcular una integral en particular con límites distintos a $[-1,1]$ debemos recurrir a una transformación lineal del intervalo de integración. En concreto debe hacerse la siguiente transformación:

$$\int_{x_1}^{x_2} dx f(x) = \int_{-1}^{+1} dt g(t) \quad [4.124]$$

donde:

$$x \in [x_1, x_2] \quad y \quad t \in [-1, +1]$$

La variable "t" se obtiene con la siguiente transformación lineal:

$$t = ax + b [4.125]$$

En concreto debemos resolver el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$-1 = ax_1 + b [4.126a]$$

$$+1 = ax_2 + b [4.126b]$$

Esto dá como resultado para "a" y "b":

$$a = \frac{2}{x_2 - x_1} \quad [4.127a]$$

$$b = - \frac{x_2 + x_1}{x_2 - x_1} \quad [4.127b]$$

Con:

$$x = \frac{t - b}{a} \quad [4.128]$$

$$dx = dt/a \quad [4.129]$$

Efectuando estas sustituciones en la integral obtenemos:

$$\int_{x_1}^{x_2} dx f(x) = \frac{1}{a} \int_{-1}^{+1} dt f\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad [4.130]$$

En resumen la fórmula final es:

$$\int_{x_1}^{x_2} dx f(x) = 1/a \sum_{i=1}^n w_i f\left(\frac{t_i - b}{a}\right) \quad [4.131]$$

Donde "a" y "b" se calculan como se indica más arriba. Para mayor claridad y para adquirir una noción de la precisión del método se describe a continuación un ejemplo unidimensional.

4.11 EJEMPLO:

Se desea calcular la siguiente integral:

$$\int_1^2 \frac{dx}{x} \quad [4.132]$$

En este caso la integral se puede calcular en forma exacta y se obtiene:

$$\ln 2$$

Aplicando las ecuaciones [4.127] para calcular "a" y "b" se obtiene:

$$a = 2 \quad b = -3$$

En tablas /58/ se tiene tomando un conjunto de $n = 8$ puntos (w_i es el factor de peso, el cual es el mismo para x_i y para $-x_i$):

\bar{x}_i	w_i
0.18343	0.36268
0.52553	0.31370
0.79666	0.22238
0.96028	0.10122

Aplicando la ecuación [4.131] para calcular la integral se obtiene:

$$\int_1^2 \frac{dx}{x} =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left\{ [(0.18343 + 3)^{-1} + (-0.18343 + 3)^{-1}] \cdot 0.36268 + \right.$$

$$\left. + [(0.52553 + 3)^{-1} + (-0.52553 + 3)^{-1}] \cdot 0.31370 + \right.$$

$$[(0.79666 + 3)^{-1} + (-0.79666 + 3)^{-1}] \quad 0.22238 +$$

$$[(0.96028 + 3)^{-1} + (-0.96028 + 3)^{-1}] \quad 0.10122 \} = 0.69313$$

[4.133]

Por otro lado la integral calculada en forma directa da como ya se dijo $\ln 2 \cong 0.69315$. ¡Esto es 0.003 % de error!

4.12 INTEGRALES MULTIDIMENSIONALES:

Se aplica la integración iterada en cada una de las variables que componen la integral. Veamos como ejemplo una integral tridimensional:

$$\int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} f(x,y,z) =$$

$$(a_x a_y a_z)^{-1} \sum_{i,j,k=1}^n w_i w_j w_k f\left(\frac{t_i + b_x}{a_x}, \frac{t_j + b_y}{a_y}, \frac{t_k + b_z}{a_z} \right) \quad [4.134]$$

donde la nomenclatura es totalmente análoga al caso unidimensional. Esta ecuación es la que se emplea para integrar la densidad electrónica para obtener el campo eléctrico.

4.13 DENSIDAD ELECTRONICA

La densidad electrónica puede obtenerse como el término diagonal de la matriz densidad de Dirac /25/:

$$\rho(\bar{r}) = \gamma(\bar{r}, \bar{r}) \quad [4.135]$$

$$\gamma(\bar{r}, \bar{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \phi_i^*(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}) \quad [4.136]$$

Donde N es la cantidad de electrones. Dos electrones en cada OM. Esta ecuación es para una capa cerrada y OM ortonormales, ó sea una densidad electrónica "normalizada al número de electrones":

$$\int dV \rho(\bar{r}) = N \quad [4.137]$$

Se obtiene ahora la ecuación final en función de OA aplicando el principio de la Combinación Lineal de OA para OM:

$$\phi_i(\bar{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad [4.138]$$

Reemplazando en la ecuación [4.135]:

$$\rho(\bar{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu=1}^{NOA} \sum_{\nu=1}^{NOA} \chi_{\mu}(\bar{r}) \chi_{\nu}(\bar{r}) c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad [4.139]$$

$$\rho(\bar{r}) = \sum_{\mu=1}^{NOA} \sum_{\nu=1}^{NOA} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\bar{r}) \chi_{\nu}(\bar{r}) \quad [4.140]$$

Para compatibilizar los cálculos con la función de onda INDO se hacen además las siguientes aproximaciones:

1) Base de valencia:

La función de onda INDO empleada sólo considera una base de valencia. Se estima la matriz densidad de las capas internas de la siguiente forma:

$$P_{\mu\nu} = \begin{cases} P_{\mu\nu} \text{ INDO para OA de la capa de valencia} \\ 2 & \text{para OA (1s,1s) para átomos distintos a hidrógeno} \\ 0 & \text{cualquier otro caso: no se considera solapamiento} \\ & \text{capas internas} \end{cases}$$

2) Sólo se consideran átomos de la primera y segunda capa: ^{19}F es el último átomo considerado.

3) Differential Zero Overlapp:

$\phi_{\rho}^*(1) \phi_{\sigma}(1) d\tau$ sólo se retiene para OA centrados sobre el mismo átomo.

Con estas aproximaciones la expresión final de la densidad electrónica es:

$$\rho(\bar{r}) = \rho(\bar{r})_{\text{val}} + \rho(\bar{r})_{\text{int}} \quad [4.141]$$

donde:

$$\rho(\bar{r})_{\text{val}} = \sum_{\mu=1}^{NOA} \sum_{\nu=1}^{NOA} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\bar{r}) \chi_{\nu}(\bar{r}) \quad [4.142]$$

$$\rho(\bar{r})_{\text{int}} = \sum_{i=1}^{\text{NAT}} 2.0 \chi_{1s}^2(\bar{r}) \quad [4.143]$$

donde NAT se refiere a los átomos distintos a los protones.

Como para todos los cálculos de función de onda INDO aquí también se emplean Orbitales Atómicos del tipo Slater (STO):

$$\phi_{1s}(\bar{r}) = (1/4\pi)^{1/2} 2 \zeta^{3/2} e^{-\zeta r} \quad [4.144a]$$

$$\phi_{2s}(\bar{r}) = (1/4\pi)^{1/2} r (4\zeta/3)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad [4.144b]$$

$$\phi_{2p_x}(\bar{r}) = \frac{(3/4\pi)^{1/2} (x/r) (4\zeta^5/3)^{1/2} r e^{-\zeta r}}{\text{parte angular}} \quad [4.144c]$$

$$\phi_{2p_y}(\bar{r}) = \frac{(3/4\pi)^{1/2} (y/r) (4\zeta^5/3)^{1/2} r e^{-\zeta r}}{\text{parte angular}} \quad [4.144d]$$

$$\phi_{2p_z}(\bar{r}) = \frac{(3/4\pi)^{1/2} (z/r) (4\zeta^5/3)^{1/2} r e^{-\zeta r}}{\text{parte angular}} \quad [4.144e]$$

TABLA 4.1: $\Delta(\text{CO})$ y efectos de campo eléctrico y anisotropía magnética para diversos grupos funcionales

Molécula	$\Delta(\text{CO})$	I ⁽¹⁾	II ⁽²⁾	an.magn. ⁽³⁾
CHCl_3	-0.93	-4.35	-2.49	-0.46
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	-0.69	-4.08	-2.29	-0.44
CH_2Cl_2	-0.51	-3.91	-2.20	-0.42
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (trans)	-0.48	-3.83	-2.15	-0.41
CH_3Cl	-0.20	-3.15	-1.84	-0.35
CH_3CCl_3	-0.17	-3.09	-1.77	-0.34
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-0.07	-2.76	-1.55	-0.32
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	-0.06	-2.71	-1.53	-0.31
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	-0.04	-2.66	-1.51	-0.30
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0.0	-2.10	-1.20	-0.22
Ph-C=CH	-0.82	-3.21	-1.81	-0.36
Et-S-C=CH	-0.80	-3.15	-1.77	-0.35
p-Cl-Ph-Cl	-0.28	-2.92	-1.63	-0.33
Furano (α -H)	-0.26	-2.86	-1.61	-0.32
(β -H)	-0.18	-2.76	-1.55	-0.31
Tiofeno (β -H)	-0.15	-2.71	-1.53	-0.29
Benceno	-0.08	-2.48	-1.41	-0.27

(1) Y (2): calculado con la ecuación de Musher para la contribución de uno y dos pares ligantes respectivamente /50/.

(3): calculado con la ecuación de McConnell /6/.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 INTRODUCCION

El cálculo de las constantes de apantallamiento ó de su evidencia experimental, el corrimiento químico, es una tarea muy difícil para la Química Cuántica. Casi todos los algoritmos programados se basan en el tratamiento perturbativo de Ramsey /3/. Esto vale tanto para los cálculos semiempíricos /60-76/ como para los ab-initio /77-99/.

Entre los métodos ab-initio más avanzados que se emplean en el cálculo del tensor de apantallamiento puede citarse el IGLO de Kutzelnigg et al. /100-104/, el LORG de Hansen y Bouman /105-112/ y el SYSMO de Lazzeretti y Zanasi /113/. Estos métodos fueron aplicados exitosamente incluso a moléculas de tamaño mediano, lo cual hasta hace poco era una tarea computacional muy compleja. Los dos primeros métodos emplean Orbitales Moleculares Localizados, mientras que el SYSMO calcula las componentes del tensor de apantallamiento como contribución de todos los orbitales moleculares que describen la función de onda

El apantallamiento magnético, y en consecuencia el corrimiento químico, son esencialmente fenómenos locales (prescindimos en este momento del controvertido efecto de corriente de anillo). Es decir, que si los rasgos generales (como por ejemplo aromaticidad)

de dos moléculas son similares, el corrimiento químico de un determinado núcleo estará definido por su entorno químico próximo. En el carácter local del corrimiento químico, están basadas las extensas tablas semiempíricas de δ que se encuentran en la literatura, al igual que las reglas semiempíricas a las que se suele recurrir como las de Schoolery. De esta forma es posible reproducir corrimientos químicos experimentales empleando funciones de onda semiempíricas y fragmentos moleculares /114, 115/

Como se muestra en esta tesis, el método INDO-IPPP-GIAO-CHF (UCHF) es particularmente apropiado cuando los efectos que describen las tendencias experimentales son los espaciales como los de anisotropía magnética, campo eléctrico y efectos de Van der Waals. La naturaleza de esos efectos ya fue explicada en capítulos previos. Se describe a continuación, brevemente, la relación existente entre los efectos espaciales y los fragmentos moleculares a considerar.

El efecto de anisotropía magnética depende casi exclusivamente del sustituyente y no del núcleo cuyo apantallamiento magnético se está estudiando. Por eso el fragmento molecular para este caso es aquel que incluye todos los OM del sustituyente.

El efecto de campo eléctrico altera fundamentalmente la distribución electrónica local del núcleo bajo estudio. En otras palabras, se altera la distribución electrónica de los enlaces C-H ó C-F, donde H y F son el protón ó núcleo de ^{19}F cuyo apantallamiento magnético se está estudiando. Por consiguiente

para obtener el $\Delta\sigma$ (diferencia de apantallamiento para un determinado núcleo para dos situaciones diferentes de campo eléctrico) bastará considerar el fragmento molecular formado por la unión C-H ó C-F. Pero como puede comprobarse con la correlación del momento dipolar de la unión C-H ó C-F con σ_{loc} , en este fragmento sólo se reflejan los cambios del término lineal en el campo eléctrico /7/. En el caso del protón, éste es el único término importante como se describe en la literatura /7/ y como se comprueba más adelante en el estudio del apantallamiento magnético del ^1H peri en 1-naftaldehído encarado en esta tesis. En el caso del ^{19}F la situación es más compleja. Los términos cuadráticos en el campo eléctrico y/ó los términos de Van der Waals $\langle E^2 \rangle$ son tanto ó más importantes que el término lineal /116/; por consiguiente es conveniente incluir no sólo la unión C-F, sino también todo el fragmento C-Y, donde Y es el sustituyente distintivo de la molécula ó el sustituyente con una conformación distintiva en una serie de moléculas ó conformaciones de sustituyente en estudio. Este es el criterio que se adopta en el cálculo del apantallamiento magnético del ^{19}F en los F-naftalenos sustituidos.

Un criterio para determinar si la contribución lineal (de primer orden) en el campo eléctrico es la predominante para fijar el $\Delta\sigma$, es estudiar su correlación lineal con el momento dipolar de la unión C-Y, donde Y es el núcleo bajo estudio.

5.2 EFECTOS POR CERCANIA ESPACIAL SOBRE EL APANTALLAMIENTO PROTONICO

El método UCHF-INDO-GIAO reproduce las tendencias experimentales del efecto "orto" sobre el apantallamiento protónico al cambiar de conformación el grupo metoxilo en 2-X-anisoles /114/. También se comprueba que la calidad del cálculo es aproximadamente la misma para los esquemas perturbativos CHF y UCHF cuando se estudian protones /115/. Como este último tiene requisitos computacionales mucho más accesibles que el CHF, se emplea aquí el método UCHF para estudiar el corrimiento químico protónico en 2-X-propenos, 1-X-propenos, ácido cis y trans 2-butenoico y en 1-naftaldehído, que son moléculas de tamaño considerable. El objetivo de este estudio es analizar en qué medida el apantallamiento magnético protónico está determinado por efectos de cercanía espacial en estas sustancias.

Para los propenos y los ácidos butenoicos se emplea una geometría standard Pople-Gordon /117/ y para el naftaldehído una estructura de anillo experimental /118/ y geometría standard para el sustituyente. El cálculo SCF se realizó con una función de onda INDO /119/, y en el tratamiento perturbativo se emplearon orbitales atómicos GIAO /120/ para lograr la invarianza de medida. Los fragmentos moleculares considerados para el cálculo están indicados en la Figuras 5.1, 5.2 y 5.3.

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados obtenidos para los

protones vinílicos en 2-X-propenos para $X = \text{CHO}$, COOH y COOCH_3 y para ambas conformaciones del grupo carbonilo: s-cis y s-trans. Se sabe experimentalmente que la conformación preferencial para $X = \text{CHO}$ es s-trans y para $X = \text{COOH}$ es s-cis /121-123/.

Los resultados de la Tabla 5.1 muestran que las tendencias experimentales están bien descritas. En el éster, los resultados teóricos sugieren una conformación s-cis, pero no se encuentran datos experimentales en la literatura que lo corroboren. Esto indica que en este caso el apantallamiento magnético relativo de ambos protones vinílicos está en su mayoría determinado por factores espaciales.

Es interesante observar que en la conformación s-trans del carbonilo $\Delta\sigma_{\text{an}} \gg \Delta\sigma_{\text{loc}}$. Esto indica que en esa conformación el efecto diferencial predominante es el de anisotropía magnética.

Cuando se intentó repetir estos cálculos para los 1-X-propenos análogos a los anteriores, se encontró que las tendencias experimentales no podían reproducirse correctamente. Se atribuye esto al hecho que en 1-X-propenos los protones vinílicos son geminales al grupo metilo ó al grupo sustituyente X. Esto puede dar lugar a fuertes efectos inductivos y/ó mesoméricos según el sustituyente, y dado que los efectos espaciales no son los fundamentales, nuestro método no sería aplicable. De hecho en la literatura se encuentran dos casos similares; Clayden y Williams /124/ notaron que los efectos de anisotropía magnética y de campo eléctrico del grupo carbonilo no pueden reproducir las tendencias experimentales de protones situados en posición α de estos grupos

sustituyentes en ciclo sarcosilos. Por otro lado, Schneider et al. /125/ determinaron que el efecto de anisotropía magnética y campo eléctrico del grupo carbonilo describen adecuadamente las tendencias experimentales del espectro de RMN ^1H en s- α -androstanos, excepto para aquellos protones que se encuentran en una posición geminal respecto de ese grupo.

Shoppee y Brownlee /126/ determinaron experimentalmente que los protones β -metil están desapantallados en el ácido E-metilcinámico respecto de los mismos protones en el isómero Z en 0.46 ppm (Fig. 5.2). Esta gran diferencia en apantallamiento puede asumirse que es debida a la diferente posición relativa entre los protones metílicos y el grupo carboxilo. Si este es el caso, entonces los 1-X-propenos cis y trans con X = COOH deberían ser un buen compuesto modelo para verificar las tendencias observadas por Shoppee y Brownlee. En la Tabla 5.2 se estudian los efectos espaciales de anisotropía magnética y campo eléctrico del grupo carboxilo. Suponemos que la conformación preferencial es la s-cis como se informa en la bibliografía /121/.

Como puede verse en la Tabla 5.2 los resultados obtenidos que describen la suma de los efectos de campo eléctrico y anisotropía magnética sobre los protones del grupo metilo, de 0.30 ppm (s-cis) y 0.40 ppm (s-trans), muestran buena concordancia con el valor experimental de 0.33 ppm en el ácido 2-butenoico y el de 0.46 ppm en el ácido metilcinámico.

En la conformación s-cis el efecto más importante parece ser el de campo eléctrico, en cambio en la conformación s-trans ambos

efectos son importantes.

Otro caso interesante lo constituye el comportamiento del apantallamiento magnético del protón H(8) en el 1-naftaldehído y en el 2-hidroxi-1-naftaldehído. Según el dato experimental /127/ el protón H(8) está 1.030 ppm desapantallado en el 1-naftaldehído respecto del mismo protón en el 2-hidroxi-1-naftaldehído.

Como se explica en la Ref. /127/ la conformación preferencial del carbonilo en el 1-naftaldehído es la cis respecto del H(8), en cambio en el 2-hidroxi-1-naftaldehído la conformación preferencial es trans debido al puente hidrógeno entre el oxígeno carbonílico y el hidrógeno del oxhidrilo (Fig. 5.3). En una primera aproximación puede suponerse que esta diferencia de apantallamiento se debe primordialmente al cambio de conformación del grupo carbonilo. Por lo tanto, los "compuestos modelo" a emplear en este caso son el 1-naftaldehído con el carbonilo en una conformación cis respecto del H(8), y por otro lado el 1-naftaldehído con el carbonilo en conformación trans respecto del H(8).

Es de destacar que es muy razonable suponer que los efectos espaciales sean los predominantes, pues el protón en estudio y el sustituyente se encuentran en anillos aromáticos diferentes. Los efectos inductivos están amortiguados porque hay una distancia de cuatro enlaces entre el protón y el sustituyente. Respecto de los efectos mesoméricos también puede esperarse que estén amortiguados por encontrarse el protón y el sustituyente en anillos diferentes. Además, la variación del efecto inductivo y de resonancia no debe alterarse mucho al cambiar el grupo carbonilo de conformación

(rotación en 180° sobre la unión C-C); por lo tanto, como lo que aquí interesa es la diferencia de apantallamiento y no el apantallamiento absoluto, es muy probable incluso que en $\Delta\sigma$ se cancelen los dos efectos mencionados transmitidos a través de las uniones.

Para la geometría molecular utilizada, es decir, geometría de anillo experimental y sustituyente con geometría standard, el oxígeno carbonílico se acerca mucho al H(8) ($d = 1,63 \text{ \AA}$) en una conformación totalmente cis del carbonilo y el H(8). Rotando al grupo carbonilo sobre la unión C-C y repitiendo los cálculos para varios ángulos de rotación se encuentra que para un ángulo de 21° (conformación "c" de Tabla 5.3) se llega a un resultado que concuerda muy bien con el experimental. Es interesante comparar este ángulo de 21° con el ángulo obtenido por medio de la mecánica molecular para este mismo caso /128/. Dicho método predice un ángulo de $13 \pm 4^\circ$.

Nótese además en la Tabla 5.3 que la contribución fundamental al $\Delta\sigma$ está dado por $\Delta\sigma_{loc}$. Asociando a $\Delta\sigma_{loc}$ con el efecto de campo eléctrico podría concluirse que la diferencia fundamental entre ambos conformeros está dado por la diferencia del efecto de campo eléctrico. Emsley y colaboradores concuerdan en esta conclusión en un trabajo anterior, pero evalúan el efecto de campo eléctrico con un método totalmente diferente /127/.

Otro punto interesante es la aditividad de ambas contribuciones: σ_{an} y σ_{loc} . Por un lado se suman ambas contribuciones $\sigma = \sigma_{an} +$

σ_{loc} y por otro lado se evalúa la contribución a la constante de apantallamiento del fragmento compuesto indicado en la Fig. 5.3 (columna 4, σ_{an+loc} en Tabla 5.3). Se comprueba que hay una marcada desviación de la aditividad para el ángulo de 0° , pero para ángulos de 21° ó más la aditividad sí es buena. Se concluye de aquí que la contribución del fragmento compuesto no está bien descrita por los fragmentos separados. Probablemente para esa conformación totalmente cis del carbonilo y el H(8) sean de importancia las interacciones de Van der Waals. Si bien no figura en la Tabla 5.3, se ha comprobado que la aditividad se cumple bien para todo ángulo mayor de 21° , en particular para el de 180° que corresponde a la conformación trans del carbonilo y el H(8). Se ha verificado también que la contribución a la constante de apantallamiento del H(8), del grupo oxhidrilo en el 2-hidroxi-1-naftaleno es despreciable, comprobando así que efectivamente la diferencia de apantallamiento entre el 1-naftaldehído y el 2-hidroxi-1-naftaldehído se debe a un cambio de conformación del grupo carbonilo.

Se comprueba empíricamente al hacer los cálculos que la contribución paramagnética del fragmento local, σ_{loc}^p , es despreciable en todos los casos. Por consiguiente, si σ_{loc} está definida por la contribución diamagnética, es indiferente para este fragmento efectuar los cálculos con el método UCHF (Uncoupled Hartree-Fock) ó CHF (Coupled Hartree-Fock), por cuanto ambos métodos sólo difieren en la contribución paramagnética y no en la diamagnética.

5.3 ANALISIS CLOPPA EN 1-NAFTALDEHIDO

Para obtener una visión más profunda del problema, se incluye un estudio CHF de los efectos espaciales sobre el protón peri en el 1-naftaldehído y se comparan los resultados con los obtenidos con el método UCHF (Tabla 5.4) y además se incluye un análisis CLOPPA de la contribución de los OM del fragmento compuesto en las dos conformaciones del grupo carbonilo (Tabla 5.5 y Fig. 5.4) /129/. Se detalla sólo el análisis CLOPPA de la contribución paramagnética y no de la diamagnética, porque en esta última la única contribución importante es la de la unión C-H(8) que coincide con la descrita como σ_{loc} . Se considera el fragmento compuesto y no los dos fragmentos del sustituyente y local por separado, para obtener un análisis indirecto del efecto de compresión estérica además de los efectos de campo eléctrico y de anisotropía magnética.

Como ya se había analizado anteriormente por contribución de fragmentos se comprueba que en el paramagnético no hay una contribución apreciable de la unión C-H(8). También llama la atención en la Tabla 5.5 que la unión C-H aldehídico no presenta una contribución apreciable, ni siquiera en la conformación de 180° (carbonilo en trans respecto del H(8)). Es importante observar que la contribución del carbonilo está constituida por contribuciones relativamente grandes (comparado con el $\Delta\sigma_{exp}$) pero de signo alternante y que no hay una contribución "cruzada" que

involucre la unión C-H(8). Este efecto sí se encuentra al analizar el apantallamiento magnético del ^{19}F en una situación análoga. El análisis CLOPPA permite apreciar la gran sensibilidad de los elementos de matriz más importantes a un cambio en la conformación del grupo aldehído y además se destaca la fundamental importancia de los pares no ligantes del oxígeno.

Se comprueba con los resultados de la Tabla 5.4 que efectivamente los cálculos CHF prácticamente coinciden con los UCHF. Sólo el ángulo de rotación del carbonilo fuera del plano para el cual los datos experimentales y calculados muestran mejor coincidencia, es algo distinto al obtenido con cálculo UCHF. Con CHF se obtiene un ángulo de 10° en lugar de 21° ; vale decir, el resultado de CHF es más cercano al obtenido por Mecánica Molecular ($\alpha = 13 \pm 4^\circ$) que el de UCHF. Cabe ahora preguntarse cuan cerca está cada uno del verdadero valor, el cual habría que medir por rayos X en el sólido, si bien este último puede ser distinto que el de la molécula en solución. En resumen todavía no tenemos la última palabra con respecto a este ángulo.

En la Fig. 5.5 (Tabla 5.6) puede observarse como varía σ_{loc} al variar el ángulo de rotación del grupo carbonilo. Podemos asociar esta variación a una variación en el efecto de campo eléctrico. Es interesante notar que la mayor variación se produce para una gran cercanía del oxígeno carbonílico y el H(8). Esto es de esperar para un efecto proporcional a $1/r^3$. En la Fig. 5.6 (Tabla 5.6) se

observa que existe una buena correlación entre σ_{loc} y el momento dipolar de la unión C-H(8). Esto indica que los efectos cuadráticos en el campo no son importantes en el caso de protones /7/. Es ésta otra característica general del efecto de campo eléctrico reproducida exitosamente por el método INDO-IPPP.

5.4 COMPARACION DE EFECTOS POR CERCANIA ESPACIAL DE LOS EFECTOS DE SUSTITUYENTE PERI Y ORTO

Las distancias respectivas entre un grupo sustituyente X y un protón peri H(8) en un 1-X-naftaleno, y la que media con un protón orto H(2) en un 1-X-benceno (benceno monosustituido) son muy similares. Sin embargo, los corrimientos químicos de los mencionados protones respecto del naftaleno ó benceno, respectivamente, pueden ser muy distintos. Designaremos por corrimiento químico de sustituyente (CQS) a la diferencia en el apantallamiento (ó corrimiento) del núcleo en estudio entre el compuesto no sustituido (sustituido) y el sustituido (no sustituido). Recordemos que las escalas de apantallamiento magnético y corrimiento químico tienen sentidos opuestos.

La orientación del enlace C-H(8) en 1-X-naftalenos y del enlace C-H(2) en 1-X-bencenos es diferente respecto del sustituyente X en cada tipo de molécula. Se pretende investigar entonces cómo

influye esta diferencia en los efectos de cercanía espacial que determinan los corrimientos químicos de sustituyente en cada caso.

El método teórico aplicado es nuevamente el INDO-IPPP-CHF-GIAO /130/. Los efectos de cercanía espacial considerados son nuevamente el de campo eléctrico y el de anisotropía magnética. Como esta vez se pretende comparar resultados del mismo protón en moléculas distintas, se amplía el fragmento de sustituyente (anisotropía magnética) respecto de los casos anteriores estudiados. Los fragmentos considerados se detallan en la Fig. 5.7. En las Tablas 5.7 y 5.8 se detallan los resultados obtenidos. Para los 1-X-bencenos se empleó una geometría experimental /131/, excepto para el caso de $X = \text{COCH}_3$, donde al igual que para 1-X-naftalenos se empleó una geometría de anillo experimental y una geometría de sustituyente standard /117, 131/. Los corrimientos químicos experimentales se tomaron de la literatura /132/.

En la Tabla 5.7 se observan los resultados obtenidos para 1-X-naftalenos. Puede observarse que $\Delta\sigma_{\text{TS}}$ ("Through-space") reproduce muy bien las tendencias experimentales. La excepción es el sustituyente $X = \text{OH}$ en la conformación trans. Este caso indicaría que a) la conformación preferencial del 1-OH naftaleno es cis,

ó b) en la conformación trans podría haber una interacción entre el H peri, H(8) y los pares no ligantes del oxígeno que el método no describe adecuadamente. Esta interacción podría ser similar a una interacción de puente hidrógeno.

Es interesante notar que los corrimientos químicos de sustituyente, $\Delta\delta$, son todos desapantallantes y que todos los corrimientos químicos de sustituyente teóricos son desapantallantes, excepto para $X = \text{NH}_2$ y OH trans. Analizando los efectos espaciales por separado vemos que $\Delta\sigma_{\text{loc}}$ también es uniformemente desapantallante, excepto para $X = \text{OH cis}$ y $X = \text{NH}_2$; $\Delta\sigma_{\text{an}}$, en cambio, tiene un signo variable. Es interesante notar que $\Delta\sigma_{\text{an}} \gg \Delta\sigma_{\text{loc}}$ para $X = \text{OH trans}$. Esto indicaría que si hay una falla del método para describir este caso muy probablemente se deba a una descripción no adecuada del término paramagnético de σ_{an} . Recordemos que $\Delta\sigma_{\text{loc}}$ es un término casi exclusivamente diamagnético para el caso de protones, y en principio se obtienen buenos resultados para las contribuciones diamagnéticas comparándolas con métodos ab-initio, como lo observaron Barfield y Grant /43/.

En la Tabla 5.8 se observan los resultados correspondientes para 1-X-bencenos. Lo primero que se observa es que dichos resultados no muestran tan buena concordancia con los datos experimentales.

A diferencia de los 1-X-naftalenos aquí cuatro corrimientos químicos de sustituyente experimentales son apantallantes ($X = \text{NH}_2, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$). Por otro lado, los corrimientos químicos teóricos obtenidos son todos desapantallantes. En resumen, con este método no podrían reproducirse los casos apantallantes.

Se toma entonces como hipótesis de trabajo que los efectos

mesoméricos son los mismos para la posición para y orto. Se define

$$\Delta\delta' = \delta_{\text{para}} - \delta_{\text{orto}}$$

que describe entonces el corrimiento químico de sustituyente debido a los efectos espaciales (despreciamos los efectos inductivos). Sin embargo por lo que puede apreciarse en la Tabla 5.8 la concordancia de $\Delta\sigma^{\text{TS}}$ con $\Delta\delta'$ es aún peor que con $\Delta\delta$. Se concluye que muy probablemente los efectos mesoméricos no son los mismos para las posiciones orto y para.

Para investigar el "buen comportamiento", vale decir la linealidad del efecto de campo eléctrico, se verifica la correlación lineal que debe darse entre σ^{loc} y el momento dipolar de la unión C-H. Se obtiene una buena correlación lineal tanto para los 1-X-naftalenos ($r = 0.99762$) como para los 1-X-bencenos ($r = 0,98562$), sin embargo es interesante notar que la misma es más pobre para los últimos que para los naftalenos (Tabla 5.9, Fig 5.8 y 5.9).

Por los resultados obtenidos se concluye que en el caso de los 1-X-naftalenos los efectos fundamentales para describir el apantallamiento magnético son efectivamente los espaciales. Para los 1-X-bencenos en cambio los efectos espaciales no determinan el apantallamiento magnético protónico; los efectos inductivos y mesoméricos deben ser muy importantes.

Es de destacar que se ha encontrado una situación experimental análoga para el apantallamiento de ^{19}F en F-naftalenos y

F-bencenos sustituidos /133/. Los resultados teóricos obtenidos son muy similares a los obtenidos para el caso protónico y se presentan más adelante.

5.5 EFECTOS DE CERCANIA ESPACIAL SOBRE EL APANTALLAMIENTO MAGNETICO DEL FLUOR

El ^{19}F es otro núcleo fácilmente detectable por resonancia magnética nuclear. El spin nuclear es, al igual que para el ^1H , $I = 1/2$. Sin embargo su estructura electrónica es muy distinta a la de ^1H . En particular los tres pares no ligantes le confieren al ^{19}F una característica muy especial. Ya se ha empleado el método IPPP para analizar los efectos por cercanía espacial sobre las constantes de acoplamiento $^{19}\text{F}-^{13}\text{C}$ /134/ y ahora se pretende analizar los efectos por cercanía espacial sobre el tensor de apantallamiento magnético en naftalenos sustituidos.

Se empleó el método INDO-CHF-GIAO-IPPP /135/. Las geometrías de anillo son experimentales /118/ y standard para los sustituyentes /117/. En la Figura 5.10 se pueden apreciar las moléculas consideradas para efectuar los cálculos. Los datos experimentales de los naftalenos sustituidos medidos bajo la dirección de los Dres. G.W. Gribble (EEUU) y I.D. Rae (Australia) pueden apreciarse en la Tabla 5.10.

Respecto de los cálculos teóricos, puede destacarse en primer lugar que se hace imprescindible emplear el método CHF (Coupled

Hartree-Fock) ya que el método UCHF (Uncoupled Hartree-Fock) no permite reproducir las tendencias experimentales. Esto indica que el cálculo de constantes de apantallamiento de ^{19}F es mucho más delicado que el de ^1H , donde se obtienen resultados similares para ambas aproximaciones perturbativas.

Llama la atención en la Tabla 5.10 que el desapantallamiento del ^{19}F aumenta en la medida que disminuye la distancia a los grupos metilo del sustituyente. El máximo efecto desapantallante se observa en el 1-terbutil-8-flúor-naftaleno, en el cual el átomo de flúor está desapantallado en 27.5 ppm respecto del átomo de flúor en 1-flúor-naftaleno.

Es interesante comparar esto con los corrimientos químicos de ^{17}O medidos por Boykin et al. en indanonas /136/ y 1-tetralonas sustituidas /137/. Allí se observa un gran desapantallamiento del núcleo de ^{17}O . Por ejemplo, un grupo terbutilo en una posición peri respecto del ^{17}O carbonílico en indanonas produce un desapantallamiento de 36 ppm /136/. El efecto desapantallante se hace evidente al considerar la 1-terbutil antraquinona donde el desapantallamiento del núcleo de ^{17}O es de aproximadamente 50 ppm /138/. En el ^{19}F tenemos así una tendencia experimental muy similar a la observada en el ^{17}O , pero la sensibilidad a la "compresión", como podríamos llamarlo por abuso de lenguaje, es menor en el ^{19}F que en el ^{17}O .

El desapantallamiento del ^{19}F con la proximidad de un grupo metilo es analizado más en profundidad en la Tabla 5.11, donde se

comparan los corrimientos químicos de pares de compuestos químicamente muy similares, pero que difieren en el grado de compresión estérica. Por ejemplo, la diferencia (i) entre los compuestos 17 y 18 (Tabla 5.10) indica que al reemplazar el protón aldehídico por un grupo metilo, el núcleo de ^{19}F se desapantalla en 5.84 ppm. Al pasar del 2-hidroxi-8-F-aldehído al 2-hidroxi-8-F-acetilo (compuestos 1 y 2 en Tabla 5.10) se verifica un desapantallamiento del ^{19}F de 18.17 ppm. Esto se debe primordialmente a que el puente hidrógeno del oxhidrilo obliga a una proximidad mucho mayor que en el compuesto 18 (Tabla 5.11). Evidencias /139/ de que el compuesto 18 no es plano son la dependencia de los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C , y el bajo valor de la constante de acoplamiento $^6J_{\text{F-CH}_3}$. Es también interesante comparar los efectos desapantallantes de los grupos terbutil-dimetil-silil (TBDMS) y terbutil (diferencias (viii) y (x) respectivamente de la Tabla 5.11). El grupo terbutilo produce un desapantallamiento casi 10 ppm mayor que el TBDMS. Esto puede comprenderse si se tiene en cuenta que el enlace $\text{Si-C}_{\text{aril}}$ es aproximadamente 0.3 Å más largo (1.84 Å vs 1.52 Å) que el correspondiente enlace en el compuesto terbutílico /131/. De esta manera, los grupos metilo del silicio no están tan próximos al átomo de F.

En la Tabla 5.12 pueden apreciarse los resultados teóricos. En el compuesto 2a el modelo standard corresponde a una estructura estéricamente demasiado comprimida. Por este motivo en el compuesto 2a' se modificaron levemente los ángulos FCC (5°) y $\text{C}_{\text{carbonil}}\text{C}_{\text{arom}}$ (8°) evitando que el grupo metilo y el átomo de

flúor estén tan próximos como en 2a. Un aumento en los ángulos para aliviar la compresión estérica peri ya fue descrita en la literatura /70/.

Es notable el buen acuerdo entre los resultados teóricos y los datos experimentales. Es de destacar que sólo pretendemos reproducir las diferencias de apantallamiento, es decir, la parte debida a los efectos espaciales. Para obtener constantes de apantallamiento magnético "absolutas" debe emplearse una función de onda ab-initio.

Es llamativo en la Tabla 5.12 que la contribución diamagnética permanece prácticamente constante. El efecto estudiado se refleja en un aumento del valor absoluto del término paramagnético cuando aumenta la compresión estérica; como este término calculado es negativo, el efecto neto es desapantallante.

Para obtener una visión más profunda de los efectos electrónicos que gobiernan esta interacción, se muestran en la Tabla 5.13 los resultados del análisis CLOPPA. En principio pueden considerarse tres contribuciones distintas a la constante de apantallamiento del ^{19}F :

a) contribuciones del flúor $\sigma_{mi,nj}^{L(F)}$, donde todos los orbitales moleculares localizados pertenecen al entorno C-F.

b) contribuciones del sustituyente X, $\sigma_{mi,nj}^{L(X)}$, donde todos los orbitales moleculares localizados mi,nj pertenecen al grupo X (por ejemplo el grupo CHO en 1a). En todos los casos estudiados, tales contribuciones $\sigma_{mi,nj}^{L(X)}$ son despreciables.

c) contribuciones "cruzadas" $\sigma_{mi,nj}^{L(F,X)}$, donde todos los orbitales moleculares localizados pertenecen al grupo C-F ó al grupo X.

En la Tabla 5.13 puede verse que tanto las contribuciones del flúor como las contribuciones cruzadas dependen fuertemente de la compresión estérica. Es importante ver el gran efecto desapantallante de $\sigma_{cross}^{(L)}$ para la estructura 2a (exageración de la compresión estérica). Incluso en la estructura 2a', donde se ha aliviado un poco la compresión estérica, el término cruzado es muy importante si bien es mucho menor que para 2a. En el caso del 1-F-naftaleno (compuesto 3 de la Tabla 5.10) y el 1-metil-8-F-naftaleno la situación es algo diferente, porque en esos casos la contribución del fragmento C-F es la más importante. Eso indica que no estamos frente a un caso de compresión estérica sino de un efecto de campo eléctrico. La contribución cruzada brinda así una forma de cuantificar la compresión estérica.

Li y Chesnut /140/ concluyen que el efecto de Van der Waals desapantallante se debe principalmente a un aumento de $(1/r^3)$ por una contracción de los OM. En nuestro caso concretamente debemos identificar los conceptos de Li y Chesnut con los elementos de matriz de los perturbadores:

$$\langle (C-F)^{\uparrow} | L_{Nz} / r^3 | LP(\pi) \rangle$$

(Figura 5.11). El eje z es perpendicular al plano molecular y $(C-F)^{\uparrow}$ es el OM C-F antiligante. Como el término paramagnético global es negativo, el aumento de este elemento de matriz dá lugar

a un efecto desapantallante. Obsérvese además que el efecto desapantallante no puede adscribirse a un cambio en los propagadores proyectados, por cuanto estos permanecen casi constantes como se aprecia en la Tabla 5.13.

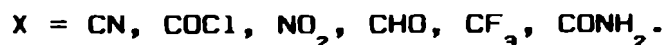
5.6 EL EFECTO ORTO VS. EL EFECTO PERI EN EL APANTALLAMIENTO DE ^{19}F

El efecto sobre el apantallamiento magnético del ^{19}F de un sustituyente en posición orto respecto del núcleo de flúor puede ser muy drástico, como lo demuestra el caso del o-di-F-benceno, en el cual el CQS es de -26.1 ppm (efecto apantallante respecto del flúorbenceno) como puede verse en la Tabla 5.14, donde se presentan las contribuciones de los fragmentos locales y de los globales. Estos últimos incluyen al sustituyente y al núcleo de ^{19}F en estudio (Fig. 5.12). La capacidad computacional necesaria para tratar el problema en forma ab-initio es enorme, por lo tanto se dan aquí únicamente los resultados INDO.

Como puede verse en la Tabla 5.14, el método INDO-CHF-IPPP-GIAO puede reproducir los datos experimentales para los sustituyentes que tienen un CQS desapantallante:



Siendo el apantallamiento magnético un efecto básicamente local es interesante considerar la contribución local del fragmento C-F en bencenos para-sustituídos. Nuevamente los cálculos coinciden con las tendencias experimentales cuando el CQS es desapantallante:



Se concluye que el efecto de sustituyente apantallante es de naturaleza electrónica distinta al efecto desapantallante y distinto al efecto "peri" analizado anteriormente.

Para la posición "para" del sustituyente se excluyen efectos estéricos e inductivos, por lo tanto sólo nos quedan efectos del tipo mesomérico.

5.7 DESCRIPCION DEL CAMPO ELECTRICO PRODUCIDO POR UN SUSTITUYENTE X

Se invoca muchas veces al efecto de campo eléctrico para explicar el CQS /7/. El rango de variación de corrimientos químicos que se atribuye al efecto de campo eléctrico es mucho mayor que el correspondiente al efecto de anisotropía magnética, que es aproximadamente independiente de la naturaleza del núcleo cuyo corrimiento químico afecta.

Los primeros trabajos teóricos sobre este efecto son los de Marshall y Pople /48/, Buckingham /7/, Musher /141/ y Yonemoto /142/. En particular el trabajo de Buckingham establece la ecuación fundamental para el caso molecular:

$$\Delta\sigma = - A E_z - B E^2 - C \langle E^2 \rangle \quad [5.1]$$

El último término se refiere a campos oscilantes inducidos de promedio temporal no nulo. A estos se los asocia con el efecto de Van der Waals. Para expresar entonces el efecto de campo eléctrico es necesario

a) Evaluar las constantes A,B,C.

b) Evaluar E_z , E^2 , $\langle E^2 \rangle$.

Se recuerda que el eje z se toma en el sentido $C \longrightarrow X$ y que según la convención usual de campo eléctrico las cargas negativas y por ende los electrones, se mueven en forma espontánea "contra" el campo eléctrico.

Si se recurre a campos externos conocidos, se puede evaluar las constantes mencionadas. Pero en el caso de estudiar campos eléctricos intramoleculares producidos por sustituyentes moleculares la situación se complica, porque la evaluación del campo eléctrico es compleja. Usualmente se recurre al concepto de dipolo eléctrico: el fragmento C-X, donde X es el sustituyente en cuestión se considera como un dipolo eléctrico, que produce un campo eléctrico en la posición del núcleo cuyo apantallamiento magnético está bajo estudio. Es éste un método similar a la ecuación de Mc. Connell para el efecto de anisotropía magnética; pero hay dos inconvenientes fundamentales:

a) El dipolo eléctrico del fragmento molecular C-X debería calcularse por un método preciso de OM y no en una forma estimativa standard /7, 143/.

b) La aproximación del dipolo eléctrico sólo es válida a distancias grandes del dipolo eléctrico que se considera puntual.

Por este motivo en esta tesis se encara el cálculo del campo eléctrico intramolecular en una forma más directa y precisa. El

método se explicó en el Capítulo 4.

Hay otra cuestión fundamental asociada a los campos eléctricos intramoleculares. La fórmula de Buckingham se refiere al efecto de campos eléctricos netos sin importar su origen. En el trabajo original de Buckingham el campo eléctrico considerado deriva del efecto de solvente /7, 50/. Sin embargo el teorema de Hellmann-Feynman afirma que en el equilibrio el campo eléctrico neto sobre cada núcleo de la molécula debe ser nulo. Caso contrario habría un desplazamiento neto de los núcleos, y la molécula no estaría en equilibrio. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las vibraciones nucleares sacan temporariamente a los núcleos de su posición de equilibrio y por ende $\langle E^2 \rangle$ puede ser no nulo, y además, en verdad no interesa el campo eléctrico sobre el núcleo mismo, sino sobre los electrones en las inmediaciones del núcleo. Por lo tanto, el campo eléctrico neto puede ser nulo exactamente sobre el núcleo, pero no en los puntos de la nube electrónica circundante. Sin embargo, como primera aproximación con fines comparativos entre distintos sustituyentes, se sigue calculando el campo eléctrico exactamente en la posición del núcleo.

La ecuación para calcular el campo eléctrico intramolecular en una base de orbitales moleculares es la siguiente: /52/

$$E_{\alpha}(\bar{A}) = \sum_k^N Z_k (\bar{r}_{k\alpha} - \bar{A}) / |\bar{r}_k - \bar{A}|^3 +$$

$$2 \sum_i^{\infty} \langle \phi_i | (\bar{r}_\alpha - A_\alpha) / |\bar{r} - \bar{A}|^3 | \phi_i \rangle \quad [5.2]$$

$$E_\alpha(\bar{A}) = E_\alpha^{\text{nucl}}(\bar{A}) + E_\alpha^{\text{el}}(\bar{A}) \quad [5.3]$$

Como puede verse en esta ecuación se trata de una propiedad de primer orden, es decir que sólo involucra el estado fundamental de la molécula en cuestión. Una situación similar se da en el cálculo del término diamagnético del tensor de apantallamiento magnético. Barfield y Grant comprobaron para este último caso que los resultados INDO y los ab-initio son muy similares /43/. Es posible esperar entonces que en forma más general también otras propiedades electrónicas de primer orden sean calculables con buena precisión mediante funciones de onda semiempíricas. En la Tabla 5.15 (Fig. 5.13) se aprecia la buena concordancia de los resultados INDO y los resultados ab-initio para el término electrónico para la molécula de formaldehído. Lamentablemente surge un problema adicional: el término nuclear y el término electrónico son aproximadamente de la misma magnitud pero de signo opuesto. El campo eléctrico total es entonces una magnitud pequeña en relación con los dos términos que lo componen. El campo eléctrico total resulta así una propiedad de primer orden más difícil de calcular que las usuales de primer orden.

Como se establece en el trabajo mencionado de Buckingham /7/ para el caso de protones, el término fundamental para el efecto de campo eléctrico es el término lineal E_1 :

$$\Delta\sigma = - A E_l - B E^2 \quad [5.4]$$

Por ese motivo, después de calcular las componentes cartesianas del campo eléctrico intramolecular producido por el fragmento molecular C-X, donde X es el sustituyente, se lo proyecta sobre la unión C-H del protón cuyo apantallamiento se está estudiando. Obtenemos así la componente lineal del campo E_l . Los resultados de este cálculo se encuentran en las Tablas 5.16 y 5.17 para 1-X-naftalenos y 1-X-bencenos respectivamente /144/. El campo eléctrico se calcula en la posición H(8) para los naftalenos y en la posición H(2) para los bencenos.

El efecto de campo eléctrico se estudia por medio de dos magnitudes diferentes. Por un lado se considera directamente a E_l considerando un valor de $E_l \cong 0$ para el naftaleno ó benceno sin sustituir y por otro lado se considera un campo eléctrico efectivo definido de la siguiente manera:

$$E_l^{ef} = E_l^{1-x-naft} - E_l^{naft} \quad [5.5]$$

$$E_l^{ef} = E_l^{1-x-benc} - E_l^{benc}$$

Para los naftalenos monosustituídos (Tabla 5.16) se obtienen tendencias cualitativas correctas si se considera sólo el signo de E_l y se supone que $E_l \cong 0$ para el naftaleno, ó sea si se acepta que el método sobrestima el campo eléctrico de sustituyente para X= H. Se obtienen tendencias cuantitativas correctas para X = OH, NO₂, COOH y COOCH₃. Para X = NH₂ si bien el signo de E_l no es correcto

es de notar que es de un valor absoluto muy pequeño acorde a los valores experimentales de corrimiento químico para el 1-amino-naftaleno y el naftaleno respectivamente. Si consideramos a E_l^{ef} en vez de E_l no se obtienen en general valores correctos (Tabla 5.16). Se obtienen campos efectivos apantallantes en todos los casos y sin embargo el CQS sólo es apantallante en el caso de $X = NH_2$.

Puede concluirse de esto que el método sólo brinda resultados correctos para sustituyentes polares.

Se observa que en el caso de los 1-X-naftalenos se obtienen campos lineales pequeños en comparación con el caso de los bencenos monosustituídos (Tabla 5.17).

Para los 1-X-bencenos la situación es menos favorable que para los naftalenos y sólo se obtienen tendencias correctas para $X = NH_2$ y NO_2 tanto para E_l como para E_l^{ef} . Vuelven a encontrarse importantes diferencias para una sustitución en posición "peri" respecto de una sustitución en posición "orto" similar a lo encontrado para el apantallamiento magnético protónico (Tablas 5.7 y 5.8).

5.8 CAMPO ELECTRICO EVALUADO POR INTEGRACION NUMERICA

Otra posibilidad para evaluar el campo eléctrico de un fragmento molecular es integrando numéricamente la densidad electrónica punto a punto /144/. La ventaja de este método es la sencillez conceptual y además pueden escogerse zonas del espacio intramolecular y calcular el campo eléctrico producido en un determinado punto del espacio. No se hace uso alguno de técnicas

de localización convencionales. El método de cálculo es fácilmente adaptable a una función de onda ab-initio y brinda una visión topológica de los campos eléctricos intramoleculares. La metodología de trabajo es muy similar a la aplicada por Stone para la molécula de FH /145/.

La ecuación a aplicar es simplemente la variante de la distribución de carga de la ley de Coulomb:

$$\bar{E}(\bar{r}_o) = \int dV \rho(\bar{r}) \frac{\bar{r} - \bar{r}_o}{|\bar{r} - \bar{r}_o|^3} \quad [5.6]$$

donde:

$\rho(\bar{r})$: densidad electrónica. En nuestro caso se evalúa al nivel semiempírico INDO (ver Capítulo 4). $\rho(\bar{r})$ es positiva y el signo negativo (densidad electrónica) se ha incluido eligiendo el vector distancia $\bar{r} - \bar{r}_o$, en vez de la elección usual $\bar{r}_o - \bar{r}$.

\bar{r}_o : punto en el que se calcula el campo eléctrico.

\bar{r} : punto variable para la integración sobre todo el volumen elegido.

Se integra sobre un volumen de carga elegido según el problema a tratar.

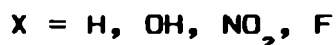
Se aplica el método al cálculo del campo eléctrico intramolecular producido por un sustituyente X en 1-X-bencenos en la posición H(2) (protón orto).

El recinto de integración es un prisma colocado como lo muestra la

Figura 5.14. El eje "y" es a lo largo de la unión C-X y el eje "z" sale de la hoja del papel. Como ya se explicó se evalúa el campo eléctrico en H(2) empleando la ley de Coulomb y considerando sólo la carga incluida dentro del prisma. Las dimensiones del cubo son (en unidades atómicas):

$$x = -4.0 \text{ a } 4.0; y = 0.0 \text{ a } 7.0; z = -4.0 \text{ a } 4.0$$

y el origen de coordenadas se ubica en el carbono 1 del anillo aromático. Cuando X = F, los intervalos de x, z son de -3.0 a 3.0. Se divide el eje "y" en pasos de una unidad atómica y se obtienen las contribuciones al campo eléctrico de capas de una unidad atómica de altura de la unión C-X. La Tabla 5.18 muestra dicha contribución y también la carga electrónica considerada en cada capa. Se tienen en cuenta los siguientes sustituyentes:



La carga electrónica tabulada es la de la capa de valencia. La contribución de la capa interna del campo eléctrico se calcula en forma aproximada teniendo en cuenta una carga puntual de magnitud $Q = 2.0 \text{ UA}$, colocada en el núcleo sustituyente (C, N, O, F). La suma de las contribuciones de las capas correspondientes a cada sustituyente se detallan en la Tabla 5.19.

Comparando los campos electrónicos totales con aquellos obtenidos a partir del método de localización, puede verse que sólo concuerdan si no se tiene en cuenta la contribución de la primer capa ($y = 0.0 \text{ a } 1.0$). La explicación puede ser la siguiente: cuando se integra la densidad de carga INDO en la primera capa, se incluyen cargas del C(1) que pertenecen al anillo aromático (recordar que la base del prisma es a través del átomo C(1)).

Estas cargas no se tienen en cuenta cuando se utiliza el método de localización. En dicho caso sólo se incluyen cargas que pertenecen a la unión C(1)-X.

Es interesante notar que, con la restricción detallada, se obtienen resultados similares con los dos métodos descritos, los cuales son muy diferentes entre sí. El método de integración numérica no resuelve las dificultades del método de localización discutidas con los resultados de la Tabla 5.17, pero permite una visión más profunda de los mecanismos relevantes del fenómeno. En particular se puede observar una mayor contribución al campo eléctrico total de las regiones que incluyen los núcleos de los fragmentos moleculares considerados, de acuerdo al conocido hecho de una mayor concentración de carga sobre los núcleos. Incluso, en forma colateral se obtiene la carga involucrada en la unión C-X y, por consiguiente, en el campo eléctrico de sustituyente (Tabla 5.19). Esto permite definir con mayor precisión la región molecular a considerar para el efecto de campo eléctrico.

Si bien estos métodos no brindan a primera vista mejores resultados que el tradicional método del dipolo eléctrico, conceptualmente sí son una gran mejora por cuanto el dipolo eléctrico y/o la ubicación de su origen suele estimarse en forma empírica, y, en particular, este último punto no es superable mejorando la calidad de la función de onda. Sí es de esperar que los resultados de los métodos descritos en esta tesis mejoren notablemente acorde se consideren funciones de onda más precisas.

5.9 SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DE GRUPOS FUNCIONALES

La teoría correspondiente ya se desarrolló en el Capítulo 3. Aquí nos limitaremos a desarrollar los resultados obtenidos y su discusión /146/. Lo novedoso que se presenta aquí es el cálculo de la contribución de fragmentos moleculares mediante la técnica IPPP-CHF-INDO. También se presentan los resultados de la susceptibilidad magnética empleando el gauge de Landau para describir el campo magnetostático externo, volviendo a verificar que la susceptibilidad magnética es una propiedad "difícil", /147/ en particular para compuestos aromáticos.

Nuevamente se emplean como sustancias de prueba los 1-X-bencenos y los 1-X-naftalenos. Es necesario aclarar que nos interesa principalmente la contribución a la constante de susceptibilidad magnética del grupo sustituyente X. No pretendemos calcular la contribución del anillo aromático a la mencionada propiedad, lo cual es una tarea difícil incluso cuando se emplean métodos ab-initio /101/.

En las Tablas 5.20 y 5.21 se presentan los resultados obtenidos. En la Fig. 5.15 se detallan las moléculas y fragmentos empleados en el cálculo. Se aprecia que la susceptibilidad magnética de los grupos funcionales presentados permanece prácticamente constante al trasladar el grupo funcional del benceno al naftaleno. Es una excepción a esto el 1-naftol (comparado con el fenol) con una conformación cis entre el protón del grupo OH y el protón peri. Esto se debe sin duda a la distinta orientación de los pares

no ligantes del oxígeno en ambas conformaciones del grupo oxhidrilo como sustituyente del naftaleno.

Es notable también la gran similitud de los respectivos elementos diagonales para cada sustituyente en el benceno y en el naftaleno. Sin embargo para que puedan ser comparados directamente los elementos del tensor sería preciso diagonalizarlos previamente.

En la Tabla 5.22 se constata la buena concordancia de los resultados obtenidos por este método para moléculas completas y datos experimentales. Se agregan en la misma Tabla datos obtenidos por el método IGLO como referencia de la calidad del cálculo realizado. La susceptibilidad magnética tiene en hidrocarburos un cierto carácter aditivo respecto de los átomos y/o enlaces que conforman la molécula /147/. Puede asignarse así un valor tipo a ciertos átomos y enlaces ó grupos funcionales como el metilo. Estas constantes empíricas suelen denominarse constantes de Pascal. Esta aditividad lleva implícita la idea de asignar un valor de susceptibilidad trasladable de una molécula a otra de ciertos grupos funcionales comunes en moléculas orgánicas. Es posible obtener dichos valores extrapolando datos experimentales tal como lo hecho en el trabajo de Schmalz et. al. /148/ ó calcular dichas contribuciones por un método ab-initio como el IGLO /100/.

Los resultados obtenidos para la contribución de un grupo funcional a la susceptibilidad magnética de una molécula es una característica de dicho grupo funcional. Cuando se producen

alteraciones de dicha contribución al trasladar el sustituyente de una molécula a otra, se tiene un indicio de un fuerte cambio en el entorno electrónico del grupo funcional.

Las tendencias cualitativas y semicuantitativas pueden reproducirse a pesar de emplear sólo una función de onda semiempírica INDO.

TABLA 5.1:

Contribución local y de anisotropía a la constante de apantallamiento magnética de los protones vinílicos en 2-X-propenos (a)(b)(c)(Fig 5.1).

X = CHO	σ_{loc}	σ_{an}	σ_{tot}	$\Delta = \sigma(H2) - \sigma(H1)$
s-trans				
H(1)	22.36	0.68	23.04	-0.07 = Δ_{loc}
H(2)	22.29	0.28	22.57	-0.40 = Δ_{an}
				-0.47 = Δ_{tot}
s-cis				
H(1)	22.15	-0.08	22.07	0.18 = Δ_{loc}
H(2)	22.33	0.12	22.45	0.20 = Δ_{an}
				0.38 = Δ_{tot}
Exp.:	$\delta(1)=6.05$	$\delta(2)=6.32$	$\Delta_{EXP} = \delta(1) - \delta(2) = -0.27$	
X = COOH s-trans				
H(1)	22.22	1.07	23.29	0.09 = Δ_{loc}
H(2)	22.31	0.39	22.70	-0.68 = Δ_{an}
				-0.59 = Δ_{tot}
s-cis				
H(1)	22.10	0.06	22.16	0.18 = Δ_{loc}
H(2)	22.28	0.12	22.40	0.06 = Δ_{an}
				0.24 = Δ_{tot}
Exp.:	$\delta(1)=6.21$	$\delta(2)=5.62$	$\Delta_{EXP} = \delta(1) - \delta(2) = 0.59$	
X = COOCH₃ s-trans				
H(1)	22.24	0.99	23.23	0.07 = Δ_{loc}
H(2)	22.31	0.36	22.67	-0.63 = Δ_{an}
				-0.56 = Δ_{tot}
s-cis				
H(1)	22.11	0.00	22.11	0.18 = Δ_{loc}
H(2)	22.29	0.12	22.41	0.12 = Δ_{an}
				0.30 = Δ_{tot}
Exp.:	$\delta(1)=6.02$	$\delta(2)=5.51$	$\Delta_{EXP} = \delta(1) - \delta(2) = 0.51$	

(a): Todos los valores numéricos en ppm

(b): Valores experimentales tomados de la Ref. /132/

(c): Un valor positivo de Δ implica que H(2) está más apantallado que H(1).

TABLA 5.2:

Efecto espacial del grupo COOH en las conformaciones cis y trans del ácido 2-butenoico sobre los protones metílicos (ω) (Fig 5.2).

	$\sigma_{an}^{(b)}$	$\sigma_{loc}^{(c)}$	$\sigma_{an} + \sigma_{loc}$	$\Delta(\text{trans-cis})$
conf. s-cis				
trans-COOH	-0.09	22.35	22.26	0.30
cis-COOH	-0.08	22.04	21.96	
conf. s-trans				
trans-COOH	-0.10	22.37	22.27	0.40
cis-COOH	-0.22	22.09	21.87	

(ω) El valor del apantallamiento magnético del grupo metilo se obtiene promediando los tres protones correspondientes y asumiendo una libre rotación sobre el enlace C-C.

(b) Contribución calculada utilizando todos los OM ocupados y vacantes del grupo COOH.

(c) Contribución calculada utilizando el OM localizado ocupado de la unión C-H.

TABLA 5.3:

Contribución local y de anisotropía a la constante de apantallamiento magnética del protón H(8) en 1-naftaldehído para tres conformaciones diferentes del grupo CHO. Todos los valores están en ppm (Fig. 5.3).

Conformación	σ_{an}	σ_{loc}	σ_{an+loc}	$\sigma_{an} + \sigma_{loc}$
A	-0.056	21.307	21.534	21.251
B	0.061	21.515		
C	0.507	22.106	22.607	22.615
C - A	$\sigma_{an}^C = 0.563$	$\sigma_E^C = 0.801$		
C - B	$\sigma_{an}^B = 0.446$	$\sigma_E^B = 0.593$		
	$\sigma_{an}^C + \sigma_E^C = 1.364$	$\sigma_{an}^B + \sigma_E^B = 1.039$		

Experimental = 1.030 /127/

- A: El grupo carbonilo está en una conformación cis respecto del protón H(8).
- B: Lo mismo que en A, pero el grupo CHO está rotado en 21° fuera del plano del anillo aromático.
- C: El protón formílico está en una conformación cis respecto del protón H(8).

TABLA 5.4:

Análisis IPPP-CHF (UCHF)-INDO-GIAO de la constante de apantallamiento del H peri en 1-naftaldehído. Todos los valores de apantallamiento magnético y corrimiento químico en ppm. El esquema de los fragmentos moleculares está detallado en la Fig. 5.4.

	σ_{an}	σ_{loc}	σ_{an+loc}	$\sigma_{an} + \sigma_{loc}$	$\Delta\% (\omega)$
A($\theta = 0^\circ$)					
σ^d	-0.059	21.316	21.262		
σ^p (CHF)	0.625	0.0	0.596		
σ^{tot} (CHF)	0.566	21.316	21.543	21.882	0.11
σ^{tot} (UCHF)	-0.056	21.307	21.543	21.251	1.36
B($\theta = 180^\circ$)					
σ^d	-0.032	22.114	22.083		
σ^p (CHF)	0.847	0.0	0.848		
σ^{tot} (CHF)	0.815	22.114	22.931	22.929	0.01
σ^{tot} (UCHF)	0.507	22.108	22.607	22.615	0.03

$$\Delta\delta_{exp} = \delta(\text{H peri 1-naftaldehído}) - \delta(\text{H peri 2-hidroxi-1-naftaldehído}) = 1.030 \text{ ppm } /127/.$$

$$\Delta\sigma_{AB} = \sigma_{an+loc}(\theta=180^\circ) - \sigma_{an+loc}(\theta=0^\circ) = 1.073 \text{ ppm}$$

$$\Delta\sigma'_{AB} = \sigma_{an+loc}(\theta=180^\circ) - \sigma_{an+loc}(\theta=10^\circ) = 1.005 \text{ ppm}$$

$$(\omega) \Delta\% = \left| \left[\sigma_{III} - (\sigma_I + \sigma_{II}) \right] / \langle \sigma \rangle \right| \quad 100$$

TABLA 5.5:

Análisis CLOPPA del término paramagnético de la constante de apantallamiento para las dos conformaciones A y B de la Fig. 5.4.

Orbitales

i	j	l	m	σ_{ijlm} [ppm] $\theta = 0^\circ$	σ_{ijlm} [ppm] $\theta = 180^\circ$	$\Delta\sigma$ [ppm] $(\theta = 0^\circ) - (\theta = 180^\circ)$
7	2	7	2	-0.079	0.230	0.317
7	3	7	3	0.440	-0.019	-0.459
7	4	7	2	-0.522	0.282	0.804
7	4	7	4	-0.327	0.174	0.501
8	3	8	3	0.620	-0.060	-0.680

Numeracion de orbitales:

OCUPADOS	VACANTES
Orbitales ligantes del C=O: 1,2	Orbitales antiligantes del del C=O: 7,8
Pares no ligantes del O: 3,4	
Orbital ligante de la unión C-H ald: C-H ald: 5	Orbital antiligante de la unión C-H ald: 9
Orbital ligante de la unión C-H peri: 6	Orbital antiligante de la unión C-H peri: 10

TABLA 5.6:

Correlación del σ_{loc} con μ , el momento dipolar de la unión C-H(θ) en 1-naftaldehído. Gráficos correspondiente en las Fig. 5.5 y 5.6.

θ	μ [debye]	σ_{loc} [ppm]
0	17.651	21.316
20	17.676	21.500
40	17.711	21.796
60	17.737	21.997
80	17.756	22.111
100	17.766	22.170
120	17.767	22.187
140	17.763	22.170
160	17.756	22.134
180	17.753	22.114

Coeficiente de correlación: 0.99586

TABLA 5.7:

Contribución espacial al efecto de sustituyente peri (Fig 5.7).

NAFTALENOS

X	$\Delta\sigma^{\text{loc(b)}}$	$\Delta\sigma^{\text{an(b)}}$	$\Delta\sigma^{\text{TS(bxc)}}$	$\Delta\delta^{\text{exp(d)}}$
OH(cis)	0.133	-0.354	-0.221	-0.39
OH(trans)	-0.099	0.309	0.260	-0.39
NH ₂	0.073	0.030	0.102	0.03
NO ₂	-1.128	-0.058	-1.190	-0.70
CH ₃ (e)	-0.041	0.017	-0.017	-0.08
CF ₃ (e)	-0.762	0.217	-0.544	-0.50
COOH(f)	-1.042	-0.248	-1.290	-1.41
COCH ₃ (f)	-0.932	-0.463	-1.390	-1.06
Cl	-0.102	-0.246	-0.348	-0.52

(a): todos los valores se expresan en ppm.

Naftaleno: $\sigma^{\text{loc}} = 22.233$; $\sigma^{\text{an}} = 0.054$; $\sigma^{\text{TS}} = 22.287$; $\delta^{\text{exp}} = 7.69$

(b): $\Delta\sigma = \sigma_x - \sigma_{\text{naphth}}$. Un valor positivo de $\Delta\sigma$ implica un efecto de sustituyente apantallante.

(c): $\Delta\sigma^{\text{TS}} = \Delta\sigma^{\text{loc}} + \Delta\sigma^{\text{an}}$

(d): Tomado de la Ref. /132/; $\Delta\delta = \delta_{\text{naphth}} - \delta_x$. Un valor positivo de $\Delta\delta$ corresponde a un efecto de sustituyente apantallante.

(e): el valor tabulado corresponde a un promedio sobre las posiciones de rotación del grupo CH₃ o CF₃ respectivamente.

(f): conformación cis del grupo carbonilo respecto del protón peri.

TABLA 5.8

Contribución espacial al efecto de sustituyente orto en 1-X-bencenos (ω) (Fig. 5.7).

X	BENCENOS				
	$\Delta\sigma^{\text{loc(b)}}$	$\Delta\sigma^{\text{an(b)}}$	$\Delta\sigma^{\text{TS(bxc)}}$	$\Delta\delta^{\text{exp(d)}}$	$\Delta\delta' \text{ (e)}$
OH(cis)	-0.214	-0.494	-0.708	-0.48	0.16
OH(trans)	-0.329	0.155	-0.174	-0.48	0.16
NH ₂	-0.096	-0.017	-0.113	0.75	0.16
NO ₂	-0.760	-1.196	-1.956	-0.98	-0.54
CH ₃ (f)	0.017	0.024	-0.006	0.15	-0.01
CF ₃ (f)	-0.239	-0.519	-0.758	-0.24	-0.19
COOH(g)	-0.101	-0.639	-0.740	-0.92	-0.53
COCH ₃ (g)	-0.115	-0.524	-0.639	-0.65	-0.41
Cl	-0.133	-0.063	-0.196	0.06	-0.13
F	-0.520	0.019	-1.023	0.24	0.06

(ω): todos los valores expresados en ppm

Benceno: $\sigma^{\text{loc}} = 22.604$; $\sigma^{\text{an}} = 0.242$; $\sigma^{\text{TS}} = 22.846$; $\delta^{\text{exp}} = 7.21$

(b): $\Delta\sigma = \sigma_x - \sigma_{\text{benzene}}$. Un valor positivo de $\Delta\sigma$ implica un efecto de sustituyente apantallante.

(c): $\Delta\sigma^{\text{TS}} = \Delta\sigma^{\text{loc}} + \Delta\sigma^{\text{an}}$

(d): Tomado de la Ref. /132/; $\Delta\delta = \delta_{\text{benz}} - \delta_x$. Un valor positivo de $\Delta\delta$ corresponde a un efecto de sustituyente apantallante.

(e): $\Delta\delta' = \delta^{\text{para}} - \delta^{\text{ortho}}$. Un valor positivo de $\Delta\delta'$ implica apantallamiento del compuesto orto respecto del para.

(f): el valor tabulado corresponde a un promedio sobre las posiciones de rotación del grupo CH₃ o CF₃ respectivamente.

(g): Promedio de la conformación cis y trans respecto del protón orto

TABLA 5.9

Correlación de σ^{loc} con el momento dipolar de la unión C-H
(Fig. 5.8 y 5.9)

X	NAFTALENOS		BENCENOS	
	σ^{loc} (ppm)	μ (Debye)	σ^{loc}	μ (Debye)
H	22.233	17.767	22.604	17.777
OH(cis)	22.366	17.799	22.390	17.755
OH(tr)	22.134	17.752	22.275	17.728
NH ₂	22.306	17.782	22.508	17.766
NO ₂	21.105	17.621	21.844	17.686
CH ₃ (ω)	22.192	17.766	22.621	17.780
CF ₃ (ω)	21.471	17.675	22.365	17.741
COOH	21.191	17.634(b)	22.503	17.769(c)
COCH ₃	21.301	17.648(b)	22.489	17.763(c)
Cl	22.185	17.761	22.471	17.762
F			22.083	17.700

$$r = 0.99762$$

$$r = 0.98562$$

r es el coeficiente de correlación

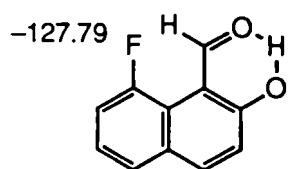
(ω): Promedio para distintas conformaciones de los grupos CH₃ y CF₃ respectivamente.

(b): Conformación cis del grupo carbonilo respecto del protón peri

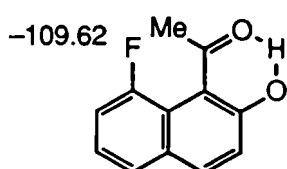
(c): Promedio de la conformación cis y trans con respecto al protón orto

TABLA 5.10:

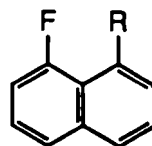
Corrimientos químicos de ^{19}F para los compuestos 1-18 en ppm a campo creciente desde la referencia CCl_3F .



1

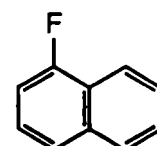


2

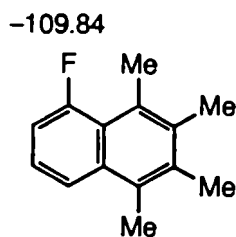


3 R = H	-123.85
4 R = Me	-112.80
5 R = Et	-113.96
6 R = Ac	-110.51
7 R = TMS	-109.00
8 R = TBDMS	-106.69
9 R = t-Bu	- 96.39

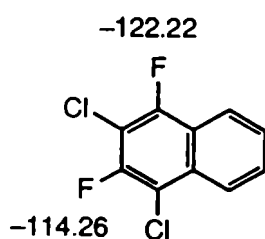
-121.23



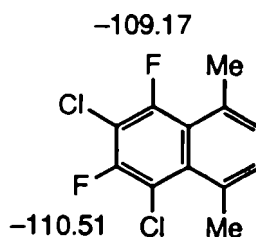
t-Bu
10



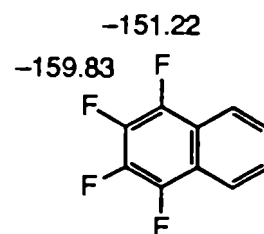
11



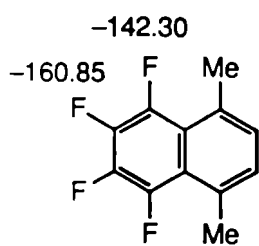
12



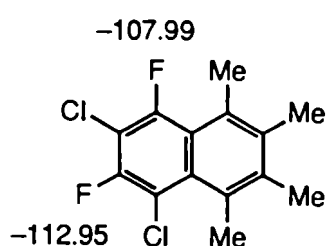
13



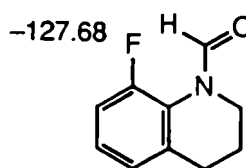
14



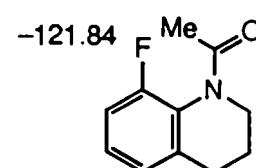
15



16



17



18

TABLA 5.11:

Comparación de corrimientos químicos de ^{19}F para distintos pares de compuestos.

Número	Compuestos	Diferencia en apant [ppm]
	18 - 17	5.84
	15 - 14	8.92
iii	4 - 3	11.05
iv	11 - 10	11.39
v	13 - 12	13.05
vi	16 - 12	14.23
vii	7 - 3	14.85
viii	8 - 3	17.16
ix	2 - 1	18.17
x	9 - 3	27.46

TABLA 5.12:

Contribución diamagnética y paramagnética a la constante de apantallamiento magnética del ^{19}F en los compuestos 1a, 2a, 2a', 3 y 4. (Fig. 5.10). Todos los valores informados en ppm.

	1a	2a	2a'	3	4
$\sigma_{\text{L}}^{\text{d}}$	474.37	474.81	474.86	474.29	474.57
$\sigma_{\text{L}}^{\text{p}}$	-244.87	-272.28	-263.38	-232.88	-244.75
$\sigma_{\text{L}} = \sigma_{\text{L}}^{\text{d}} + \sigma_{\text{L}}^{\text{p}}$	229.50	202.53	211.48	241.41	229.82
Diferencias	26.97	18.02 ^(a)		11.59	
Exp	18.17 ^(b)	18.17 ^(b)		11.05 ^(c)	

(a) $\sigma_{\text{L}}(1\text{a}) - \sigma_{\text{L}}(2\text{a})$ y $\sigma_{\text{L}}(1\text{a}) - \sigma_{\text{L}}(2\text{a}')$

(b) Véase las diferencias en la Tabla 5.11

(c) Véase la diferencia (iii) en la Tabla 5.11

TABLA 5.13:

Principales contribuciones del tipo $\sigma_{mi,nj}^{L(F)}$ y suma de contribuciones del tipo $\sigma_{mi,nj}^{L(FX)}$ al término paramagnético local en los compuestos 1a, 2a, 2a', 3 y 4. Entre paréntesis se muestra el correspondiente valor del propagador proyectado (Fig. 5.10).

	$\sigma_{mi,nj}^{L(F)}$ a(I)	$\sigma_{mi,nj}^{L(F)}$ b(II)	σ^L_C (cross)
1a	-125.15 (1.8083)	-119.50	0.55
2a	-131.04 (1.8170)	-127.61	-13.10
2a'	-128.25 (1.8184)	-122.35	-4.53
3	-119.59 (1.7430)	-112.81	-0.46
4	-125.43 (1.8172)	-119.15	-0.15

a: En (I) mi,nj son como siguen: $m = n = C-F$ antiligante; $i = j =$ par no ligante π

b: En (II) mi,nj son como siguen: $m = n = C-F$ antiligante; $i = j =$ cualquiera de los pares no ligantes en el plano. Este término corresponde entonces en realidad a la suma de dos contribuciones, los dos pares no ligantes en el plano, los cuales no quedan bien separados con el procedimiento de localización.

c: Este término corresponde a la suma de todos los términos cruzados.

TABLA 5.14:

Contribuciones locales y globales a la constante de apantallamiento magnética de F-bencenos orto y para sustituidos (Fig 5.12). Todos los valores en ppm.

	σ_{loc}	σ_{global}	$\Delta\sigma_{loc}^{(a)}$	$\Delta\sigma_{glo}^{(a)}$	$\delta_{(exp)}^{(b)}$
F-benceno	241.74	223.42	0.00	0.0	0.0
o-di-F-benceno	230.06	209.50	-11.34	-13.92	-26.0
o-F-benzaldehído	240.95	218.83	-0.45		-8.6
p-F-benzaldehído	240.34	—	-1.10	—	9.5
o-F-fenol	239.25	224.10	-2.15	0.68	-24.3
p-F-fenol	240.73	—	-1.10	—	-13.0
o-F-nitrobenceno	228.02	202.03	-13.38	-21.39	-6.0
p-F-nitrobenceno	236.76	—	-4.64	—	10.2
o-F-cianobenceno	238.06	218.36	-3.34	-5.06	5.2
p-F-cianobenceno	239.89	—	-1.51	—	9.8
o-F-Cl de benzoilo	241.21	219.95	-0.19	-3.47	4.3
p-F-Cl de benzoilo	240.17	—	-1.23	—	12.0

a) $\Delta\sigma_{loc} = \sigma_{loc}(X) - \sigma_{loc}(\text{benceno})$; $\Delta\sigma_{global} = \sigma_{glo}(X) - \sigma_{glo}(\text{benceno})$

b) Datos experimentales tomados de la Ref./133/.

TABLA 5.15

Comparación de valores INDO y ab-initio para el campo eléctrico para la molécula de formaldehído. La orientación de los ejes se muestra en la Fig. 5.13. Los valores ab-initio se obtuvieron con el programa SYSMO cedido gentilmente por el Prof. P. Lazzeretti. Las posiciones y los valores de E_z están dadas en UA.

		INDO			AB-INITIO	
<u>Molécula: formaldehído</u>						
	Nucl	Electronic	Total		Electronic	Total
		x = 0.0	y = 0.0	z = 3.500		
E_z	5.99979	-4.20406	1.79573		-4.44499	1.54981
		x = 0.0	y = 0.0	z = 3.750		
E_z	4.23246	-3.48485	0.74760		-3.58725	0.64519
		x = 0.0	y = 0.0	z = 4.000		
E_z	3.16459	-2.82880	0.33579		-2.91124	0.25334
		x = 0.0	y = 0.0	z = 4.250		
E_z	2.46700	-2.29090	0.17610		-2.38420	0.08279
		x = 0.0	y = 0.0	z = 4.500		
E_z	1.98433	-1.86994	0.11439		-1.97389	0.01043
		x = 0.0	y = 0.0	z = 4.750		
E_z	1.63533	-1.54568	0.08965		-1.65376	-0.01843
		x = 0.0	y = 0.0	z = 5.000		
E_z	1.37406	-1.29570	0.07836		-1.40236	-0.02830
		x = 0.0	y = 0.0	z = 5.250		
E_z	1.17289	-1.10109	0.07180		-1.20291	-0.03002

TABLA 5.15 (continuación)

Comparación de valores INDO y ab-initio para el campo eléctrico para la molécula de formaldehído. La orientación de los ejes se muestra en la Fig. 5.13. Las posiciones y los valores de E_z están dadas en UA.

		INDO			AB-INITIO	
<u>Molécula: formaldehído</u>						
	Nucl	Electronic	Total		Electronic	Total
		x = 0.0	y = 0.0	z = 5.500		
E_z	1.01437	-0.94750	0.06688		-1.04279	-0.02841
		x = 0.0	y = 0.0	z = 5.750		
E_z	0.88702	-0.82444	0.06258		-0.91263	-0.02561
		x = 0.0	y = 0.0	z = 6.000		
E_z	0.78300	-0.72439	0.05861		-0.80558	-0.02257
		x = 0.0	y = 0.0	z = 6.250		
E_z	0.69684	-0.64194	0.05490		-0.71657	-0.01973
		x = 0.0	y = 0.0	z = 6.500		
E_z	0.62459	-0.57315	0.05144		-0.64169	-0.01710
		x = 0.0	y = 0.0	z = 6.750		
E_z	0.56335	-0.51512	0.04822		-0.57820	-0.01485
		x = 0.0	y = 0.0	z = 7.000		
E_z	0.51094	-0.46569	0.04525		-0.52385	-0.01291

TABLA 5.16

Contribución nuclear y electrónica al campo eléctrico E_l del campo eléctrico intramolecular en la posición H(B) en 1-X-naftalenos (a).

X	Nucl	Elec	Tot	E_l^{ef}	$\delta^{exp}_{(b)}$
H	0.0901	-0.0504	0.0397		7.69
DH(cis)	0.0164	-0.0091	0.00727	-0.0032	8.08
DH(tr)	0.0465	-0.0102	0.0363	-0.0034	
DH(av)	0.0314	-0.0096	0.0218	-0.0179	
NH ₂	0.0175	-0.0080	0.0095	-0.0302	7.66
NO ₂	-0.4250	0.4412	0.0162	-0.0235	8.39
CH ₃ (cis)	0.0038	0.0016	0.0054	-0.0343	7.77
CH ₃ (tr)	-0.0164	0.0072	-0.0092	-0.0489	
CH ₃ (av)	-0.0063	0.0044	-0.0038	-0.0435	
CF ₃ (cis)	-0.7219	0.6818	-0.0401	-0.0798	8.19
CF ₃ (tr)	-0.3451	0.3376	-0.0075	-0.0472	
CF ₃ (av)	-0.5335	0.5097	-0.0238	-0.0635	
CHO(cis)	-0.3706	0.3870	(c) 0.0164	-0.0233	7.86
COOH(cis)	-0.4087	0.4288	(c) 0.0201	-0.0196	9.10
COCH ₃ (cis)	-0.4085	0.4219	(c) 0.0134	-0.0263	8.75

(a): Valores teóricos informados en UA.

(b): Valores experimentales dados en ppm. Tomados de la Ref./132/

(c): cis (tr) conformación del protón peri y el oxígeno carbonílico

TABLA 5.17

Contribución nuclear y electrónica al campo eléctrico E_L del campo eléctrico intramolecular en la posición H(2) en 1-X-bencenos (a).

X	Nucl	Electr	Tot	E_L^{of}	$\delta^{exp(b)}$
H	0.3221	-0.1733	0.1488		7.21
OH(cis)	0.4387	-0.2897	0.1490	0.0002	6.73
OH(tr)	-0.1257	0.3395	0.2138	0.0650	
OH(av)	0.1565	-0.0249	0.1814	0.1417	
NH ₂	0.4270	-0.2814	0.1456	-0.0032	6.46
NO ₂	0.4639	-0.3047	0.1592	0.0104	8.19
CH ₃ (cis)	0.4034	-0.2666	0.1368	-0.0120	7.06
CH ₃ (tr)	-0.6385	0.4492	-0.1893	0.0405	
CH ₃ (av)	-0.1175	0.0913	-0.0262	-0.1750	
CF ₃ (cis)	0.5095	-0.3632	0.1463	-0.0025	7.45
CF ₃ (tr)	-1.2763	1.0518	-0.2245	-0.3733	
CF ₃ (av)	-0.3834	0.3443	-0.0391	-0.1879	
CHO(cis)	-0.8778	0.7158	-0.1620(c)	-0.3108	9.19
CHO(tr)	0.4521	-0.3806	0.0715(c)	-0.0773	
CHO(av)	-0.4257	0.3352	-0.0905	-0.2393	
COOH(cis)	-1.0091	0.8360	-0.1731(c)	-0.3219	8.13
COOH(tr)	0.3718	-0.2785	0.0933(c)	-0.0555	
COOH(av)	-0.3186	0.2787	-0.0399	-0.1887	
COCH ₃ (cis)	-0.9876	0.8219	-0.1657(c)	-0.3145	7.86
COCH ₃ (tr)	0.3705	-0.2693	0.1012(c)	-0.0476	
COCH ₃ (av)	-0.3085	0.2763	-0.0322	-0.1810	
F	0.4568	-0.2987	0.1581	0.0093	6.97

(a) Valores teóricos en UA.

(b) Valores experimentales dados en ppm. y tomados de la Ref./132/

(c) cis (tr): conformación cis (tr) del protón orto con respecto al oxígeno carbonílico ó al protón del grupo OH respectivamente.

TABLA 5.19

Carga total y valores de campo eléctrico (U.A.) de acuerdo al método analítico y numérico.

	H	OH(cis)	OH(tr)	NO ₂	F
Q	3.941	9.970	9.970	20.519	9.765
E _x (a)	-0.295	-0.485	-0.473	-0.726	-0.410
E _y (a)	0.202	0.362	0.335	0.692	0.193
E' _x (b)	-0.187	-0.446	-0.436	-0.676	-0.459
E' _y (b)	0.054	0.261	0.236	0.594	0.242

E _x ^{an} (c)	-0.217	-0.446	-0.448	-0.676	-0.464
E _y ^{an} (c)	0.029	0.193	0.197	0.562	0.206

(a): Resultados totales obtenidos directamente por el programa considerando una base de valencia.

(b): Valores de campo eléctrico electrónico sin considerar el primer intervalo $E'_x = E_x + E_x(1s) - E_x(0.0 < y < 1.0)$ donde $E_x(1s)$ es la contribución de la capa interna.

(c) Valores obtenidos con el método de localización.

TABLA 5.20

Contribución a la susceptibilidad magnética total de la molécula de un grupo funcional sustituyente en 1-X-bencenos. ^{(a)(b)}

X	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\langle\chi\rangle$
H	-5.067	-4.182	-5.069	-4.773
OH	-7.304	-7.855	-6.697	-7.285
NH ₂	-9.694	-10.100	-10.556	-10.117
CH ₃ ^{(prom)(d)}	-14.624	-14.590	-14.871	-14.695
CF ₃ ^{(prom)(d)}	-21.521	-17.003	-21.571	-20.032
CHO	-7.521	-5.714	-13.941	-9.059
COOH	-11.618	-6.901	-14.953	-11.157
COCH ₃	-17.496	-15.073	-24.279	-18.949
CN	-5.874	-18.676	-5.608	-10.053

(a): Ejes de coordenadas indicados en Fig. 5.15

(b): todos los valores están dados en unidades ppm-cgs

(c): $\langle\chi\rangle = 1/3 (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$

(d): valor promediado sobre las conformaciones rotacionales del grupo sustituyente.

TABLA 5.21

Contribución a la susceptibilidad magnética total de la molécula de un grupo funcional sustituyente en 1-X-naftalenos^{(a)(b)}.

X	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\langle\chi\rangle^{(c)}$
H	-5.067	-4.183	-5.069	-4.773
OH(cis)(d)	-5.640	-11.151	-8.917	-8.569
OH(trans)(d)	-7.300	-7.886	-6.698	-7.295
NH ₂	-9.677	-10.153	-10.546	-10.125
CH ₃ (prom)(e)	-14.758	-14.742	-15.013	-14.838
CF ₃ (prom)(e)	-21.562	-17.037	-21.634	-20.078
CHO(cis)(f)	-7.679	-5.872	-13.956	-9.169
CHO(tr)(f)	-7.552	-5.788	-13.932	-9.091
COOH(cis)(f)	-11.894	-7.188	-15.138	-11.407
COOH(tr)(f)	-11.388	-7.721	-15.300	-11.470
COCH ₃ (cis)(f)	-17.644	-15.232	-24.317	-19.064
CN	-5.730	-18.675	-5.512	-9.972

(a): Ejes de coordenadas indicados en Fig. 5.15.

(b): todos los valores están dados en ppm-cgs.

(c): $\langle\chi\rangle = 1/3 (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$.

(d): conformación cis ó trans respectivamente del grupo OH y el protón en peri.

(e): valor promediado sobre las conformaciones rotacionales del grupo sustituyente.

(f): conformación cis ó trans respectivamente del oxígeno carbonílico y el protón peri.

TABLA 5.22

Datos de susceptibilidad magnética para moléculas completas versus datos experimentales y cálculos ab-initio ^(a).

	$\langle\chi\rangle_{\text{calc.}}$	ab-initio	Exp
Formaldehído	-6.29	-10.49(b)	-6.85(b)
Ac. fórmico	-9.08	-25.40(b)	-19.90(b)
Propeno	-27.99	-39.1(b)	-30.7(b)
Acetileno	-16.46	-----	-20.10(c)

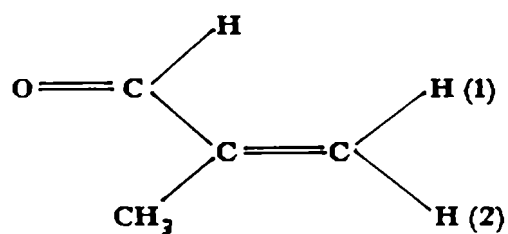
(a): Todos los valores están dados en ppm-cgs.

(b): Valores tomados de la Ref./79/.

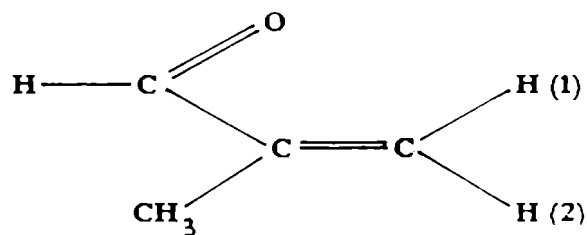
(c): Valor tomado de Ref. /149/.

FIGURA 5.1

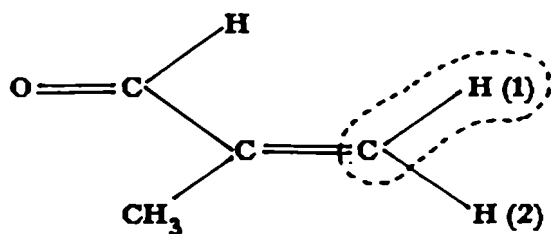
2-X-propenos. Conformaciones s-trans y s-cis. Fragmentos local y de anisotropía magnética utilizados en el cálculo del tensor de apantallamiento protónico (Tabla 5.1)



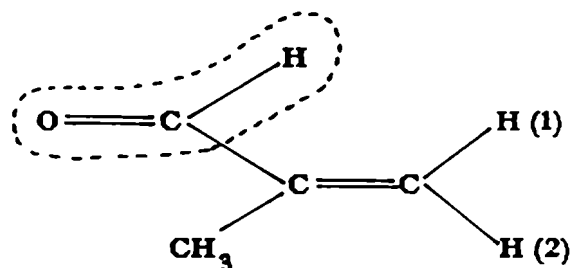
S- Trans



S- Cis



Fragmento local

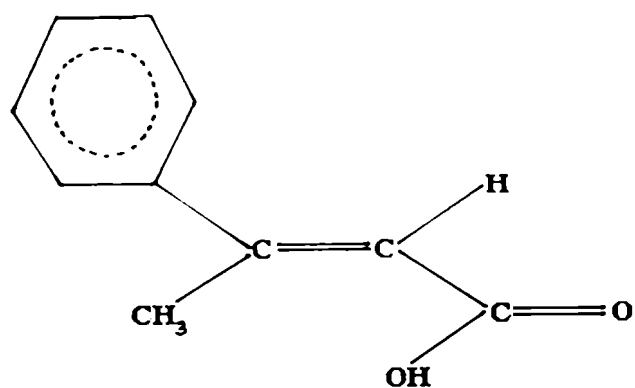


Fragmento de sustituyente
(Anisotropía magnética)

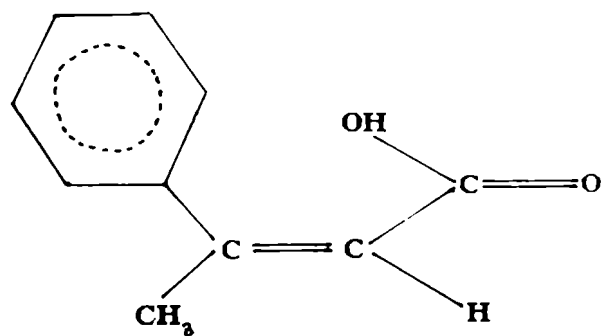
FIGURA 5.2

Acido E-metilcinámico y Z-metilcinámico.

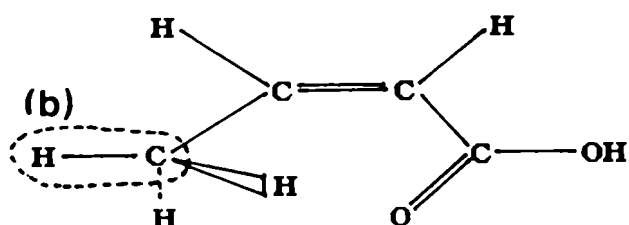
Acido cis y trans 2-butenoico. Fragmentos moleculares empleados en el cálculo del tensor de apantallamiento magnético protónico (Tabla 5.2); (a) fragmento de anisotropía ; (b) fragmento local



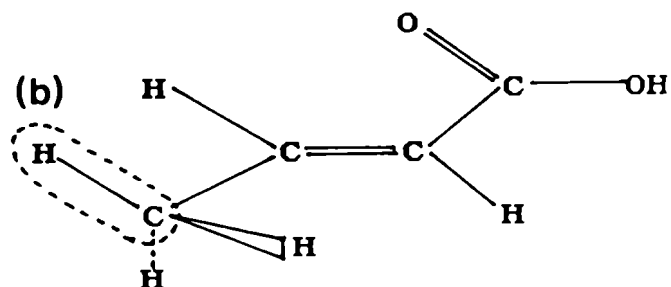
Acido E- metilcinámico



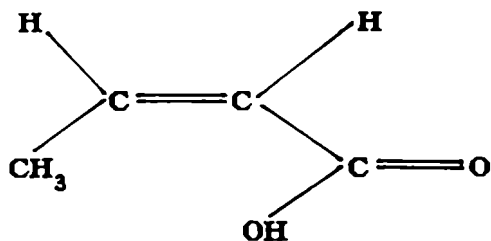
Acido Z- metilcinámico



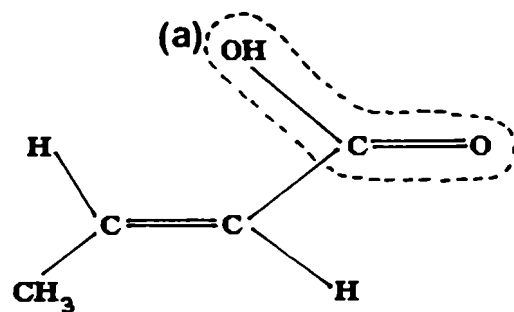
Acido cis-2-butenoico s-cis



Acido trans-2-butenoico s-cis



Acido cis-2-butenoico s-trans



Acido trans-2-butenoico s-trans

FIGURA 5.3

1-naftaldehído y 2-hidroxi-naftaldehído. Fragmentos y conformaciones moleculares empleados en el cálculo del tensor de apantallamiento magnético del protón peri (Tabla 5.3)

(a) 1-naftaldehído; (b) 2-hidroxi-naftaldehído; (c) 1-naftaldehído fragmento local; (d) 1-naftaldehído fragmento de anisotropía.

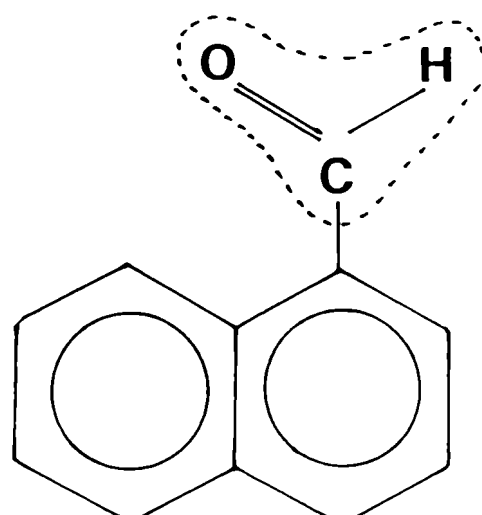
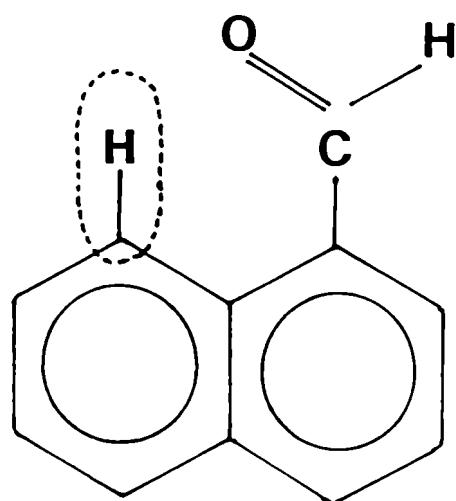
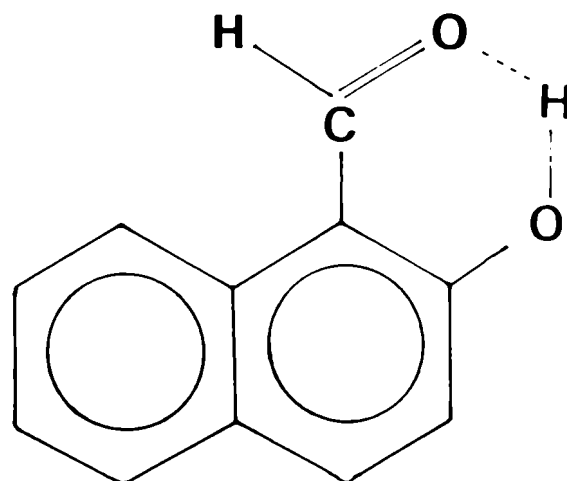
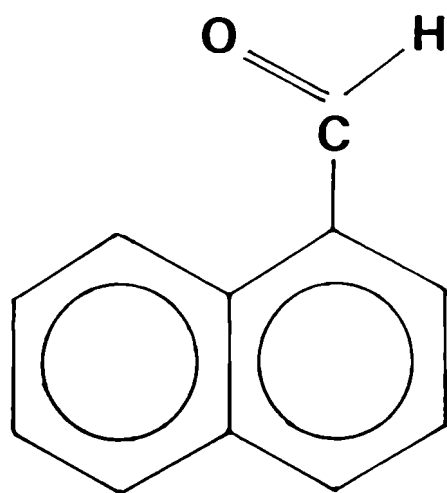


FIGURA 5.4

Análisis CLOPPA del 1-naftaldehído (Tablas 5.4 y 5.5)

(a) 1-naftaldehído, conformación A: $\theta = 0^\circ$; (b) 1-naftaldehído, conformación B: $\theta = 180^\circ$; (c) 2-hidroxi-1-naftaldehído, conformación B'; (d) (e) (f) 1-naftaldehído, fragmentos: anisotropía magnética, local y completo

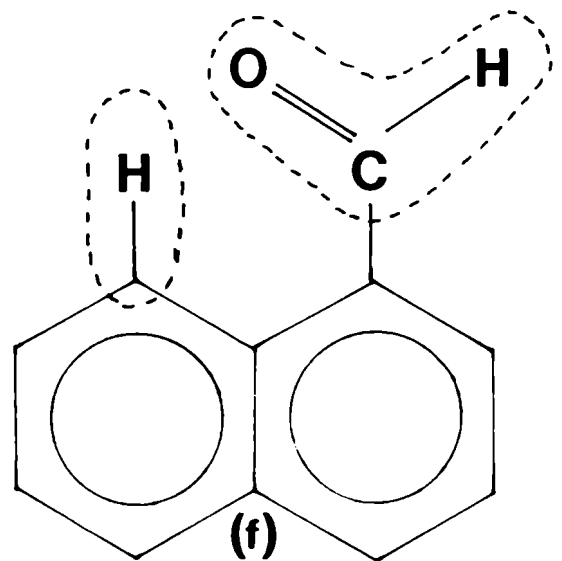
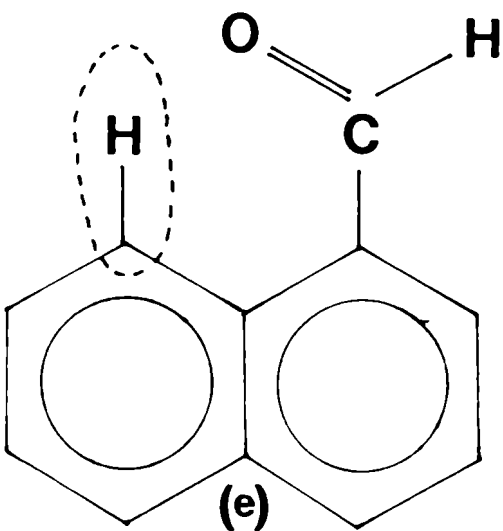
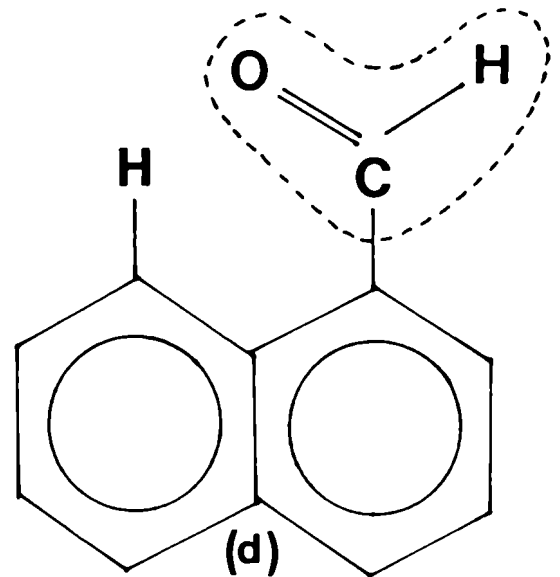
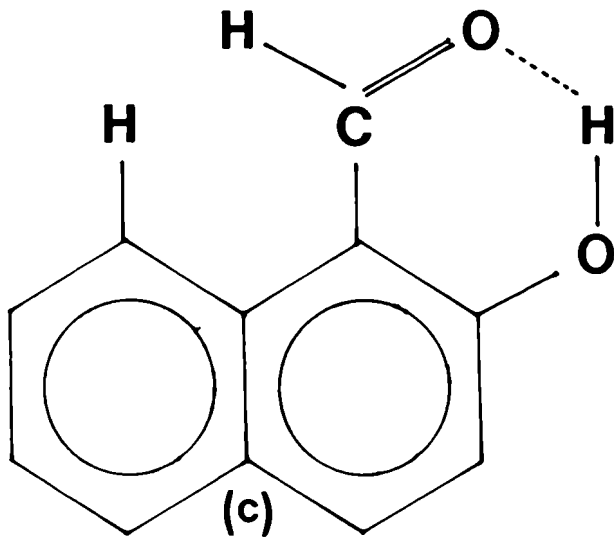
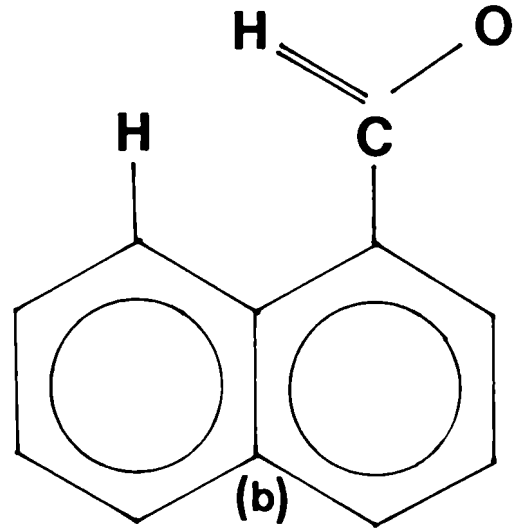
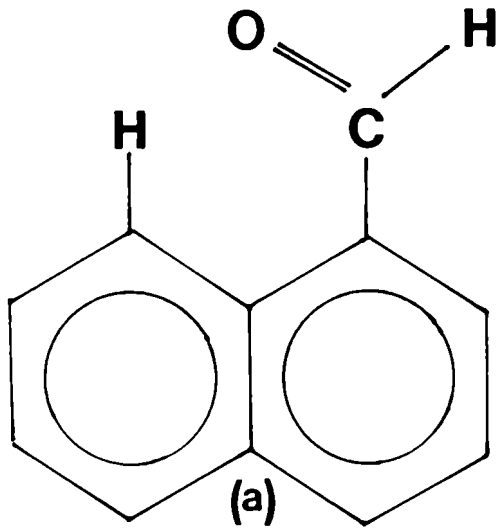


FIGURA 5.5: σ_{loc} en funcion del angulo de rotacion

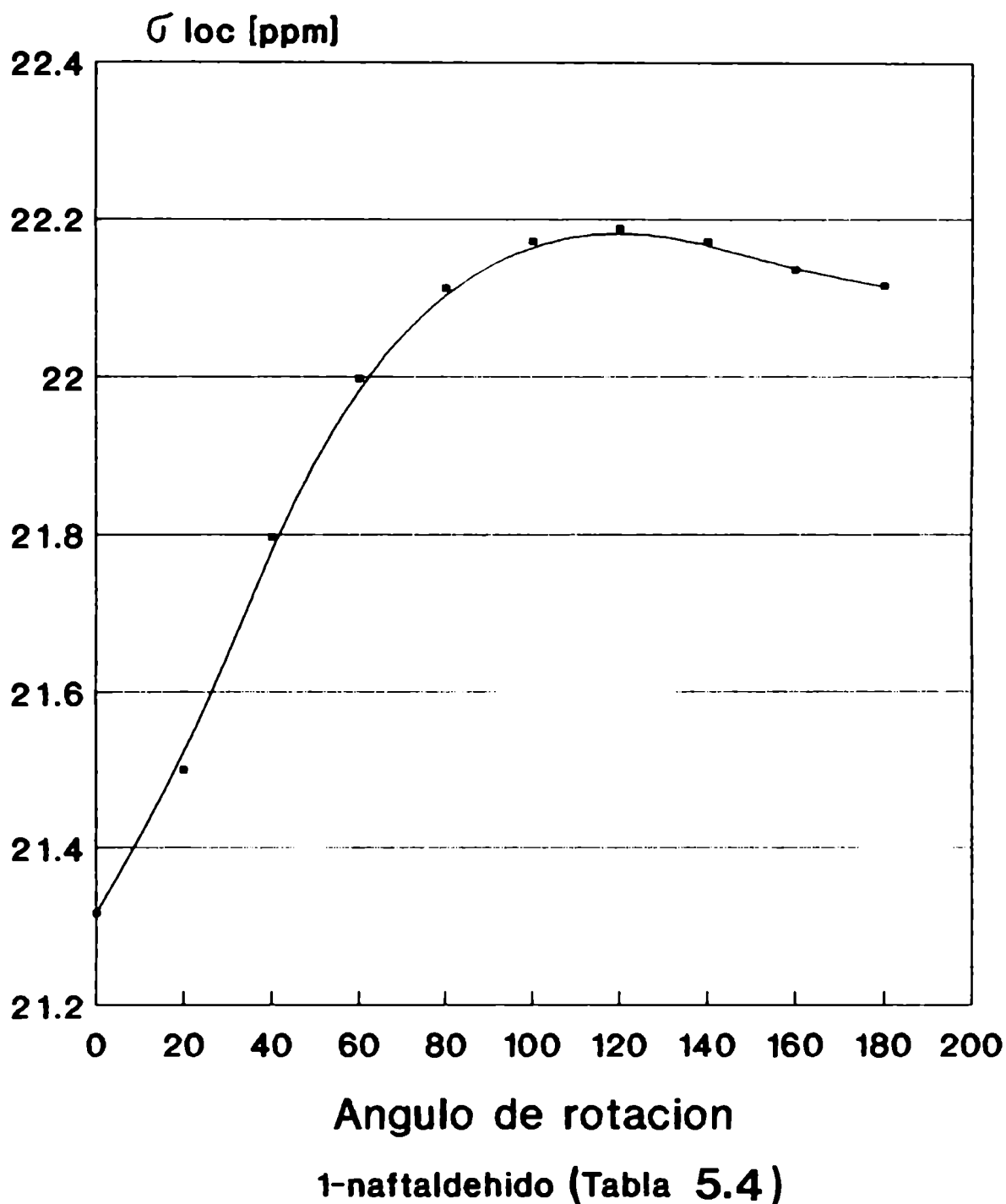
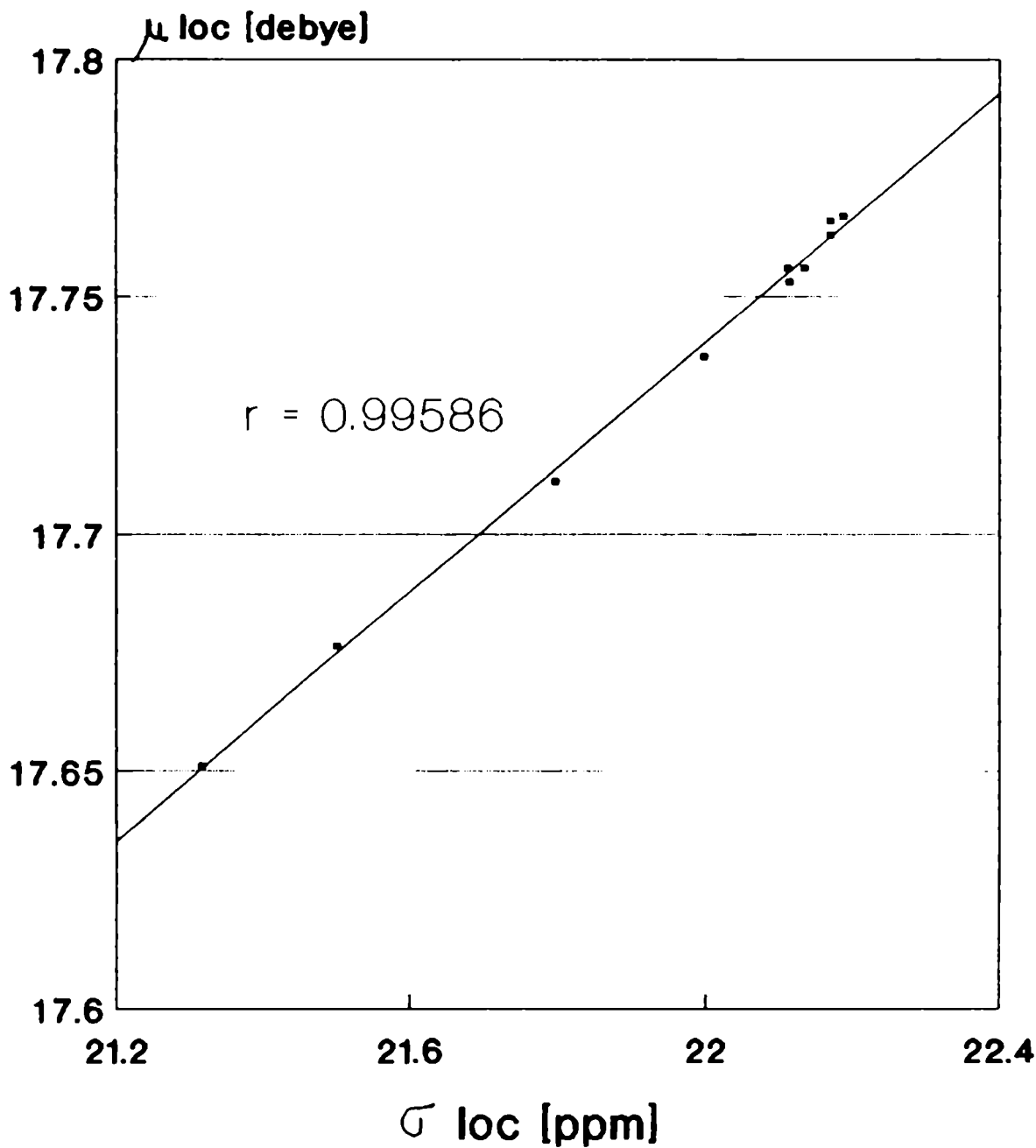


FIGURA 5.6: Correl. lineal de μ loc vs. σ loc para C-H(8)
Angulos de rotacion variables



1-naftaldehido (Tabla 5.4)

FIGURA 5.7

Fragmentos moleculares de 1-X-naftalenos y 1-X-bencenos empleados en el cálculo de los efectos espaciales sobre el tensor de apantallamiento magnético del protón H(8) y H(2) respectivamente (Tablas 5.7 y 5.8) (a) fragmento local; (b) fragmento de anisotropía

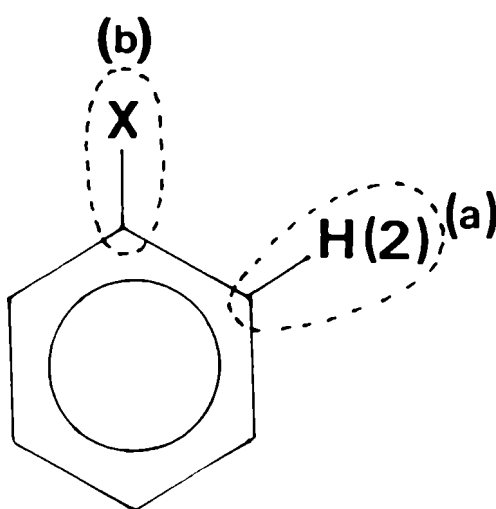
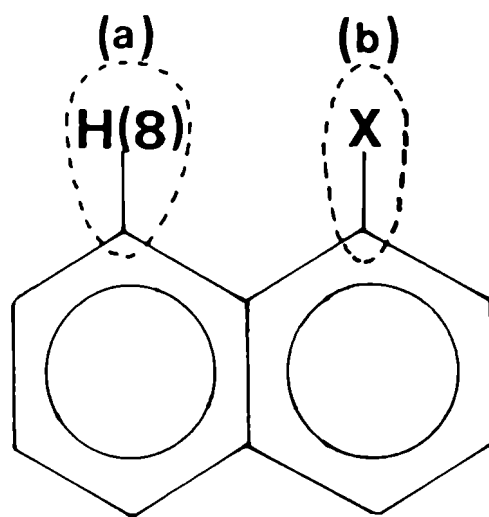
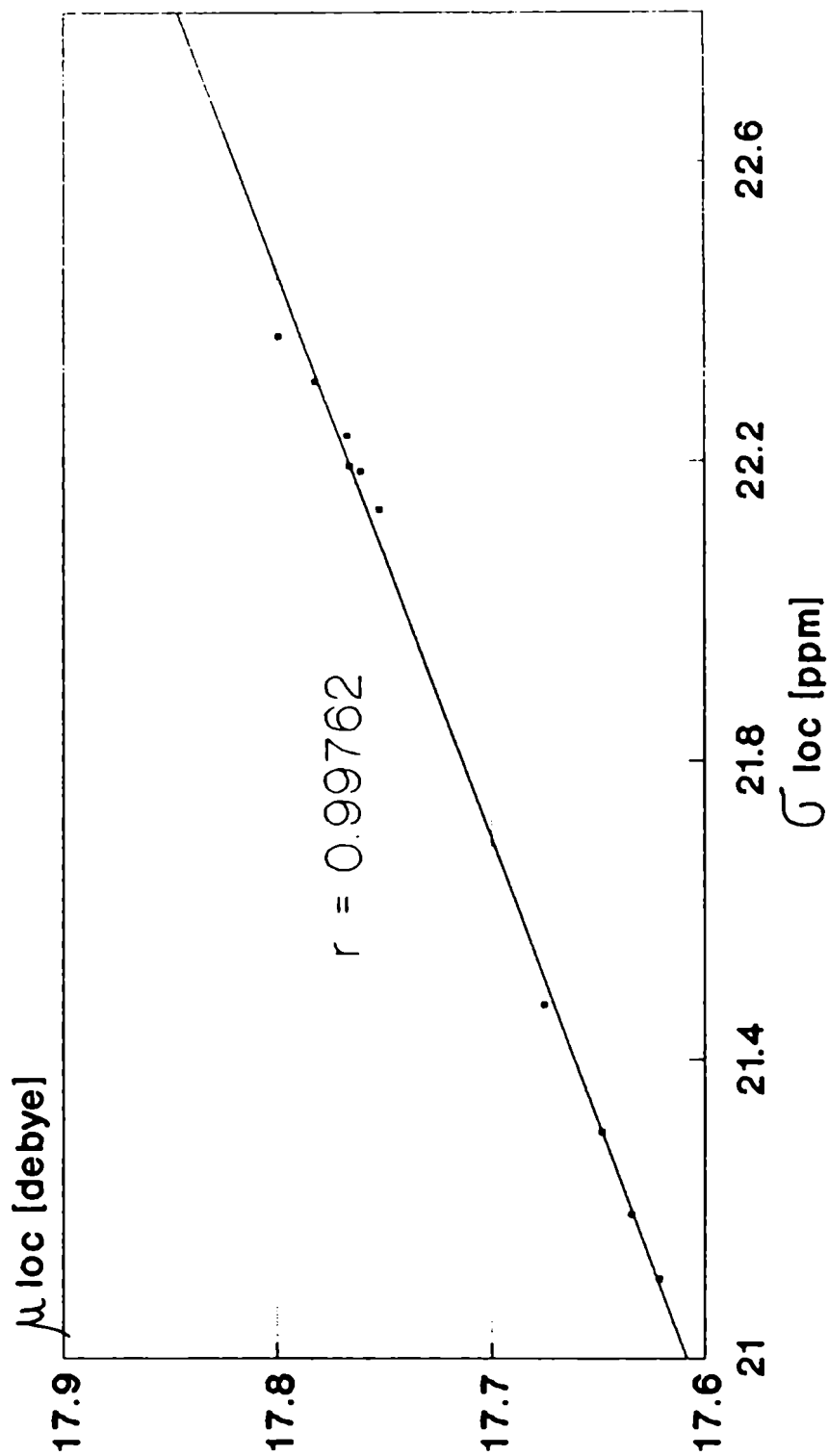
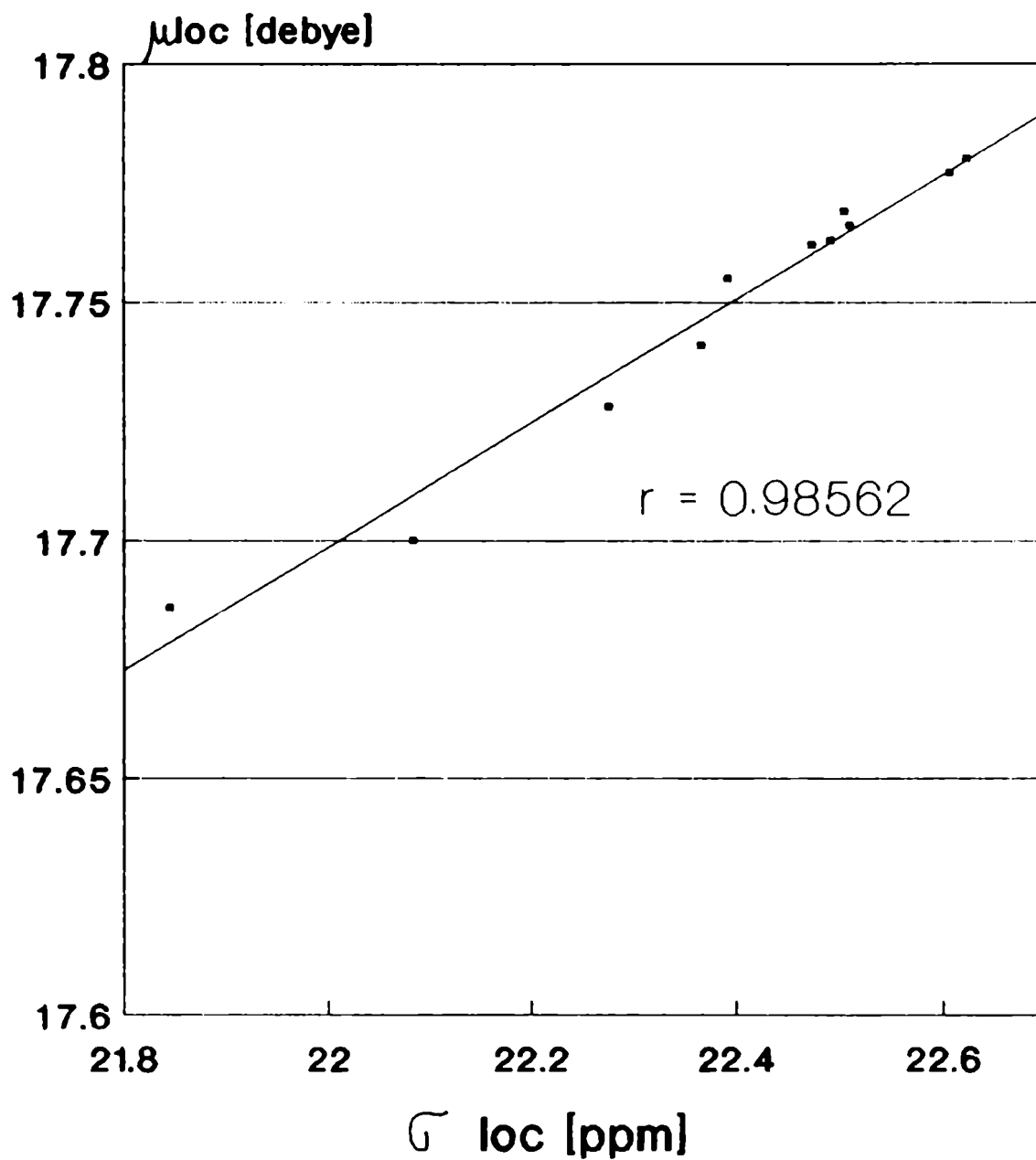


FIGURA 5.8: Correlacion lineal μ_{loc} vs. σ_{loc} para C-H(8)



Naftalenos monosustituidos (Tabla 5.9)

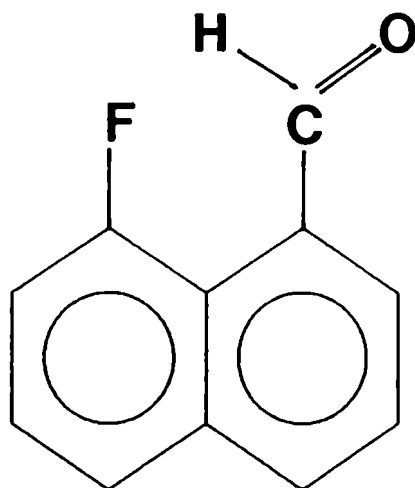
FIGURA 5.9: Correlacion lineal μ_{loc} vs σ_{loc} para C-H(2)



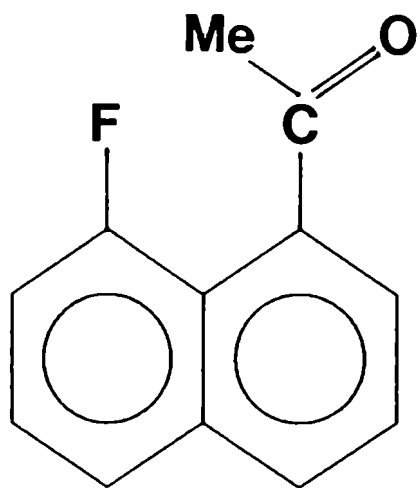
Bencenos monosustituidos (Tabla 5.9)

FIGURA 5.10

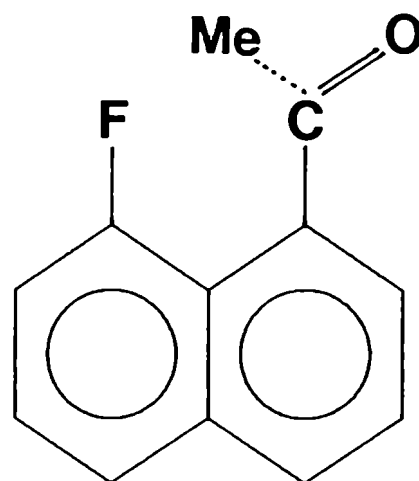
Fragmentos moleculares empleados en el cálculo de los efectos espaciales sobre el tensor de apantallamiento magnético del F^{19} en naftalenos sustituidos (Compuestos 1a, 2a, 2a', 3 y 4) (Tabla 5.12)



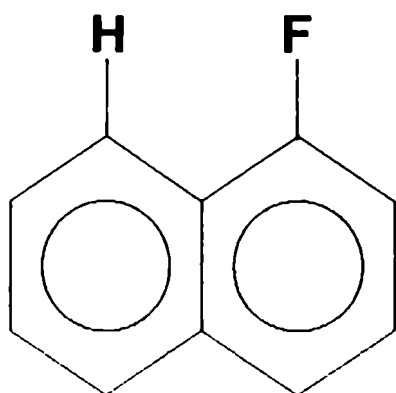
1a



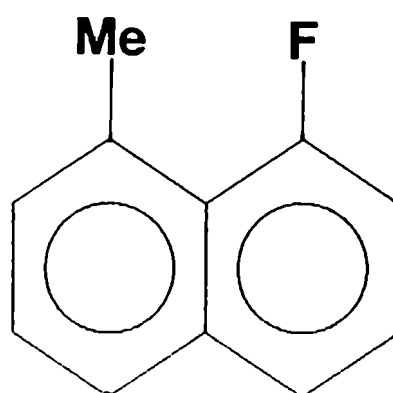
2a



2a'



3



4

FIGURA 5.11

Esquema molecular de la transición electrónica correspondiente al elemento de matriz $\langle (C-F)^* | L_{N_z} / r^3 | LP(\pi) \rangle$

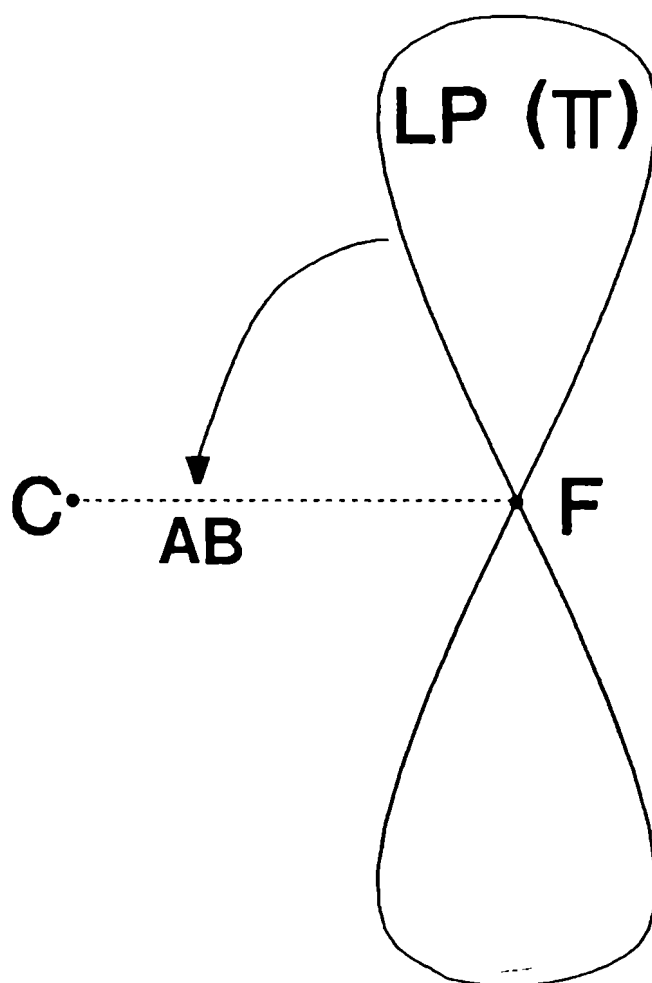


FIGURA 5.12

F-bencenos orto y para sustituidos. Fragmentos moleculares empleados en el cálculo de los efectos de sustituyente sobre el tensor de apantallamiento magnético del protón H(1) (Tabla 5.14)

(a)(b) F-benceno orto sustituido, fragmento local y fragmento global; (c) F-benceno para sustituido, fragmento local.

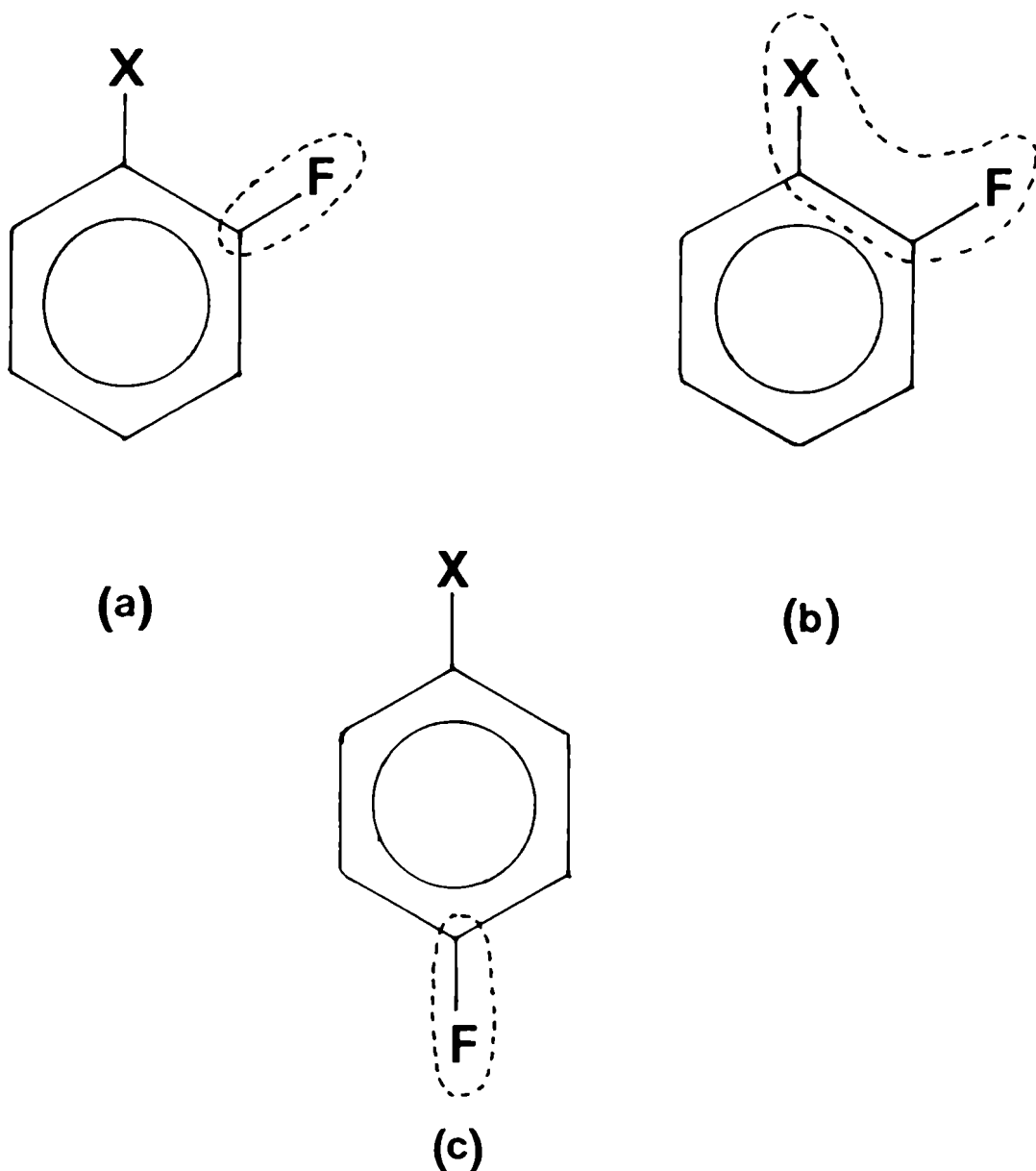


FIGURA 5.13

Ejes coordenados empleados en el cálculo del campo eléctrico intramolecular de la molécula de formaldehído (Tabla 5.15).

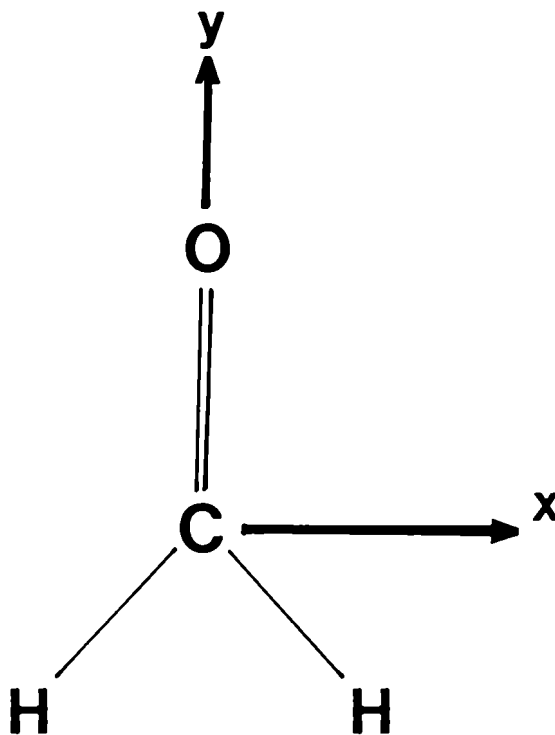


FIGURA 5.14

Contorno y ejes de coordenadas empleados en la integración numérica de la densidad electrónica para la obtención del campo eléctrico intramolecular (Tablas 5.18 y 5.19).

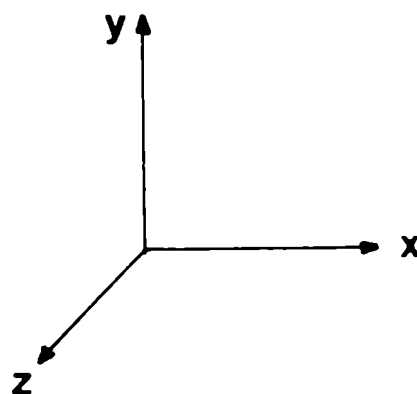
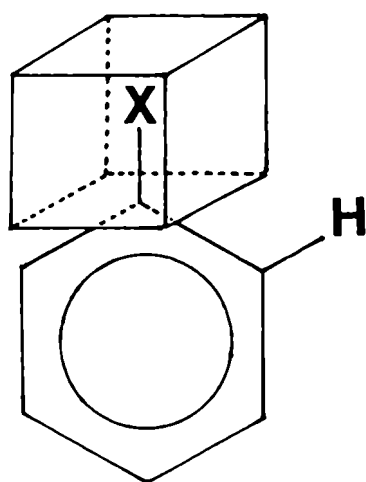
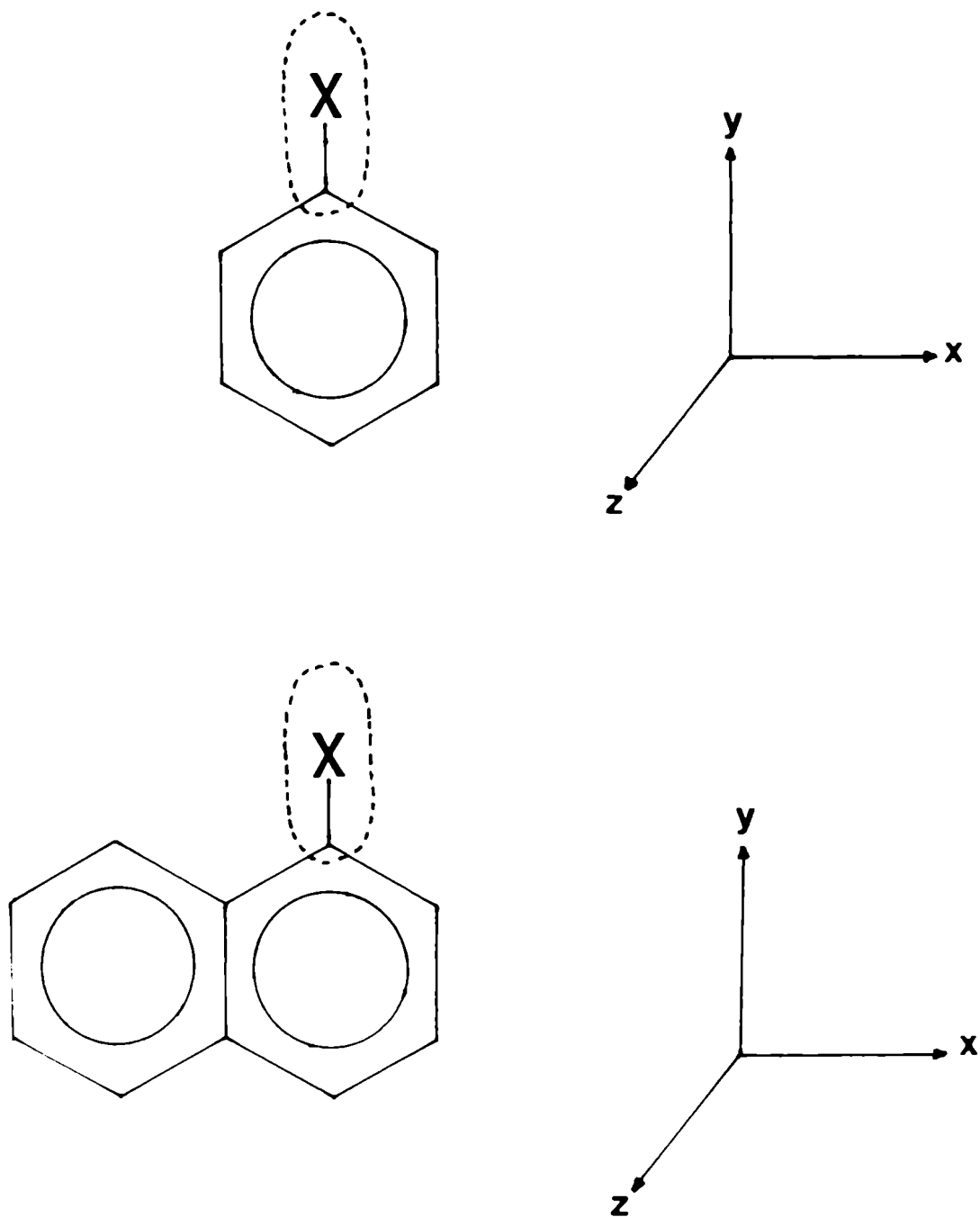


FIGURA 5.15

Orientación de ejes de coordenadas y fragmentos moleculares para el cálculo de susceptibilidades magnéticas locales (Tablas 5.20 y 5.21).



CAPITULO 6

CALCULO DE PROPIEDADES MOLECULARES MAGNETICAS EN EL GAUGE DE LANDAU^{(*)1}

6.1 CONCEPTO DE LA INVARIANCIA DE GAUGE

Sea un campo electromagnético definido por un campo eléctrico $\bar{E}(\bar{r},t)$ y un campo magnético $\bar{B}(\bar{r},t)$. Ambos campos no son independientes, pues están ligados por las ecuaciones de Maxwell. Una descripción equivalente al campo eléctrico y magnético se obtiene a partir de un potencial escalar $U(\bar{r},t)$ y un potencial vectorial $\bar{A}(\bar{r},t)$:

$$\bar{E}(\bar{r},t) = -\nabla U(\bar{r},t) - \frac{\partial}{\partial t} \bar{A}(\bar{r},t) \quad [6.1 a]$$

$$\bar{B}(\bar{r},t) = \nabla \times \bar{A}(\bar{r},t) \quad [6.1 b]$$

Sin embargo estos dos potenciales no son únicos. Puede demostrarse que los siguientes potenciales $U'(\bar{r},t)$ y $\bar{A}'(\bar{r},t)$ dan lugar al mismo campo eléctrico y magnético que los potenciales originales $U(\bar{r},t)$ y $\bar{A}(\bar{r},t)$:

$$U'(\bar{r},t) = U(\bar{r},t) - \frac{\partial}{\partial t} \Lambda(\bar{r},t) \quad [6.2 a]$$

$$\bar{A}'(\bar{r},t) = \bar{A}(\bar{r},t) + \nabla \Lambda(\bar{r},t) \quad [6.2 b]$$

donde $\Lambda(\bar{r},t)$ es un campo escalar arbitrario. La función $\Lambda(\bar{r},t)$ determina un "gauge" y el cambio de los potenciales $U(\bar{r},t)$, $\bar{A}(\bar{r},t)$ a los potenciales $U'(\bar{r},t)$, $\bar{A}'(\bar{r},t)$ se dice que es un cambio de gauge. La invariancia de gauge de la física clásica y cuántica se

¹ (*) Por abuso de lenguaje se emplea el termino "invariancia de mas usual en Quimica Cuantica que el termino "Invariancia de medida"

refiere entonces al hecho que la forma de las ecuaciones y el valor de las propiedades físicas verdaderas (concepto que se define un poco más adelante) son las mismas en cualquier gauge adoptado.

6.2 INVARIANCIA DE GAUGE EN LA FISICA CLASICA

En presencia de un campo electromagnético la fuerza (de Lorentz) sobre una partícula cargada es:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad [6.3]$$

La ecuación de movimiento se obtiene a partir de la resolución de la ecuación de Newton:

$$\frac{d \vec{r}}{d t} = \vec{F} \quad [6.4]$$

Por lo que puede apreciarse en esta ecuación sólo intervienen directamente los campos eléctrico $\vec{E}(\vec{r},t)$ y magnético $\vec{B}(\vec{r},t)$ y no los potenciales $\vec{U}(\vec{r},t)$ y $\vec{A}(\vec{r},t)$. Puede concluirse entonces que las ecuaciones de Newton son invariantes ante una transformación de gauge. Distinto es el problema en el formalismo hamiltoniano. Aquí resultan imprescindibles los potenciales escalar y vectorial magnético para obtener el hamiltoniano del sistema:

$$H(r,p,t) = 1/2m \{[p - qA(r,t)]^2 + qU(r,t)\} \quad [6.4]$$

donde \vec{p} es el momento total no $\vec{\pi} = m\vec{v}$ la cantidad de movimiento de la partícula:

$$\bar{p} = m\bar{v} + qA(\bar{r}, t) \quad [6.5]$$

Teniendo en cuenta la invariancia de medida de las ecuaciones de Newton se concluye que para dos gauge \mathcal{G} y \mathcal{G}' se cumple que:

$$r'(t) = r(t) \quad [6.6 a]$$

$$\pi'(t) = \pi(t) \quad [6.6 b]$$

A partir de la ecuación [6.5] se obtiene:

$$\bar{p}'(t) = \bar{p}(t) + q \nabla \Lambda(\bar{r}, t) \quad [6.7]$$

En esta ecuación se ve claramente que el momento total depende del gauge elegido. Esto lleva a la siguiente distinción de propiedades físicas /150/:

Magnitudes físicas verdaderas:

Aquellas que no dependen del gauge elegido: cantidad de movimiento, energía cinética etc.

Magnitudes no-físicas:

Aquellas que dependen del gauge elegido: momento total, potencial escalar, potencial vectorial magnético etc.

En verdad estas magnitudes son antes herramientas de cálculo que verdaderas propiedades físicas que caracterizan al sistema.

Puede demostrarse que la ecuación de transformación de gauge que caracteriza a una magnitud física verdadera $\mathcal{F}(r, p, t)$ al pasar de un gauge \mathcal{G} a otro \mathcal{G}' es /150/:

$$\mathcal{F}_{\mathcal{G}'}[r, p, t] = \mathcal{F}_{\mathcal{G}}[r, p + q\nabla\Lambda(r, t), t] \quad [6.8]$$

donde $\Lambda(r, t)$ es precisamente la función escalar que define la

transformación de gauge.

6.3 INVARIANCIA DE GAUGE EN MECANICA CUANTICA

En resumen se comprueba que una transformación simultánea de los operadores y del vector de estado finalmente dejan invariante a la ecuación de Schrödinger, los observables, la densidad de probabilidad y la corriente de densidad de probabilidad.

6.3.1 TRANSFORMACION DE GAUGE DE OPERADORES MECANO-CUANTICOS

Las reglas de conmutación del operador momento \hat{P} y de la posición \hat{R} en cualquier gauge son:

$$[X_i, P_j] = \hbar i \delta_{ij}, \text{ donde: } j = 1, 2, 3 [6.9]$$

Con esto puede concluirse /150/ que la forma de los operadores \hat{R} y \hat{P} es independiente del gauge:

$$\hat{R}_{\sigma'} = \hat{R}_{\sigma} \quad [6.10 \text{ a}]$$

$$\hat{P}_{\sigma'} = \hat{P}_{\sigma} \quad [6.10 \text{ b}]$$

Esto permite incluso suprimir directamente los subíndices σ y σ' de los operadores.

La regla para cuantificar a los demás operadores que dependen de r y p es la siguiente: se toma la magnitud clásica de la propiedad en cuestión y se la simetriza si fuera necesario y luego se reemplaza r por el operador \hat{R} y p por el operador \hat{P} y este será el operador mecano-cuántico de la magnitud en el gauge seleccionado.

Ejemplo 1: Operador cantidad de movimiento:

$$\pi_{\sigma} = P - q A(R,t) \quad [6.11 \text{ a}]$$

$$\pi_{\sigma'} = P - q A'(R,t) \quad [6.11 \text{ b}]$$

De la ecuación [6.2b] se obtiene entonces:

$$\pi_{\sigma'} = \pi_{\sigma} - q \nabla \Lambda(R,t) \quad [6.12]$$

Ejemplo 2: Operador hamiltoniano:

$$H_{\sigma} = 1/2m[P - q A(R,t)]^2 + q U(R,t) \quad [6.13 \text{ a}]$$

$$H_{\sigma'} = 1/2m[P - q A'(R,t)]^2 + q U'(R,t) \neq H_{\sigma} \quad [6.13 \text{ b}]$$

La conclusión importante es entonces que el operador hamiltoniano depende del gauge elegido a través de los potenciales escalar y vectorial magnético.

6.3.2 TRANSFORMACION DE GAUGE DEL VECTOR DE ESTADO

A partir de las ecuaciones [6.6a] y [6.7] puede escribirse:

$$\langle \psi'(t) | R_{\sigma'} | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | R_{\sigma} | \psi(t) \rangle \quad [6.14 \text{ a}]$$

$$\langle \psi'(t) | P_{\sigma'} | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | P_{\sigma} + q \nabla \Lambda(R,t) | \psi(t) \rangle \quad [6.14 \text{ b}]$$

Se busca entonces una transformación unitaria que transforme $|\psi(t)\rangle$ en $|\psi'(t)\rangle$ al transformar el gauge de G a G' .

En la Ref. /150/ se demuestra que la transformación unitaria buscada es:

$$|\psi'(t)\rangle = \exp[i \frac{q}{\hbar} \Lambda(R,t)] |\psi(t)\rangle \equiv T_{\chi}(t) |\psi(t)\rangle \quad [6.15]$$

De aquí se desprende inmediatamente la conservación de la densidad de probabilidad:

$$\rho'(t) = \langle \psi'(t) | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | T_{\chi}^* T_{\chi} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \rho(t) \quad [6.16]$$

Si el sistema está compuesto por varias partículas, la transformación unitaria de gauge que debe usarse es:

$$T_{\chi}(t) = T_{\chi}^{(1)} T_{\chi}^{(2)} \dots = \exp(i/\hbar [q_1 \Lambda(R_1, t) + q_2 \Lambda(R_2, t) \dots]) \quad [6.17]$$

6.3.3 INVARIANCIA DE GAUGE DE LA ECUACION DE SCHRÖDINGER

En el gauge G se tiene:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H_G |\psi(t)\rangle \quad [6.18]$$

Quiere demostrarse ahora que en otro gauge G' la ecuación de Schrödinger se escribe:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi'(t)\rangle = H_{G'} |\psi'(t)\rangle \quad [6.19]$$

El miembro izquierdo de [6.18] es:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi'(t)\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} \{ T_{\chi}(t) |\psi(t)\rangle \} = \\ &= i\hbar \left\{ \frac{d}{dt} T_{\chi}(t) \right\} |\psi(t)\rangle + i\hbar T_{\chi}(t) \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \end{aligned} \quad [6.20]$$

Por consiguiente de acuerdo a la expresión para $T_{\chi}(t)$ de la ecuación [6.15] y la ecuación de Schrödinger en el gauge G (ec. [6.18]) se tiene:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi'(t)\rangle = -q \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \Lambda(R, t) \right\} T_{\chi}(t) |\psi(t)\rangle + T_{\chi}(t) H_G(t) |\psi(t)\rangle$$

$$= \{-q \frac{\partial}{\partial t} \Lambda(R,t) + \tilde{H}_0(t)\} |\psi'(t)\rangle \quad [6.21]$$

donde:

$$\tilde{H}_0(t) = T_\chi(t) H_0 T_\chi^*(t) \quad [6.22]$$

es la transformada del operador H_0 bajo la transformación unitaria T_χ .

En conclusión se habrá demostrado la invariancia de medida de la ecuación de Schrödinger si se cumple que:

$$H_{0'}(t) = \tilde{H}_0(t) - q \frac{\partial}{\partial t} \Lambda(R,t) \quad [6.23]$$

Para eso primeramente se obtiene una expresión explícita para \tilde{H}_0 :

$$\tilde{H}_0(t) = 1/2m [\tilde{P} - q A(\tilde{R},t)]^2 + q U(\tilde{R},t) \quad [6.24]$$

donde \tilde{P} y \tilde{R} designan a los operadores transformados:

$$\tilde{R} = T_\chi(t) R T_\chi^*(t) \quad [6.25a]$$

$$\tilde{P} = T_\chi(t) P T_\chi^*(t) = P - q \nabla \Lambda(R,t) \quad [6.25b]$$

El último término de [6.25b] se obtiene a partir de:

$$[P, T_\chi^\dagger] = T_\chi^\dagger \nabla \{-q/\hbar \Lambda(R,t)\} \quad [6.25c]$$

Sustituyendo los resultados de [6.25a] y [6.25b] en [6.24] se obtiene:

$$\tilde{H}_0(t) = 1/2m [P - q A(R,t) - q \nabla \Lambda(R,t)]^2 + q U(R,t) \quad [6.26]$$

Por otro lado partiendo de la ecuación [6.13b] y sustituyendo en ella los resultados de las ecuaciones [6.2a] y [6.2b] se tiene:

$$\begin{aligned} H_{0'} &= 1/2m [P - q A'(R,t)]^2 + q U'(R,t) = \\ &= 1/2m [P - q A(R,t) - q \nabla \Lambda(R,t)]^2 + q U(R,t) - q \frac{\partial}{\partial t} \Lambda(R,t) \end{aligned} \quad [6.27]$$

y de aquí es evidente que se cumple la ecuación [6.23] teniendo en

cuenta la expresión de \tilde{H}_0 (ecuación [6.26]) o sea:

$$H_G(t) = \tilde{H}_0(t) - q \frac{\partial}{\partial t} \chi(R,t)$$

6.3.4 INVARIANCIA DE GAUGE DE PROPIEDADES FISICAS VERDADERAS

Al medir una propiedad física verdadera A en el instante t descrito por una función de onda $|\psi(t)\rangle$ se obtiene uno de los autovalores de ese operador:

$$A|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle \quad [6.28]$$

La probabilidad de obtener el autovalor " a_n " es según los postulados de la mecánica cuántica:

$$\mathcal{P}_n = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2 \quad [6.29]$$

Al pasar del gauge G al gauge G' la situación se modifica de la siguiente forma:

$$|\varphi'_n\rangle = T_\chi|\varphi_n\rangle \quad [6.30]$$

$$A' = T_\chi A T_\chi^\dagger \quad [6.31]$$

Por lo tanto la ecuación de autovalores en el gauge G' es:

$$A'|\varphi'_n\rangle = T_\chi A T_\chi^\dagger T_\chi|\varphi_n\rangle = T_\chi A|\varphi_n\rangle = T_\chi a_n|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi'_n\rangle \quad [6.32]$$

O sea que a_n sigue siendo un posible autovalor del operador A . La probabilidad de ese autovalor es:

$$\mathcal{P}'_n = |\langle\varphi'_n|\psi'\rangle|^2 = |\langle\varphi_n|T_\chi^\dagger T_\chi|\psi\rangle|^2 = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2 = \mathcal{P}_n \quad [6.33]$$

En resumen se ha demostrado que las probabilidades de obtener un cierto autovalor es independiente del gauge elegido. En otras palabras, los resultados de la medición de una propiedad física

verdadera son independientes del gauge.

6.4 EL GAUGE DE COULOMB Y EL GAUGE DE LANDAU

El gauge usual para el cálculo de propiedades magnéticas moleculares es el gauge de Coulomb, el cual es caracterizado por el siguiente vector potencial magnético /151/:

$$A^C(r-r_0) = 1/2 B \times (r-r_0) \quad [6.34]$$

Con esto el campo magnético:

$$B = \nabla \times A^C \quad [6.35]$$

es invariante ante una transformación de gauge /151,152/

$$A^C \longrightarrow A^C + \nabla \Lambda \quad [6.36]$$

donde de acuerdo a la ecuación [6.2b] $\Lambda(r)$ es una función arbitraria de las coordenadas de posición.

Como se vio en el párrafo anterior, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula de carga q , que no es más que una ecuación de autovalores particular, es invariante ante un cambio de gauge:

$$h' \psi' = \varepsilon \psi' \quad [6.37]$$

donde ε es independiente del gauge adoptado y:

$$\psi \rightarrow \psi' = \psi \exp(iq/\hbar \Lambda) \quad [6.38a]$$

$$h \rightarrow h' = \exp(iq/\hbar \Lambda) h \exp(-iq/\hbar \Lambda) \quad [6.38b]$$

de acuerdo a las ecuaciones [6.15] y [6.22] (donde se ha tomado simplemente $t = 0$).

La transformación de gauge más simple que pueda realizarse es la traslación del origen de coordenadas:

$$r' \rightarrow r'' = r' + d \quad [6.39]$$

donde d es un vector arbitrario. Esto corresponde a la función $\Lambda(r)$

$$\Lambda(r) = d \cdot A^{C'} \quad [6.40]$$

para

$$A^{C''} = A^{C'} + \nabla \Lambda \quad [6.41]$$

$$A^{C'} = A^C(r - r') = 1/2 B \times (r - r') \quad [6.42]$$

Para demostrar que la función $\Lambda(r)$ dada en la ecuación [6.40] es la correcta se debe probar que:

$$A^{C''} \equiv 1/2 B \times (r - r'') = A^{C'} + \nabla \Lambda \quad [6.43]$$

donde $A^{C'}$ y $\Lambda(r)$ están dados por las ecuaciones [6.42] y [6.40] respectivamente. El resultado se obtiene por cálculo directo.

Una transformación de gauge interesante es la de Landau [151, 152, 153], la cual está caracterizada por la función de transformación:

$$\Lambda = 1/2(B_x yz + B_y zx + B_z xy) \quad [6.44]$$

y la resultante transformación del vector potencial magnético A es:

$$A_{\alpha}^{\mathcal{L}} = A_{\alpha}^C + \nabla_{\alpha} \Lambda \quad [6.45]$$

En forma explícita:

$$A^{\mathcal{L}} = B_y z \hat{i} + B_z x \hat{j} + B_x y \hat{k} \quad [6.46]$$

Con una notación compacta puede escribirse:

$$A_{\alpha}^{\mathcal{L}} = B_{\beta} r_{\gamma} \quad [6.47]$$

donde α, β, γ son permutaciones cíclicas de x, y, z .

Resulta interesante comparar las expresiones explícitas del vector potencial magnético A en los gauge de Coulomb y Landau:

$$A^{\mathcal{L}} = B_y z \hat{i} + B_z x \hat{j} + B_x y \hat{k} \quad [6.46']$$

$$A^C = 1/2 \{ (B_y z - B_z y) \hat{i} + (B_z x - B_x z) \hat{j} + (B_x y - B_y x) \hat{k} \} \quad [6.48]$$

Intuitivamente puede expresarse que la diferencia radica en una "simetría" del potencial de Coulomb.

Es de notar además que el vector potencial magnético en el gauge de Landau también tiene divergencia nula como en el gauge de Coulomb:

$$\nabla_{\alpha} A_{\alpha}^{\mathcal{L}} = 0 = \nabla_{\alpha} A_{\alpha}^C \quad [6.49]$$

Aquí como en el resto del capítulo se emplea la convención de Einstein de suma sobre subíndices repetidos.

El hamiltoniano de un electrón en el gauge de Coulomb es (masa m y carga $-e$):

$$h_C = \frac{1}{2m} (p_{\alpha} + \frac{e}{c} A_{\alpha}^C)^2 \quad [6.50]$$

Con la transformación de gauge de Landau este hamiltoniano se convierte en:

$$h_C \rightarrow h_{\mathcal{L}} = h_0 + h_{\mathcal{L}}^{(1)} + \frac{1}{2} h_{\mathcal{L}}^{(2)} \quad [6.51]$$

donde:

$$h_0 = \frac{1}{2m} p_{\alpha}^2 \quad [6.52a]$$

$$h_{\mathcal{L}}^{(1)} = \frac{e}{mc} A_{\alpha}^{\mathcal{L}} p_{\alpha} = \frac{e}{mc} (B_y z p_x + B_z x p_y + B_x y p_z) \quad [6.52b]$$

$$h_{\mathcal{L}}^{(2)} = \frac{e^2}{mc^2} A_{\alpha}^{\mathcal{L}} A_{\alpha}^{\mathcal{L}} = \frac{e^2}{mc^2} (B_x^2 y^2 + B_y^2 z^2 + B_z^2 x^2) \quad [6.52c]$$

En caso de tener una molécula con n electrones y N núcleos el hamiltoniano Born-Oppenheimer no perturbado es:

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{p_i^2}{2m} - e^2 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad [6.53]$$

Las autofunciones de este hamiltoniano serán designadas con $|j\rangle$.

En presencia de un campo magnético B_{α} los hamiltonianos de primer y segundo orden en el gauge de Landau se convierten en:

$$H_{\mathcal{L}}^B = \frac{e}{mc} \sum_{i=1}^n (A_{\alpha}^{\mathcal{L}} p_{\alpha})_i \quad [6.54a]$$

$$H_{\mathcal{L}}^{BB} = \frac{e^2}{mc^2} (B_x^2 \sum_{i=1}^n y_i^2 + B_y^2 \sum_{i=1}^n z_i^2 + B_z^2 \sum_{i=1}^n x_i^2) \quad [6.54b]$$

El hamiltoniano total se escribe:

$$H_{\mathcal{L}} = H_0 + H_{\mathcal{L}}^B + \frac{1}{2} H_{\mathcal{L}}^{BB} \quad [6.55]$$

6.5 SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA EN EL GAUGE DE LANDAU

En el estado de referencia $|a\rangle$ la contribución diamagnética al tensor de susceptibilidad diamagnética es /154/:

$$\chi_{xx}^{d\mathcal{L}} = - \frac{\partial^2}{\partial B_x^2} \langle a | \frac{1}{2} H_{\mathcal{L}}^{BB} | a \rangle = - \frac{e^2}{m c^2} \langle a | \sum_{i=1}^n y_i^2 | a \rangle \quad [6.56a]$$

$$\chi_{xy}^{d\mathcal{L}} = 0 \quad [6.56b]$$

Las otras componentes del tensor se obtienen por permutación cíclica de los índices x, y, z .

Es notable el hecho que la contribución diamagnética al tensor de susceptibilidad magnética sea diagonal en todo sistema de coordenadas elegido.

La contribución paramagnética a la susceptibilidad magnética se obtiene a partir de la teoría de perturbaciones /154/:

$$\chi_{xx}^{p\mathcal{L}} = \frac{e^2}{m^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | \sum_{i=1}^n (y p_z)_i | j \rangle \langle j | \sum_{i=1}^n (y p_z)_i | a \rangle) \quad [6.57a]$$

$$\chi_{xy}^{p\mathcal{L}} = \frac{e^2}{m^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | \sum_{i=1}^n (y p_z)_i | j \rangle \langle j | \sum_{i=1}^n (z p_x)_i | a \rangle) \quad [6.57b]$$

donde:

$$\hbar \omega_{ja} = E_j - E_a \quad [6.58]$$

es la energía de transición entre el estado fundamental $|a\rangle$ y los estados excitados $|j\rangle$.

Las otras componentes del tensor se obtienen por permutación cíclica de los índices.

La contribución paramagnética es así un tensor simétrico al igual que en el gauge de Coulomb. El término diamagnético es siempre diagonal como se ve de la ecuación [6.56b], en cambio el término paramagnético sólo es diagonal en el sistema de ejes principales.

Como consecuencia del hecho que la contribución diamagnética es diagonal, las componentes extra-diagonales son paramagnéticas y

muy notablemente son independientes del origen de coordenadas en el gauge de Landau.

De las ecuaciones [6.57a] y [6.57b] se desprende que las susceptibilidades paramagnéticas son más sencillas de calcular en el gauge de Landau que en el de Coulomb, por cuanto operando con el momento canónico $p = -i\hbar\nabla$ sobre una determinada gaussiana, es decir simplemente derivando, se obtiene una combinación lineal de dos gaussianas, lo cual es fácilmente manejable.

6.6 APANTALLAMIENTO MAGNETICO EN EL GAUGE DE LANDAU

Si el núcleo I tiene un dipolo magnético intrínseco μ_I , entonces el vector potencial magnético que actúa sobre el electrón i debido al dipolo nuclear es:

$$A_{i\alpha}^{\mu I} = \frac{1}{e} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \mu_{I\beta} E_{I\gamma}^i \quad [6.59]$$

donde:

$$E_{I\gamma}^i = e \frac{r_{i\gamma} - R_{I\gamma}}{|r_i - R_I|^3} \quad [6.60]$$

es el campo eléctrico del electrón i sobre el núcleo I. $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ es la densidad de Levi-Civita:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 0 & \text{si dos subíndices son iguales} \\ +1 & \text{si } \alpha\beta\gamma \text{ es una permutación par de xyz} \\ -1 & \text{si } \alpha\beta\gamma \text{ es una permutación impar de xyz} \end{cases}$$

En presencia del dipolo magnético nuclear existen dos términos adicionales en el hamiltoniano [6.53]:

$$H^{\mu I} = - \mu_{I\alpha} B_{I\alpha}^n \quad [6.61]$$

$$H_{\mathcal{L}}^{\mu I B} = \frac{e^2}{m c} \sum_{i=1}^n (A_{\alpha}^{\mu I} A_{\alpha}^{\mathcal{L}})_i \quad [6.62]$$

donde el operador de campo magnético de los electrones sobre el núcleo I en ausencia de campo magnético externo es:

$$B_{I\alpha}^n = - \frac{e}{m c} M_{I\alpha}^n ; \quad M_{I\alpha}^n = \frac{1}{e} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{i=1}^n E_{I\beta}^i p_{i\gamma} \quad [6.63]$$

En el gauge de Landau para el potencial vector magnético la contribución diamagnética para el apantallamiento magnético nuclear del núcleo I se convierte en:

$$\sigma_{xx}^{dI\mathcal{L}} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_{Ix} \partial B_x} \langle a | H_{\mathcal{L}}^{\mu I B} | a \rangle = \frac{e}{m c^2} \langle a | \sum_{i=1}^n y_i E_{Iy}^i | a \rangle$$

$$\sigma_{yx}^{dI\mathcal{L}} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_{Ix} \partial B_y} \langle a | H_{\mathcal{L}}^{\mu I B} | a \rangle = - \frac{e}{m c^2} \langle a | \sum_{i=1}^n y_i E_{Ix}^i | a \rangle \quad [6.64]$$

Otras componentes no nulas pueden obtenerse por permutación cíclica de los índices x, y, z.

Es llamativo que para cualquier sistema de coordenadas:

$$\sigma_{xy}^{dI\mathcal{L}} = \sigma_{yz}^{dI\mathcal{L}} = \sigma_{zx}^{dI\mathcal{L}} = 0 \quad [6.65]$$

En total se tiene entonces seis componentes no-nulas para el término diamagnético del tensor de apantallamiento.

La contribución paramagnética al tensor de apantallamiento resulta en el gauge de Landau:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^{pI\mathcal{L}} &= - \frac{e^2}{m^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | M_{Ix}^n | j \rangle \langle j | \sum_{i=1}^n (y p_z)_i | a \rangle) \\ \sigma_{xy}^{pI\mathcal{L}} &= - \frac{e^2}{m^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | M_{Ix}^n | j \rangle \langle j | \sum_{i=1}^n (z p_x)_i | a \rangle) \quad [6.66] \end{aligned}$$

En ausencia de simetría molecular se tiene entonces un tensor asimétrico con nueve componentes independientes.

6.7 CONEXION ENTRE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS EN LOS GAUGE DE LANDAU Y COULOMB

En el gauge de Coulomb las contribuciones diamagnéticas a la susceptibilidad magnética y al tensor de apantallamiento magnético son respectivamente /155, 156/:

$$\chi_{\alpha\beta}^{dC} = - \frac{e^2}{4 m c^2} \langle a | \sum_{i=1}^n (r_\gamma^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta)_i | a \rangle \quad [6.67a]$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{dIC} = \frac{e}{2 m c^2} \langle a | \sum_{i=1}^n (r_{i\gamma} E_{i\gamma}^i \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} E_{i\beta}^i) | a \rangle \quad [6.67b]$$

A partir de las ecuaciones [6.57a,b] se obtiene:

$$\chi_{xx}^{dC} = 1/4 (\chi_{xx}^{d\mathcal{L}} + \chi_{yy}^{d\mathcal{L}}) \quad [6.68a]$$

...

$$\chi_{\alpha\alpha}^{d\mathcal{L}} = 1/2 \chi_{\alpha\alpha}^{d\mathcal{L}} \quad [6.68b]$$

y a partir de las ecuaciones [6.64] se obtiene:

$$\sigma_{xx}^{dIC} = 1/2(\sigma_{xx}^{dI\mathcal{L}} + \sigma_{yy}^{dI\mathcal{L}}) \quad [6.69a]$$

$$\sigma_{yx}^{dIC} = 1/2 \sigma_{yx}^{dI\mathcal{L}} \quad [6.69b]$$

....,

$$\sigma_{\alpha\alpha}^{dIC} = \sigma_{\alpha\alpha}^{dI\mathcal{L}} \quad [6.69c]$$

Para obtener las relaciones entre las contribuciones paramagnéticas en ambos gauge se consideran las identidades:

$$\sum (xp_y)_i = 1/2 L_z + 1/2 \sum (xp_y + yp_x)_i \quad [6.70]$$

donde L_z es el operador de momento angular total:

$$L_z = \sum_{i=1}^n I_{i,z} \quad [6.71]$$

y el conmutador:

$$[H_0, \sum_{i=1}^n (xy)_i] = - \frac{i \hbar}{m} \sum_{i=1}^n (xp_y + yp_x)_i \quad [6.72]$$

Para los elementos fuera de la diagonal se tiene:

$$\langle a | \sum_{i=1}^n (xp_y)_i | j \rangle = 1/2 \langle a | L_z | j \rangle - \frac{i m}{2} \omega_{ja} \langle a | \sum_{i=1}^n (xy)_i | j \rangle \quad [6.73]$$

Por permutación cíclica se obtienen todas las componentes del tensor.

A partir de las ecuaciones de las contribuciones paramagnéticas al tensor de susceptibilidad y apantallamiento magnético en el gauge de Coulomb /155, 156/

$$\chi_{\alpha\beta}^{FC} = \frac{e^2}{4m^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | L_\alpha | j \rangle \langle j | L_\beta | a \rangle) \quad [6.74]$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{PIC} = \frac{e^2}{2m^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | M_{I\alpha}^n | j \rangle \langle j | L_\beta | a \rangle) \quad [6.75]$$

y utilizando la ecuación [6.29] se tiene:

$$\chi_{xx}^{p\mathcal{L}} = \chi_{xx}^{p\mathcal{C}} + 1/4 (\chi_{yy}^{d\mathcal{L}} - 3 \chi_{xx}^{d\mathcal{L}}) \quad [6.76a]$$

$$\chi_{xy}^{\mathcal{L}} \equiv \chi_{xy}^{p\mathcal{L}} = \chi_{xy}^{p\mathcal{C}} + \chi_{xy}^{d\mathcal{C}} \equiv \chi_{xy}^{\mathcal{C}} \quad [6.76b]$$

....,

$$\chi_{\alpha\beta}^{p\mathcal{L}} + \chi_{\alpha\beta}^{d\mathcal{L}} \equiv \chi_{\alpha\beta}^{\mathcal{L}} = \chi_{\alpha\beta}^{\mathcal{C}} \equiv \chi_{\alpha\beta}^{p\mathcal{C}} + \chi_{\alpha\beta}^{d\mathcal{C}} \quad [6.76c]$$

$$\sigma_{xx}^{pI\mathcal{L}} = \sigma_{xx}^{pI\mathcal{C}} + 1/2 (\sigma_{yy}^{dI\mathcal{L}} - \sigma_{xx}^{dI\mathcal{L}}) \quad [6.77a]$$

$$\sigma_{xy}^{I\mathcal{L}} \equiv \sigma_{xy}^{pI\mathcal{L}} = \sigma_{xy}^{pI\mathcal{C}} + \sigma_{xy}^{dI\mathcal{C}} \equiv \sigma_{xy}^{I\mathcal{C}} \quad [6.77b]$$

$$\sigma_{yx}^{pI\mathcal{L}} = \sigma_{yx}^{pI\mathcal{C}} - \sigma_{yx}^{dI\mathcal{C}} \quad [6.77c]$$

....,

$$\sigma_{\alpha\beta}^{pI\mathcal{L}} + \sigma_{\alpha\beta}^{dI\mathcal{L}} \equiv \sigma_{\alpha\beta}^{I\mathcal{L}} = \sigma_{\alpha\beta}^{I\mathcal{C}} \equiv \sigma_{\alpha\beta}^{dI\mathcal{C}} + \sigma_{\alpha\beta}^{pI\mathcal{C}} \quad [6.77d]$$

Las ecuaciones [6.68] y [6.69] se cumplen exactamente para cualquier base, en cambio las ecuaciones [6.76] y [6.77] sólo se cumplirán si se cumple el teorema hipervirial [6.73] /157/. Las ecuaciones [6.76] y [6.77] se cumplirán en forma exacta para los autoestados de Hartree-Fock exactos $|a\rangle$ y $|j\rangle$ ó lo que es lo mismo si la base es completa.

6.8 DEPENDENCIA DEL ORIGEN DE COORDENADAS DE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS EN EL GAUGE DE LANDAU

A continuación se estudian las condiciones de invariancia de las propiedades magnéticas en el gauge de Landau ante una traslación

arbitraria del origen de coordenadas y las reglas de suma /155-158/ que se desprenden de ellas.

Un desplazamiento del origen de coordenadas

$$r' \rightarrow r'' = r' + d \quad [6.67]$$

puede ser interpretado como una transformación de gauge del vector potencial de Landau:

$$A_{\alpha}^{\mathcal{L}'} \rightarrow A_{\alpha}^{\mathcal{L}''} = A_{\alpha}^{\mathcal{L}'} + \nabla_{\alpha} \mathcal{L} \quad [6.68]$$

donde

$$\mathcal{L} = B_y d_z x + B_z d_x y + B_x d_y z \quad [6.69]$$

La susceptibilidad magnética se convierte en:

$$\chi_{xx}^{d\mathcal{L}}(r'') = \chi_{xx}^{d\mathcal{L}}(r') + \frac{e^2}{m^2 c^2} [2 \langle a | \sum_{i=1}^n (y_i - y') | a \rangle d_y - n d_y^2] \quad [6.70a]$$

$$\chi_{xx}^{p\mathcal{L}}(r'') = \chi_{xx}^{p\mathcal{L}}(r') + \frac{e^2}{m^2 c^2} [2 (T_x, P_x)_{-1} d_y - (P_z, P_z)_{-1} d_y^2] \quad [6.70b]$$

$$\chi_{xy}^{p\mathcal{L}}(r'') = \chi_{xy}^{p\mathcal{L}}(r') - \frac{e^2}{m^2 c^2} [(T_x, P_x)_{-1} d_z + (T_y, P_z)_{-1} - (P_z, P_x)_{-1} d_y d_z] \quad [70c]$$

y para el apantallamiento magnético del núcleo I

$$\sigma_{xx}^{dI\mathcal{L}}(r'') = \sigma_{xx}^{dI\mathcal{L}}(r') - \frac{e}{m c^2} \langle a | E_{Iy}^n | a \rangle d_y \quad [6.71a]$$

$$\sigma_{xx}^{pI\mathcal{L}}(r'') = \sigma_{xx}^{pI\mathcal{L}}(r') - \frac{e^2}{m^2 c^2} (M_{Ix}^n, P_z)_{-1} d_y \quad [6.71b]$$

$$\sigma_{yx}^{dI\mathcal{L}}(r'') = \sigma_{yx}^{dI\mathcal{L}}(r') - \frac{e}{m c^2} \langle a | E_{Ix}^n | a \rangle d_y \quad [6.71c]$$

$$\sigma_{yx}^{pI\mathcal{L}}(r'') = \sigma_{yx}^{pI\mathcal{L}}(r') - \frac{e^2}{m^2 c^2} (M_{Iy}^n, P_z)_{-1} d_y \quad [6.71d]$$

$$\sigma_{xy}^{pI\mathcal{L}}(r'') = \sigma_{xy}^{pI\mathcal{L}}(r') - \frac{e^2}{m^2 c^2} (M_{Ix}^n, P_z)_{-1} d_z \quad [6.71e]$$

donde:

$$P_\alpha = \sum_{i=1}^n P_{i\alpha} \quad E_{I\alpha}^n = \sum_{i=1}^n E_{I\alpha}^i \quad [6.72]$$

$$(P_\alpha, P_\beta)_{-1} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | P_\alpha | j \rangle \langle j | P_\beta | a \rangle) \quad [6.73]$$

$$(T_z, P_y)_{-1} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | \sum_{i=1}^n [(x-x') p_{y_i}] | j \rangle \langle j | P_y | a \rangle) \quad [6.74]$$

$$(M_{I\alpha}^n, P_\beta)_{-1} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \Re(\langle a | M_{I\alpha}^n | j \rangle \langle j | P_\beta | a \rangle) \quad [6.75]$$

Las condiciones de invariancia de gauge de propiedades magnéticas totales:

$$\chi_{\alpha\beta}^{\mathcal{L}}(r'') = \chi_{\alpha\beta}^{\mathcal{L}}(r') \quad [6.76a]$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{I\mathcal{L}}(r'') = \sigma_{\alpha\beta}^{I\mathcal{L}}(r') \quad [6.76b]$$

Permiten obtener las siguientes reglas de suma:

$$(P_\alpha, P_\beta)_{-1} = m n \delta_{\alpha\beta} \quad [6.77]$$

$$(P_z, T_x)_{-1} = m \langle a | \sum (y_i - y') | a \rangle \quad [6.78]$$

$$(P_z, T_y)_{-1} = (T_x, P_x)_{-1} = 0 \quad [6.79]$$

$$(P_\alpha, M_{I\beta}^n)_{-1} = \frac{m}{e} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle a | E_{I\gamma}^n | a \rangle \quad [6.80]$$

Las ecuaciones [6.77], [6.78] y [6.79] también se obtienen en el gauge de Coulomb /155, 156/, pero la ecuación [6.80] es nueva. Estas ecuaciones se cumplirán en forma exacta para el límite de Hartree-Fock /157/.

6.9 METODO DE CALCULO Y RESULTADOS

Se han realizado una serie de cálculos con bases gaussianas de calidad creciente de propiedades magnéticas de la molécula de agua y de las reglas de suma asociadas /159/. Se utilizó el programa SYSMO /113, 160, 161/ al cual se le agregó una nueva sección RPA para el gauge de Landau.

La base I se obtiene a partir de la base 6-31G /162/ agregando funciones de polarización /160, 161/. La base II es tomada de la Ref. /163/. La misma es especialmente adecuada para el cálculo de polarizabilidades de dipolo cerca del límite de Hartree-Fock, lo cual es importante para poder obtener buenas susceptibilidades paramagnéticas en el gauge de Landau como puede apreciarse de los operadores intervinientes en la ecuación [6.57a, b]. La base III

se obtiene a partir de una base (11s7p/5s) tomada de las tablas de Duijneveldt /164/ agregando dos funciones 3d con exponentes 1.21879 y 0.36102 para el oxígeno; y una función p con exponente 1.16 para el hidrógeno.

La base IV parte de la (13s8p/8s) de la tabla de la Ref. /164/ y agrega 3 funciones d para el oxígeno y 2 funciones p para el hidrógeno. Para las funciones d sobre el oxígeno los exponentes son: 2.51691, 0.75541 y 0.27762. Para las funciones p del hidrógeno los exponentes son: 3.568 y 0.830.

En la base V se incrementa la base con 2 funciones s difusas sobre el oxígeno para mejorar la descripción de las regiones finales de la molécula. Se espera que estas funciones tengan una contribución apreciable a la matriz de transición del operador de longitud de dipolo. Los tres exponentes para las funciones 3d del oxígeno son: 4.0, 1.21887 y 0.36102. Para las tres funciones 2p del hidrógeno los exponentes son: 1.5, 0.4 y 0.1.

La base VI deriva de la V agregando una función 4f sobre el oxígeno con exponente 0.41 y una función 3d sobre el hidrógeno con exponente 0.235.

En la Tabla 6.1 se tienen las energías SCF obtenidas con cada una de las bases utilizadas. En la Ref. /161/ la base V ha sido empleada para el cálculo de propiedades moleculares.

En la Tabla 6.2 puede observarse que la regla de suma de la ec. [6.77] (regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn /158/) se cumple muy bien para las bases V y VI y bastante bien para la base IV

En cambio la regla de suma de la ec. [6.78] expresada en la forma

$$(T_y, P_x)_{-1} = \langle z \rangle$$

y

$$(T_x, P_y)_{-1} = 0$$

sólo se cumplen bien con la base VI. Algunas de las relaciones $(T_\alpha, P_\beta)_{-1} = 0$ se cumplen simplemente por simetría.

La regla de suma de la ecuación [6.78] exige que se tenga una buena representación de los operadores de longitud de dipolo y de velocidad en forma simultánea como se desprende de la definición [6.74]. Es de notar que las bases de Sadlej /163/ desarrolladas especialmente para obtener polarizabilidades eléctricas cercanas al límite de Hartree-Fock, es decir para representar con gran exactitud al operador de posición, dan el signo correcto a pesar de tener menor tamaño que las bases IV-VI. De estos resultados se puede inferir que la regla de suma [6.78] exigirá el desarrollo de bases especiales al caso con exponentes cuidadosamente optimizados. También parece imprescindible incluir funciones 4f sobre átomos pesados y funciones 3d sobre el hidrógeno para obtener representaciones adecuadas para operadores de longitud y velocidad simultáneamente.

En la Tabla 6.3 se presentan los resultados de las reglas de suma para la invariancia con el origen y la conservación de la carga del tensor de apantallamiento magnético. El valor del campo eléctrico teórico en la posición del átomo de oxígeno y el átomo de hidrógeno, $\langle E_O^n \rangle$ y $\langle E_H^n \rangle$ no son muy afectados por la calidad de la base como es de esperar para una propiedad de primer orden. No así los tensores $(M_O^n, P)_{-1}$ y $(M_H^n, P)_{-1}$, los cuales dependen fuertemente de la cantidad de funciones de polarización y sus exponentes. La regla de suma [6.80] sólo se cumple bien para las

bases V y VI. Para el átomo de hidrógeno ya la base IV da un resultado aceptable. Esto se debe a que las bases gaussianas adoptadas aquí en general representan mejor el entorno electrónico del átomo de hidrógeno que del átomo de oxígeno.

La contribución diamagnética a la susceptibilidad magnética en el gauge de Landau es aproximadamente dos veces la correspondiente contribución en el gauge de Coulomb. De hecho, los valores teóricos calculados para esta última utilizando la base V /161/ $\chi_{xx} = -183.360$, $\chi_{yy} = -161.983$, $\chi_{zz} = -171.435$ muestra que al menos en el caso del agua, la contribución diamagnética no es altamente anisotrópica; por lo tanto, en el gauge de Landau se espera que $\chi_{xx}^{dL} \cong 2 \chi_{xx}^{dC}$, la cual se cumple en forma exacta para la traza del tensor. De la condición de la invarianza de gauge para la susceptibilidad magnética total resulta que también las contribuciones paramagnéticas en el gauge de Landau deben ser mucho más grandes que en el de Coulomb. Con esto resulta que en el gauge de Landau la susceptibilidad magnética se obtiene como la diferencia de dos números grandes. La contribución diamagnética es una propiedad de primer orden, es decir que depende exclusivamente de la función de onda no perturbada, y es por consiguiente bastante exacta, incluso para bases pequeñas. La contribución paramagnética, sin embargo, sí es muy dependiente de la calidad de la base. Como consecuencia de esto, es de esperar que para un tamaño de base dado, las contribuciones paramagnéticas y las susceptibilidades totales no sean tan buenas en el gauge de Landau como en el de Coulomb.

Los resultados de la Tabla 6.4 confirman las suposiciones anteriores; las contribuciones diamagnéticas en el gauge de

Landau, son aproximadamente independientes de la calidad de la base y son aproximadamente el doble que las del gauge de Coulomb. Las contribuciones paramagnéticas, por otro lado, son mucho más grandes, en promedio un orden de magnitud, y extremadamente dependientes de la calidad de la base. Puede observarse que incluso para las bases más grandes V y VI, la convergencia no es total. En resumen, las susceptibilidades magnéticas totales en el gauge de Landau son menos precisas que las correspondientes en el gauge de Coulomb /161/, las cuales están muy cerca del límite de Hartree-Fock y además coinciden prácticamente con los valores experimentales informados para χ_{xx} y χ_{zz} .

Según la ecuación [6.69c] la traza del tensor diamagnético del apantallamiento magnético es la misma en el gauge de Coulomb que en el de Landau, y según la ecuación [6.76d] también coinciden las trazas del apantallamiento magnético total. Puede concluirse de esto que también deben obtenerse apantallamientos magnéticos paramagnéticos de aproximadamente la misma calidad en ambos gauge. Lo dicho puede corroborarse con los resultados obtenidos en las Tablas 6.5 a 6.8. Los resultados obtenidos con las bases V y VI son muy similares a los obtenidos previamente en el gauge de Coulomb /161/.

6.10 DISCUSSION

Las susceptibilidades paramagnéticas en el gauge de Landau sólo pueden obtenerse con un gran grado de precisión empleando bases gaussianas muy extendidas e incluyendo funciones de polarización 4f para átomos pesados y funciones 3d para el hidrógeno especialmente diseñadas para estas magnitudes.

Las susceptibilidades paramagnéticas junto con las reglas de suma proveen un criterio de extrema severidad para juzgar la calidad de una función de onda molecular y su capacidad para representar perturbaciones magnéticas.

Para obtener susceptibilidades magnéticas precisas es así aconsejable emplear el gauge de Coulomb para el vector potencial magnético. Para el apantallamiento magnético la calidad de los cálculos es similar para ambos gauges pero en el gauge de Coulomb resulta más sencillo la evaluación de las integrales sobre funciones gaussianas base, como se discutió anteriormente.

TABLA 6.1: ESPECIFICACION DE LA BASE Y ENERGIA AUTOCONSISTENTE PARA LA MOLECULA DE AGUA

Base	Esquema de contracción		Número de		SCF energía (a.u)
	GTO	CGTO	GTO	CGTOS	
I	(13s13p4d/4s4p)	[4s4p2d/2s2p]	108	44	-76.02824283
II	(10s6p4d/6s4p)	[5s3p2d/3s2p]	88	44	-76.05445928
III	(11s7p2d/5s1p)	[6s5p2d/3s1p]	60	45	-76.05599700
IV	(13s8p3d/8s2p)	[8s6p3d/6s2p]	83	68	-76.06454166
V	(15s8p4d/10s3p)	no contraído	101	101	-76.06528339
VI	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraído	123	123	-76.06579796

TABLA 6.2: Regla de suma para la conservación de la carga y la corriente e invariancia de gauge para la susceptibilidad magnética (*)

Base	I	II	III	IV	V	VI
$\langle z \rangle$	-0.22613	-0.19617	-0.18756	-0.19322	-0.19695	-0.19693
$(T_x, P_y)_{-1}$	0.06073	-0.02087	0.03480	0.02589	0.03041	-0.00073
$(T_y, P_x)_{-1}$	0.06199	-0.29988	0.03881	-0.02779	-0.02521	-0.16410
$(P_x, P_x)_{-1}$	8.765	7.828	9.113	9.731	9.862	9.942
$(P_y, P_y)_{-1}$	9.064	8.192	9.356	9.883	10.003	9.990
$(P_z, P_z)_{-1}$	8.968	8.078	9.278	9.844	9.970	9.972
$1/3(P_\alpha, P_\alpha)_{-1}$	8.933	8.033	9.249	9.819	9.945	9.968

(*)Coordenadas en bohr: $H_1 = (0, 1.43153, -0.98527)$; $D = (0, 0, 0.12414)$

TABLA 6.3: Regla de suma para la conservación de la carga y la corriente e invariancia de gauge para los apantallamientos magnéticos (a.u) (*)

Base	I	II	III	IV	V	VI
$\langle E_{Hy}^n \rangle$	-2.05700	-2.04154	-2.02660	-2.04965	-2.05540	-2.05625
$(M_{Hz}^n, P_x)_{-1}$	1.78587	1.46912	1.75743	1.95416	1.99072	2.01833
$(M_{Hx}^n, P_z)_{-1}$	-1.82361	-1.50205	-1.76737	-1.96458	-2.00313	-2.02277
$\langle E_{Hz}^n \rangle$	1.50389	1.48913	1.47784	1.49727	1.50123	1.50161
$(M_{Hx}^n, P_y)_{-1}$	-1.34489	-1.11462	-1.32166	-1.45723	-1.48618	-1.48549
$(M_{Hy}^n, P_x)_{-1}$	1.31657	1.04375	1.27143	1.42893	1.45882	1.47365
$\langle E_{Oz}^n \rangle$	-0.37642	-0.30217	-0.34672	-0.3702	-0.37327	-0.37355
$(M_{Ox}^n, P_y)_{-1}$	0.18133	-0.39783	0.17471	0.31285	0.36080	0.35991
$(M_{Oy}^n, P_x)_{-1}$	-0.11439	0.50315	-0.42340	-0.41197	-0.37788	-0.36091

(*)Coordenadas en bohr: $H \equiv H_1 = (0, 1.43153, -0.98527)$.

TABLA 6.4: Susceptibilidad magnética de la molécula de agua en ppm. a.u.

(a)

Base	I	II	III	IV	V	VI ^(b)	L. Z ^(c)
χ_{xx}^d	-385.542	-386.911	-384.676	-384.993	-385.625	-385.913	-183.360
χ_{xx}^p	171.721	203.893	196.095	209.567	212.509	221.705	26.473
χ_{xx}	-213.821	-183.018	-188.581	-175.426	-173.116	-164.208	-156.887
χ_{yy}^d	-342.992	-349.330	-346.038	-346.937	-347.816	-348.691	-161.983
χ_{yy}^p	91.741	116.139	114.960	123.191	127.674	181.022	7.485
χ_{yy}	-251.251	-233.191	-231.078	-223.746	-220.142	-167.669	-154.498
χ_{zz}^d	-292.124	-299.767	-297.519	-299.253	-300.115	-298.800	-171.435
χ_{zz}^p	70.199	97.148	97.574	108.574	113.603	134.627	14.166
χ_{zz}	-221.925	-202.349	-199.945	-190.679	-186.512	-164.173	-157.269
χ_{av}^d	-340.219	-345.336	-342.744	-343.728	-344.519	-344.468	-172.259
χ_{av}^p	111.221	139.150	136.210	147.111	151.262	179.118	16.042
χ_{av}	-228.999	-206.186	-206.535	-196.617	-193.257	-165.350	-156.217

(a) El factor de conversión de ppm a.u. por molécula a la usual ppm cgs por mol es 8.9238878×10^{-2} .

(b) Susceptibilidades paramagnéticas en el gauge de Coulomb para la misma base $\chi_{xx}^p = 26.318$ ppm a.u.; $\chi_{yy}^p = 7.588$ ppm a.u.; $\chi_{zz}^p = 14.357$ ppm a.u.;

(c) Susceptibilidad teórica en el gauge de Coulomb de la ref.

/161/

Susceptibilidad magnética experimental:

Ref. /165/:

$\chi_{xx} = -154 \pm 20$ ppm a.u.; $\chi_{yy} = -136 \pm 18$ ppm a.u.; $\chi_{zz} = -151 \pm 22$ ppm a.u.

Ref. /166/:

$\chi_{xx} = -150 \pm 22$ ppm a.u.; $\chi_{yy} = -137 \pm 22$ ppm a.u.; $\chi_{zz} = -150 \pm 28$ ppm a.u.

TABLA 6.5: Apantallamiento magnético en el protón H_1 en ppm de las bases I, II, III, IV y V

	Comp	σ^d (CM)	σ^p (CM)	$\sigma^d(H_1)$	$\sigma^p(H_1)$	σ (CM)	$\sigma(H_1)$
I	xx	-1.526	23.609	155.281	-115.406	22.083	39.875
	yy	26.319	9.383	105.224	-59.693	35.702	45.531
	zz	46.310	-10.752	46.310	-10.752	35.558	35.558
	yz	0.0	-5.314	0.0	-5.314	-5.314	-5.314
	zy	-29.431	14.746	78.493	-78.953	-14.685	-0.460
	prom	23.701	7.413	102.271	-61.950	31.114	40.321
	$\Delta\sigma$	33.914	-27.248	-83.943	76.798	6.666	-7.145
II	xx	-0.094	18.950	155.493	-95.549	18.856	59.944
	yy	26.843	8.606	104.966	-46.169	35.449	58.797
	zz	46.331	-10.975	46.331	-10.975	35.356	35.356
	yz	0.0	-5.808	0.0	-5.808	-5.808	-5.808
	zy	-28.822	15.396	78.263	15.396	-13.426	93.659
	prom	24.360	5.527	102.263	-50.897	29.887	51.366
	$\Delta\sigma$	32.956	-24.753	-83.898	59.884	8.203	-24.014
III	xx	1.022	16.615	155.542	-118.085	17.637	37.457
	yy	27.389	4.557	104.935	-62.128	31.946	42.807
	zz	46.326	-9.176	46.326	-9.176	37.150	37.150
	yz	0.0	-4.553	0.0	-4.553	-4.553	-4.553
	zy	-27.903	9.100	78.447	-83.084	-18.803	-4.637
	prom	24.912	3.999	102.267	-63.130	28.911	39.137
	$\Delta\sigma$	32.120	-19.762	-83.912	80.930	12.38	-2.982
IV	xx	-0.610	21.426	155.663	-128.292	20.816	27.371
	yy	26.537	8.107	105.080	-66.868	34.644	38.212
	zz	46.434	-12.751	46.434	-12.751	33.683	33.683
	yz	0.0	-7.023	0.0	-7.023	-7.023	-7.023
	zy	-29.129	13.268	78.428	-89.252	-15.861	-10.824
	prom	24.120	5.594	102.392	-69.304	29.714	33.088
	$\Delta\sigma$	33.470	-27.517	-83.937	84.829	5.953	0.892
V	xx	-0.994	21.982	155.691	-130.719	20.988	24.972
	yy	26.314	8.188	105.079	-68.352	34.502	36.727
	zz	46.417	-12.755	46.417	-12.755	33.662	3.662
	yz	0.0	-6.810	0.0	-6.810	-6.810	-6.810
	zy	-29.388	12.922	78.452	-91.525	-16.466	-13.073
	prom	23.912	5.805	102.395	-70.609	29.717	31.786
	$\Delta\sigma$	33.757	-27.840	-83.968	86.781	5.917	2.813

TABLA 6.6: Apantallamiento magnético del protón H_1 en ppm y con la base VI
 Comparación con resultados teóricos y experimentales previos

Comp.	σ^d (C.M)	σ^p (C.M)	$\sigma^d(H_1)$	$\sigma^p(H_1)$	σ (C.M)	$\sigma(H_1)$
xx	-1.004	22.245	155.727	-131.970	21.241	23.757
yy	26.353	10.582	105.158	-66.754	36.935	38.404
zz	46.326	-14.538	46.326	-14.538	31.788	31.788
yz	0.0	-8.457	0.0	-8.457	-8.457	-8.457
zy	-29.473	18.433	78.399	-87.445	-11.040	-9.046
Av	23.892	6.096	102.403	-71.087	29.988	31.316
$\Delta\sigma^{(a)}$	33.652	-30.952	-84.116	84.824	2.700	0.708
Exp ^(b) Av			102.4	-71.80	30.2	30.2
Calc ^(c) Av	23.912	5.968	102.395	-70.526	29.880	31.869
$\Delta\sigma$	-1.801	1.052	-2.012	1.978	-0.749	-0.034

(a) Anisotropía del tensor de apantallamiento: $\Delta\sigma \equiv \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} =$

(b) Valores experimentales de las Ref. /167/ y /168/.

(c) Cálculo GTO de la Ref. /161/.

TABLA 6.7: Apantallamiento magnético en el oxígeno O[†] en ppm

de las bases I - V

Comp	σ^d (CM)	σ^p (CM)	$\sigma^d(O_1)$	$\sigma^p(O_1)$	σ (CM)	$\sigma(O_1)$	
I	xx	416.988	-102.988	416.988	-102.988	314.000	314.000
	yy	413.921	-35.596	416.410	-36.353	378.324	380.057
	zz	414.174	-119.794	414.174	-119.794	294.380	294.380
	prom	415.027	-86.126	415.857	-86.378	328.901	329.478
	$\Delta\sigma$	-1.280	-50.502	-2.525	-50.124	-51.782	-52.649
II	xx	417.395	-108.118	417.395	-108.118	309.277	309.277
	yy	416.351	-66.660	416.388	-63.335	349.691	353.053
	zz	413.749	-92.637	413.749	-92.637	321.112	321.112
	prom	415.832	-89.138	415.844	-88.030	326.694	327.814
	$\Delta\sigma$	-3.124	-5.248	-3.143	-6.910	-8.372	-10.053
III	xx	417.253	-118.678	417.253	-118.678	298.575	298.575
	yy	414.226	-77.406	416.520	-80.202	336.820	336.318
	zz	414.331	-104.161	414.331	-104.161	310.170	310.170
	prom	415.270	-100.082	416.034	-101.013	315.188	315.021
	$\Delta\sigma$	-1.408	-6.119	-2.555	-4.721	-7.527	-7.276
IV	xx	417.633	-112.190	417.633	-112.190	305.443	305.443
	yy	414.128	-60.667	416.574	-62.736	353.458	353.838
	zz	413.872	-107.163	413.872	-107.163	306.709	306.709
	prom	415.211	-93.340	416.026	-94.030	321.871	321.997
	$\Delta\sigma$	-2.008	-20.734	-3.231	-19.700	-22.742	-22.931
V	xx	417.104	-109.943	417.104	-109.943	307.161	307.161
	yy	412.736	-49.783	415.204	-52.281	362.953	362.923
	zz	415.739	-112.965	415.739	-112.965	302.774	302.774
	prom	415.193	-90.897	416.016	-91.729	324.296	324.287
	$\Delta\sigma$	0.819	-33.102	-0.415	-31.853	-32.283	-32.268

† Coordenadas en bohr: O = (0, 0, 0.12414)

TABLA 6.8: Apantallamiento magnético en el átomo de oxígeno en ppm y utilizando la base VI. Comparación con resultados teóricos y experimentales previos

	Comp	σ^d (C.M)	σ^p (C.M)	σ^d (O)	σ^p (O)	σ (C.M)	σ (O)
	xx	417.758	-112.054	417.758	-112.054	305.704	305.704
	yy	414.213	-45.751	416.679	-48.138	368.462	368.541
	zz	413.617	-106.286	413.617	-106.286	307.331	307.331
	Av	415.196	-88.030	416.018	-88.826	327.166	327.192
	$\Delta\sigma$	-2.368	-27.384	-3.602	-26.190	-29.752	-29.792
Exp ^a	Av					334 ± 15	
Calc ^b	Av	415.193	-88.066	416.016	-88.878	327.127	327.138
	$\Delta\sigma$	0.820	-23.569	-0.414	-22.352	-22.749	-22.766

(a) Valores experimentales de la Ref. /167/.

(b) Cálculos GTO de la Ref. /161/.

CONCLUSIONES

El método IPPP-CHF (UCHF)-INDO-GIAO brinda resultados óptimos cuando los efectos espaciales son los predominantes. Tal es el caso para el efecto de sustituyente peri en naftalenos monosustituídos tanto para el apantallamiento magnético protónico como para el F^{1D} . En los bencenos sustituidos, los resultados obtenidos son mucho menos satisfactorios que para los naftalenos (tanto para H^1 como para F^{1D}) debido a que aquí también operan poderosos efectos "no-espaciales".

En el caso del F^{1D} , además de los efectos espaciales de anisotropía magnética y campo eléctrico deben considerarse los efectos de compresión estérica, lo cual obliga en moléculas que presentan compresión estérica a emplear un fragmento "extendido" para poder describir adecuadamente la situación. De acuerdo a la mayor complejidad del sistema, se hace inevitable el uso del método perturbativo CHF (Coupled Hartree-Fock) en vez del de UCHF (Uncoupled Hartree-Fock). En el caso protónico más simple, ambos métodos dan resultados similares.

La buena correlación lineal de σ_{loc} y μ_{loc} obtenida en el estudio del 1-naftaldeído permite mostrar la naturaleza de efecto de campo eléctrico contenida en $\Delta\sigma_{loc}$. En este mismo caso, el análisis CLOPPA muestra que el grupo carbonilo es el que determina los efectos espaciales del grupo aldehído CHO. En particular puede apreciarse el papel fundamental que desempeñan los pares no ligantes del oxígeno

del grupo carbonilo.

Las susceptibilidades magnéticas locales obtenidas permanecen aproximadamente constantes al trasladarlas de una molécula a otra con entornos electrónicos similares. Este es un fuerte indicio de que, en líneas generales, el método es correcto. Sin embargo, para poder obtener valores absolutos representativos será necesario mejorar previamente la función de onda empleada; así lo sugieren los valores obtenidos para moléculas completas y su correspondiente comparación con datos ab-initio y experimentales. Tal como se ha documentado ampliamente en la literatura científica la susceptibilidad magnética es una propiedad "difícil" de calcular.

El efecto de campo eléctrico es una propiedad de primer orden, pero como se obtiene por diferencia de dos magnitudes del mismo orden (contribución nuclear y electrónica), resulta ser una propiedad de primer orden más compleja que lo usual. En el caso de naftalenos monosustituídos se obtienen tendencias correctas del efecto de campo eléctrico sobre el apantallamiento magnético; pero para bencenos monosustituídos la situación es mucho menos favorable, confirmando nuevamente que en el caso de sustitución en posición orto además de los efectos espaciales participan efectos no espaciales importantes, los cuales son muy difíciles de separar de los primeros.

El método para obtener el campo eléctrico intramolecular a partir de una integración numérica de la densidad electrónica es particularmente interesante, debido a la visión "topológica" que brinda. Además, se basa en conceptos físicos clásicos como son la

Ley de Coulomb y la densidad electrónica. Otra ventaja consiste en que el campo eléctrico de un fragmento molecular puede definirse sin recurrir a un método de localización. Es interesante destacar que aplicando dos métodos muy diferentes, el de Orbitales Moleculares Localizados y el de Integración Numérica, se han obtenido resultados similares.

Los cálculos de propiedades magnéticas en el gauge de Landau confirman que la susceptibilidad magnética es una propiedad que ofrece singulares dificultades de cálculo. Por otro lado, es interesante ver que con un cálculo relativamente más sencillo pueden obtenerse tensores de apantallamiento magnético de la misma calidad que en el usual gauge de Coulomb.

En base a los resultados aquí obtenidos, resulta de sumo interés aplicar el método IPPP con funciones de onda base ab-initio con el fin de obtener resultados más precisos.

Thomas Herr

T. Herr

R. H. Contreras

R. H. Contreras

M. B. Ferraro

REFERENCIAS

- 1) Harris R. K.; Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; Pitman, London (1983).
- 2) Mali G., Froese C.; Int. J. Quant. Chem. 15 95 (1967).
- 3) Ramsey, N.F.; Phys. Rev. 77, 567 (1950).
- 4) Ramsey, N.F.; Phys. Rev. 78, 699 (1950).
- 5) Webb, G.A.; "NMR and the Periodic Table"; Eds. R. K. Harris y B. E. Mann; Academic Press (1978).
- 6) McConnell, H.M.; J. Chem. Phys. 27 (1), 226
- 7) Buckingham, A.D.; Can. J. Chem. 38, 300 (1960).
- 8) Pople J. A., Beveridge D. L.; Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York (1970).
- 9) Born M, Oppenheimer J. R.; Ann Physik 84, 457 (1927)
- 10) Hartree D. R.; Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89, 111, 426 (1928)
- 11) Hyleraas E.; Zeit. f Phys. 65, 209 (1930).
- 12) Pekeris C.L.; Phys. Rev. 115, 1216 (1959).
- 13) Schwartz C.; Phys. Rev. 128, 1146 (1962).
- 14) Frankowski K., Pekeris C.L.; Phys. Rev. 146, 46 (1966).
- 15) Larsson S.; Phys. Rev. 169, 49 (1968).
- 16) Slater J. C.; Phys. Rev 35, 509 (1930).
- 17) Slater J. C.; Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- 18) Roothaan C. C. J.; Rev. Mod. Phys 23, 69 (1951)
- 19) Apostol T. M.; Calculus, Vol 2; Editorial Reverté, Bs. As (1977)
- 20) Jörgensen P; Simons J.; Second Quantization Based Methods in Quantum Chemistry, Academic Press, New York (1981).

- 21) Raimes S.; Many Electron Theory, North-Holland Publ, Amsterdam (1972).
- 22) Dalgaard E., Jørgensen P.; J. Chem. Phys. 69, 3833 (1978)
- 23) Schaefer H. F., Miller W. H. (Editores); Modern Theoretical Chemistry, Vol 3, Plenum, New York (1977) .
- 24) Szabó A., Ostlund N.; "Modern Quantum Chemistry"; McMillan New York (1980)
- 25) March N. H. Young W. H., Sampanthar S.; "The Many-Body Problem in Quantum Mechanics", Cambridge Monograph on Physics; Cambridge Univ. Press, Cambridge (1967).
- 26) Hirschfelder J. O., Byers Brown W, Epstein S. T., Advances in Quantum Chemistry, Vol 1, Academic Press Inc., New York (1964).
- 27) Linderberg E, Öhrn Y; Propagators in Quantum Chemistry, Academic Press, New York (1973).
- 28) Csanak G Y, Taylor H S, Yaris R; Advances in Atomic and Molecular Physics 7, 287 (1971).
- 29) Mattuck R. D.; A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem. McGraw-Hill, London (1967).
- 30) Pickup B T, Goscinski D; Mol. Phys. 26, 1013 (1973).
- 31) Dalgaard E.; Int. J. Quantum Chem. 15, 169 (1979).
- 32) Manne R.; Chem. Phys. Lett. 45, 470 (1977).
- 33) Edmiston C., Ruedenberg K,; Rev. Mod. Phys. 34, 457 (1963).
- 34) Edmiston C., Ruedenberg K,; J. Chem. Phys 43, 597 (1965).
- 35) Magnasco V., Perico A.; J. Chem. Phys. 47, 971 (1967).
- 36) Foster J. M., Boys S. F.; Rev. Mod. Phys. 32, 300 (1960).
- 37) Boys S. F.; Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State; Löwdin P. O. editor, Academic, New York (1966).

- 38) Verwoerd W. S.; Chem. Phys. Lett. 44, 151 (1979).
- 39) Engelmann A. R.; Contreras R. H.; Int. J. Quantum Chem. 23, 1033 (1983).
- 40) Löwdin P. O.; Phys. Rev. 139, A357 (1965).
- 41) Löwdin P. O.; J. Math. Phys. 3, 969 (1962).
- 42) Ferraro M.B; Tesis Doctoral , Departamento de Física FCEN/UBA (1985)
- 43) Barfield M., Grant D. M.; J. Chem. Phys. 67 (7), 2322 (1977).
- 44) Mc.Weeny; Chemical Physics Letters 9 (4), 341 (1971)
- 45) Nakatsuji H.; J. Chem. Phys. 61 (9), 3728 (1974).
- 46) Scuseria G.U.; Tesis Doctoral, Departamento de Física, FCEN/UBA (1983).
- 47) Natiello M.A.; Tesis Doctoral, Departamento de Física, FCEN/UBA (1984).
- 48) Marshall T.W., Pople J.A.; Molecular Physics 1, 199 (1958).
- 49) Buckingham A.D., Pople J.A.; Proc. Camb. Phil. Soc. 53, 262 (1957).
- 50) Musher J.; J. Chem. Phys. 37 (1), 34 (1962).
- 51) Lazzeretti P., Monari G., Taddei F.; Mol. Phys. 26 (2), 311 (1973).
- 52) Neumann D., Moskowitz J.W.; J. Chem. Phys. 49, 2056 (1968) (1983).
- 53) Hehre, Stewart, Pople J; J. Chem. Phys. 51 (6), 2657 (1969).
- 54) Shavitt I., "Methods in Computational Physics", Vol 2, p1. Academic Press (1963).
- 55) Gavarini H.; Tesis Doctoral FCEN/UBA.
- 56) Pitzer R.M., Kern C.W., Lipscomb W.N.; J. Chem. Phys. 37 (2), 267 (1962).

- 57) Steinborn E.O., Filter E.; *Theoretica Chimica Acta* 52 189 (1979).
- 58) Abramowitz, Milton; Stegun, Irene; "Handbook of Mathematical Functions.." Dover Publications Inc. (New York 1972).
- 59) Atkinson, Ken; "An Introduction to Numerical Analysis"; John Wiley & Sons (1978).
- 60) Sadlej A.J.; *Org. Magn. Reson.* 2, 63 (1970).
- 61) Davies D.W.; *Mol Phys.* 20, 605 (1971).
- 62) Aubke F., Herring F.G., Gureshi A.M.; *Canad. J. Chem.* 48, 3504 (1970).
- 63) Ellis P.D., Maciel G.E., Mc Iver J.W.; *J. Am Chem. Soc.* 94, 4069 (1972).
- 64) Strong A.B., Ikenberry D., Grant D.M.; *J. Magn. Reson.* 9, 145 (1973).
- 65) Kondo M., Ando I., Chujo R., Nishioka A.; *Mol. Phys.* 33, 463 (1977).
- 66) Seidman K., Maciel G. E.; *J. Am. Chem. Soc.* 99, 659 (1977).
- 67) Ebraheem K.A.K., Webb G.A., Witanowski M.; *Org. Magn. Reson.* 11, 27 (1978).
- 68) Garber A.R., Ellis P.D., Seidman K. y Shade K.; *J. Magn. Reson.* 34, 1 (1979).
- 69) Aminova R.M., Zoroatskaja H.J., Samitov Y.Y.; *J. Magn. Reson.* 33, 497 (1979).
- 70) Aminova R.M.; *Mol Phys.* 37, 319 (1979).
- 71) Collier C., Webb G.A.; *Org. Magn. Reson.* 12, 659 (1979).
- 72) Jallalli-Heravi M., Webb G.A.; *Org. Magn. Reson.* 12, 174 (1979).

- 73) Jallalli-Heravi M., Webb G.A.; J. Mol Struct. 55, 113 (1979).
- 74) Dobosh A., Ellis P.D., Chou Y.C.; J. Magn. Reson. 36, 439 (1979).
- 75) Böhm J., Meiler W., Pfeifer H., Weller T.; Z. Phys. Chemie, Leipzig 264 (6), 1204 (1983).
- 76) Riera J.M., Mariné J.; Int. Journal of Quantum Chem 25, 715 (1984).
- 77) Stevens R.M., Pitzer R.M., Lipscomb W.N.; J. Chem. Phys. 44, 505 (1966).
- 78) Pople J.A., McIver J.W., Ostlund N.; J. Chem. Phys. 49, 2960 (1968).
- 79) B.R. Appleman, T. Tokuhiro, G. Fraenkel, C.W. Kern; J. Chem. Phys. 60, 2574 (1974).
- 80) Ditchfield R.; Chem. Phys. Lett. 15, 203 (1972).
- 81) Ditchfield R.; J. Chem. Phys. 56, 5688 (1972).
- 82) Ditchfield R., Ellis P.D.; Chem. Phys. Lett. 17, 342 (1972).
- 83) Ditchfield R.; Mol. Phys. 27, 789 (1974).
- 84) Swanstrom P., Kraemer W.P., Dierckson G.H.F.; Theoret. Chim. Acta 44, 109 (1977).
- 85) Kladnik M., Pumpernik D., Zauce M., Azmon A.; Chem. Phys. Lett. 42, 361 (1976).
- 86) Raynes W.T.; Specialist Periodical Reports, NMR 8, 5 (1979).
- 87) Lazzeretti P., Zanasi R.; J. Chem. Phys. 72, 6768 (1980).
- 88) Lazzeretti P., Rossi E., Zanasi R.; J. Am. Chem. Soc. 105, 12 (1983).
- 89) Arrighini G.P., Maestro M., Moccia R.; J. Chem. Phys. 52, 6411 (1970).

- 90) Arrighini G.P., Maestro M., Moccia R.; Chem. Phys. Lett. 7, 351 (1970).
- 91) Ditchfield R., Miller D.P., Pople J.A.; Chem. Phys. Lett. 6, 573 (1970).
- 92) Ditchfield R., Miller D.P., Pople J.A.; J. Chem. Phys. 53, 613 (1970).
- 93) Ditchfield R., Miller D.P., Pople J.A.; J. Chem. Phys. 54, 4186 (1971).
- 94) Birnstock F.; Mol. Phys. 26, 343 (1973).
- 95) Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.; J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).
- 96) Keil F., Ahlrichs R.; J. Chem. Phys. 71, 2671 (1979).
- 97) Höller R., Lischka H.; Mol. Phys. 41, 1041 (1980).
- 98) Levy B., Riddard J.; Mol Phys. 44, 1099 (1981).
- 99) Ribas Prado F., Giessner-Prettre C., Pullman A.; Theoret. Chim. Acta 59, 55 (1981).
- 100) Schindler M., Kutzelnigg W.; J. Chem. Phys. 76, 1919 (1982).
- 101) Schindler M., Kutzelnigg W.; J. Am. Chem. Soc. 105, 1360 (1983).
- 102) Schindler M., Kutzelnigg W.; Mol. Phys. 48, 781 (1983).
- 103) Kutzelnigg W.; Isr. J. Chem. 19, 193 (1980).
- 104) Fleischer U., Schindler M.; Chem. Phys. 120, 103 (1988).
- 105) Bouman T.D., Voigt B., Hansen A.E.; J. Am. Soc. 101 (3), 550 (1979).
- 106) Bouman T.D., Hansen A.E., Voigt B., Retrup S.; Int. J. Quantum. Chem. 23, 595 (1983).
- 107) Hansen A.E., Bouman T.D.; J. Chem. Phys. 82 (11), 5035 (1985).

- 108) Hansen A.E., Bouman T.D.; J. Am. Chem. Soc. 107, 4828 (1985).
- 109) Bouman T.D., Hansen A.E.; Chem. Phys. Lett. 149 (5,6), 510 (1988).
- 110) Hansen A.E., Bouman T.D.; J. Chem. Phys. 91 (6), 3552 (1989).
- 111) Bouman T.D., Hansen A.E.; Int. J. Quantum Chem: Quantum Chemistry Symposium 23, 381 (1989).
- 112) Facelli J., Grant D.M., Bouman T.D., Hansen A.E.; J. Computational Chemistry 11 (1), 32 (1990).
- 113) Lazzeretti P., Zanasi R.; J. Chem. Phys. 84, 3916 (1986).
- 114) Feeney J., Sutcliffe L.H., Walker S.M.; Mol. Phys. 11 (2), 117 (1966).
- 115) Contreras R.H., Ferraro M.B., Kowaleski, D.G. de, Díaz L.; Magn. Reson. Chem. 23, 296 (1985).
- 116) Ferraro M.B., Natiello M.A., Contreras R.H.; Int. J. Quantum. Chem., 30, 77 (1986).
- 117) Pople J.A., Gordon M.; J. Am. Chem. Soc. 89, 4253 (1967).
- 118) Cruickshank D.W., Sparks R.A.; Proc. Roy Soc. A 258, 270 (1960).
- 119) Dobosh P.A.; Quantum Chemistry Program Exchange 10, 141 (1974).
- 120) London F.; J. Phys. Radium B, 397 (1937).
- 121) Marshall J.L.; "¹³C-¹³C and ¹³C-¹H NMR Coupling Constants", en "Methods in Stereochem. Analysis 2" (Verlag Chemie International, Florida (1983)).
- 122) de Groot M.S., Lamb J.; Proc. Roy Soc. A 242, 36 (1957).
- 123) Forbes W.F., Shilton R.; J. Am. Chem. Soc. 81, 786 (1959).

- 124) Clayden N.J., Williams R.J.P.; J. Magn. Reson. 49, 383 (1982).
- 125) Schneider H.J., Buchheit U., Becker N., Schmidt G., Siehl G.; J. Am. Chem. Soc. 107, 7027 (1985).
- 126) Shoppee C.W., Brownlee R.Y.C.; Aust. J. Chem. 38, 1557 (1985).
- 127) Emsley J.W., Lindon J.C., Salman R.; J.C.S. Perkin Trans. II, 611 (1973).
- 128) Boykin D.W., Balakrishnan P., Baumstark A.L.; Magn. Reson. Chem. 25, 248 (1987).
- 129) Herr T., Ferraro M.B., Contreras R.H.; Anales de la Asoc. Física Arg. 1, 117 (1989).
- 130) Herr T., Ferraro M.B., Contreras R.H.; Theochem (1991) (en prensa).
- 131) Sutton L.E.; "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", The Chemical Society, London 1958 and Suppl. 1965.
- 132) Brüegel W.; Handbook of NMR Spectral Parameters, Heyden, London 1979.
- 133) Fifolt M.J., Sojka S.A., Wolfe R.A., Hojnicky D.S., Bieron J.F., Dinan F.J.; J. Org. Chem. 54, 3019 (1989).
- 134) Rae T.D., Staffa A., Diz A.C., Giribet C.G., Ruiz de Azúa M.C., Contreras R.H.; Aust. J. Chem. 40, 1923 (1987).
- 135) Gribble G.W., Keavy D.J., Olson E.R., Rae T.D., Staffa A., Herr T., Ferraro M.B., Contreras R.H.; Magnetic Reson. Chem. 29, 422 (1991).
- 136) Herr T., Ferraro M.B., Contreras R.H.; Theochem (1991) (en prensa)

- 137) Boykin D.W., Hertzler R.L., Delphon J.K., Eisenbraun E.J.,; J. Org. Chem. 54, 1418 (1989).
- 138) Boykin D.W., Dewprashad B., Eisenbraun E.J.; J. Org. Chem. 55, 425 (1990).
- 139) Baumstark A.L., Dotrong M., Stark R., Boykin D.W.; Tetrahedron Lett. 29, 2143 (1988).
- 140) Jameson M.B., Penfold B.R.; J. Chem. Soc., 528 (1965).
- 141) Li S., Chesnut D.B.; Magn. Reson. Chem. 24, 93 (1986).
- 142) Musher J.; J. Chem. Phys. 37 (1), 34 (1962).
- 143) Yonemoto T.; Can. J. Chem. 44, 223 (1966).
- 144) Rouillard M., Serge G, Khazarian J., Azzaro M., Org. Magnetic Reson. 13 (5), 323 (1980)
- 145) Stone A.J.; Chem. Phys. Lett. 83 (2), 233 (1981).
- 146) Herr T., Ferraro M.B., Contreras R.H.; Anales de la Asoc. Física Arg. 2, 104 (1990).
- 147) Davies D.W.; "The Theory of the Electric and Magnetic Properties of Molecules" (John Wiley & Sons, London 1967).
- 148) Schmalz T.G., Norris C.L., Flygare W.H.; J. Am. Chem. Soc. 95, (24) 7961 (1973). 158) Appleman, B. P.; Adv. Magn. Reson. 2, 231 (1974).
- 149) Appleman B.P; Adv. Magn. Reson. 2, 231 (1974).
- 150) Cohen; "Q. Mechanics"; McGraw-Hill (1982)
- 151) Landau L., Lifschitz E.; "Théorie de Champs", 3^e édition, Mir (Moscow 1970).
- 152) Landau L., Lifschitz E.; "Mécanique Quantique", Mir, Moscow (1966).
- 153) Bloch F.; "Heisenberg und die Physik unserer Zeit"; Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1961).

- 154) Van Vleck J. H.; "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities"; Oxford University Press (1932).
- 155) Lazzeretti P., Zanasi R.; Phys. Rev. A 32, 2607 (1985).
- 156) Lazzeretti P.; Adv. Chem. Phys. 75, 507 (1987).
- 157) Epstein S. T.; "The Variation Method in Quantum Chemistry"; Academic, New York (1974).
- 158) Bethe H. A., Salpeter E. W.; "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms", Springer-Verlag, Berlin (1957).
- 159) Ferraro M.B., Herr T., Lazzeretti P.; Physical Review A (en prensa)
- 160) Lazzeretti P., Zanasi R.; J. Chem. Phys. 85, 5932 (1986).
- 161) Lazzeretti P., Zanasi R.; Phys. Rev. A33, 3727 (1986).
- 162) Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. von, Pople J. A.; "Ab initio Molecular Orbital Theory"; Wiley, New York (1986).
- 163) Sadlej A. J, Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 1995 (1988).
- 164) Duijneveldt F. B.; IBM Res. Rept. RJ 945 (1971).
- 165) Taft H., Dayley B. P.; J. Chem. Phys. 51, 1002 (1969).
- 166) Flygare W. H.; Chem. Rev. 74, 653 (1974).
- 167) Jameson C. J.; Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 2 de Specialist Periodical Reports (Royal Chemical Society, London) (1983).
- 168) Lazzeretti P., Zanasi R.; J. Chem. Phys. 68, 1523 (1978).