

## Tesis de Posgrado

# Descripción de propiedades moleculares de origen magnético en presencia de campos magnéticos uniformes y no uniformes

Caputo, María Cristina

1996

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Caputo, María Cristina. (1996). Descripción de propiedades moleculares de origen magnético en presencia de campos magnéticos uniformes y no uniformes. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2907\\_Caputo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2907_Caputo.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Caputo, María Cristina. "Descripción de propiedades moleculares de origen magnético en presencia de campos magnéticos uniformes y no uniformes". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1996.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2907\\_Caputo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2907_Caputo.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Física

Descripción de Propiedades Moleculares de Origen Magnético  
en Presencia de Campos Magnéticos Uniformes y no Uniformes

María Cristina Caputo

Director de Tesis: *Dra. Marta Beatriz Ferraro*

Diciembre 1996

*Tesis presentada para optar por el título de Doctor en Ciencias Físicas*





... a *Ale*



# Descripción de Propiedades Moleculares de Origen Magnético en Presencia de Campos Magnéticos Uniformes y no Uniformes

Diciembre 1996

## Resumen

Se analizó el Hamiltoniano de una molécula en un campo electromagnético arbitrario en la medida de Bloch, para definir operadores correspondientes a los momentos multipolares y campo electromagnético creado por los electrones. Se aplicó la teoría de perturbaciones de Hartree-Fock dependiente del tiempo (TDHF) para evaluar los momentos electrónicos inducidos y los campos magnéticos en los núcleos. Se introdujeron tensores de orden arbitrario correspondientes a susceptibilidades magnéticas multipolares y apantallamientos magnéticos nucleares, que describen los acoplamientos que surgen cuando se aplican campos magnéticos no uniformes. A partir de relaciones de conmutación y reglas de suma mecano-cuánticas, se derivaron condiciones generales para la invariancia de propiedades magnéticas ante una transformación de medida. En el caso de un campo magnético uniforme, se dedujeron reglas de suma para verificar la invariancia respecto del origen en diferentes formalismos para las medidas de Geertsen y Landau. Se realizaron numerosas comprobaciones numéricas para las moléculas de  $H_2O$ ,  $HF$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  y  $SF_6$ , en campos magnéticos estáticos, uniformes y no uniformes, en el marco del formalismo RPA (Random Phase Approximation) utilizando, a orden cero, funciones de onda Hartree Fock de alta precisión.

**Keywords:** Campos magnéticos no uniformes, multipolos magnéticos, susceptibilidad magnética, apantallamiento nuclear magnético, invariancia de medida.



# Description of Molecular Magnetic Properties in Uniform and non Uniform Magnetic Fields

December 1996

## Abstract

The interaction Hamiltonian of a molecule in the presence of an arbitrary electromagnetic field has been analyzed, within the Bloch gauge, to define operators corresponding to multipole moments and to the electromagnetic field created by the electrons. Hartree Fock time dependent perturbation theory (TDHF) has been applied to evaluate the induced electronic moments and the magnetic fields at the nuclei. Multipole magnetic susceptibility and nuclear magnetic shielding tensors of arbitrary order have been introduced to describe the couplings arising in non-uniform magnetic fields. General constraints for invariance of magnetic properties in a gauge transformation have been derived from quantum mechanical commutation relations and sum rules. In the case of a uniform external magnetic field, sum rules have been proposed to test the origin independence for the Geertsen and Landau gauges in different formalisms. Extended numerical test on the molecules of  $H_2O$ ,  $HF$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  and  $SF_6$ , in a static, uniform and non uniform, magnetic field have been carried out, using the random-phase approximation (RPA) within the framework of accurate Hartree-Fock zero-order wavefunction.

**Keywords:** Non uniform magnetic field, magnetic multipoles, magnetic susceptibility, nuclear magnetic shielding, gauge invariance.



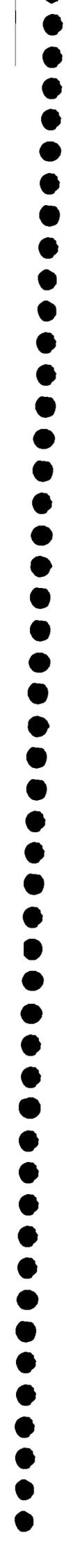
# Indice

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1 Propiedades Moleculares de Segundo Orden</b>	<b>9</b>
1.1 Definición de propiedades moleculares de segundo orden . . . . .	11
1.1.1 Propiedades moleculares en un campo externo uniforme . . . . .	11
Propiedades de segundo orden: coeficientes en el desarrollo de la energía . . . . .	11
Propiedades de segundo orden: respuesta lineal de moléculas	13
1.1.2 Definición de momentos multipolares eléctricos y magnéticos de orden arbitrario . . . . .	14
Potencial escalar eléctrico y vectorial magnético . . . . .	14
Energía de una distribución de cargas. Multipolos eléctricos	15
Energía de un sistema de corrientes. Multipolos magnéticos	16
Conservación y localización de la corriente . . . . .	19
Multipolos permanentes e inducidos . . . . .	19
1.1.3 Propiedades moleculares en un campo externo arbitrario . . . . .	20
Propiedades de segundo orden como funciones de respuesta	21
Campos externos armónicos: desdoblamiento del número de propiedades de segundo orden . . . . .	23
1.2 Operadores cuánticos correspondientes a las propiedades de se- gundo orden . . . . .	24
1.2.1 Hamiltoniano electrónico en presencia de un campo electro- magnético externo . . . . .	25
La medida de Bloch . . . . .	26
Término lineal en B: momentos multipolares magnéticos	27
Término lineal en E: momentos multipolares eléctricos . . . . .	28
Término cuadrático en B: Susceptibilidad dipolar magnética gradiente . . . . .	29
1.2.2 Susceptibilidades magnéticas multipolares . . . . .	30
1.2.3 Hamiltoniano electrónico en presencia de dipolos nucleares	31

	Término lineal en los dipolos magnéticos nucleares: el operador campo magnético electrónico . . . . .	32
	Término bilineal en los dipolos magnéticos y el campo B: apantallamientos nucleares generalizados . . . . .	33
1.2.4	Hamiltoniano perturbado en presencia de campos	34
1.2.5	Operadores en presencia de un campo magnético	35
1.3	Cálculo perturbativo de las propiedades de segundo orden	36
1.3.1	Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo . . . . .	37
1.3.2	El propagador de polarización . . . . .	39
1.3.3	Componente diamagnética y paramagnética de propiedades inducidas . . . . .	40
1.3.4	Expresiones exactas para las propiedades de segundo orden	42
<b>2</b>	<b>Métodos aproximados de cálculo de propiedades de segundo orden</b>	<b>45</b>
2.1	Método de campo autoconsistente . . . . .	47
	Aproximación de partícula independiente: spin-orbitales	47
	Aproximación de base finita: orbitales atómicos . . . . .	48
2.2	Hartree-Fock en presencia de una perturbación dependiente del tiempo . . . . .	49
2.2.1	Función de onda perturbada en base finita . . . . .	49
2.2.2	Teoría de perturbaciones HF dependiente del tiempo	51
2.2.3	La aproximación RPA al propagador de polarización . . . . .	54
2.2.4	Descomposición espectral del propagador de polarización	55
2.2.5	Elementos de matriz en la aproximación RPA . . . . .	56
2.3	Relaciones hiperviriales y reglas de suma para soluciones aproximadas	58
2.3.1	Reglas de conmutación y relaciones hiperviriales para soluciones exactas . . . . .	59
	Regla de Suma de Thomas-Reiche-Kuhn . . . . .	61
2.3.2	El teorema hipervirial para soluciones aproximadas	62
	Demostración del teorema hipervirial . . . . .	63
<b>3</b>	<b>Optimización de bases atómicas para el estudio de propiedades magnéticas</b>	<b>65</b>
3.1	Introducción . . . . .	66
3.2	Cálculo de propiedades magnéticas moleculares en la serie isoelectrónica $\text{PH}_2^-$ , $\text{PH}_3$ , $\text{PH}_4^+$	68
3.2.1	Cálculos realizados . . . . .	69
3.2.2	Detalles del cálculo	69
3.2.3	Resultados . . . . .	72

<b>4</b>	<b>Transformaciones de medida en el Potencial Vector</b>	<b>87</b>
4.1	Introducción . . . . .	88
4.2	Condiciones Generales de Invariancia . . . . .	90
4.3	Método de Geertsen . . . . .	94
4.3.1	Transformación de medida correspondiente a una traslación	94
4.3.2	Susceptibilidad diamagnética en términos del propagador de polarización. . . . .	97
4.3.3	Cálculo ab-initio de Susceptibilidades empleando el método independiente de medida de Geertsen . . . . .	99
	Diferentes Formalismos para describir $\chi^d$ en la medida de Geertsen . . . . .	99
	Dependencia de la Susceptibilidad Magnética con el origen de coordenadas . . . . .	102
4.3.4	Resultados . . . . .	103
4.4	Aplicación de Condiciones Generales de Invariancia en la Medida del Potencial Vector para la Transformación de Landau	114
4.4.1	Reglas de Suma Generales . . . . .	114
4.4.2	Resultados . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Estudio teórico de propiedades moleculares de origen magnético en un campo magnético no uniforme</b>	<b>129</b>
5.1	Introducción . . . . .	130
5.2	Susceptibilidades magnéticas . . . . .	131
5.3	Apantallamientos magnéticos nucleares . . . . .	135
5.4	Dependencia con el origen de las propiedades magnéticas	137
5.5	Cálculo de $\chi_{\alpha,\beta\gamma}^p$ en el formalismo torque . . . . .	141
	Dependencia con el origen . . . . .	142
5.6	Aplicaciones . . . . .	144
5.6.1	Introducción . . . . .	144
5.6.2	Molécula de Agua . . . . .	144
5.6.3	Molécula de Metano	153
5.6.4	Molécula de Amonio . . . . .	159
5.6.5	Molécula de Hexafluoruro de Azufre . . . . .	176
	<b>Conclusiones</b>	<b>185</b>





# Introducción

La respuesta lineal de una molécula debida a la presencia de un campo magnético externo, espacialmente uniforme e independiente del tiempo y de perturbaciones intrínsecas, como por ejemplo momentos magnéticos nucleares permanentes, ha sido ya bien descrita a través de la teoría mecano-cuántica, mediante tensores de segundo orden, como el de susceptibilidad magnética estática [1] y el de apantallamiento magnético nuclear [2]. Las trazas de estos tensores se comparan habitualmente con las propiedades moleculares que se miden experimentalmente en fase isótropa, y su interpretación fenomenológica puede ser interpretada mediante una teoría física sencilla: el campo magnético estático homogéneo y los momentos magnéticos nucleares intrínsecos inducen corrientes estacionarias en la distribución de carga electrónica que pueden ser racionalizadas en términos de tensores respuesta.

También es conocida la respuesta no lineal, que aparece cuando se aplican campos magnéticos externos de muy alta intensidad, introduciendo tensores moleculares de mayor rango, llamados de hiper-apantallamientos [3] y de hiper-susceptibilidades [4].

Asimismo se ha extendido la teoría para campos dependientes del tiempo, asociados con una onda monocromática plana, introduciendo la idea de susceptibilidades y apantallamientos dinámicos que dependen de la frecuencia de la perturbación externa [5, 6].

En cambio son poco conocidos los fenómenos observados cuando la molécula se halla inmersa en un campo magnético no uniforme, tema central de esta tesis. El problema puede ser abordado trabajando con una expansión de los potenciales vectorial y escalar compatible con el desarrollo en serie de Taylor de los campos magnético y eléctrico, lo cual se logra a través de una transformación de medida,

que conduce a una expansión multipolar. El Hamiltoniano de interacción queda escrito, entonces, en términos de multipolos magnéticos y eléctricos apropiadamente acoplados con el campo electromagnético y sus derivadas espaciales. A partir de dicho Hamiltoniano pueden definirse las susceptibilidades multipolares magnéticas y los apantallamientos multipolares magnéticos [6].

Es de esperar que las contribuciones a las propiedades moleculares magnéticas, que surgen de la no uniformidad del campo magnético, sean muy pequeñas y por lo tanto difícilmente medibles en una escala macroscópica. Al nivel molecular, sin embargo, ha sido demostrado que multipolos magnéticos de orden superior pueden producir una contribución detectable al apantallamiento nuclear y por lo tanto al corrimiento químico [7, 8]. A grandes distancias de los núcleos, el campo magnético inducido por una densidad de corriente electrónica se debe básicamente al dipolo magnético asociado al flujo de carga. En las regiones más cercanas, sin embargo, se hace significativo el campo local, que actúa sobre los núcleos que tienen un momento magnético permanente, que será afectado por términos de orden superior al del dipolo magnético electrónico. En otras palabras, un análisis de los apantallamientos magnéticos nucleares en términos de los multipolos magnéticos de grupos químicos vecinos puede ayudar para comprender el papel que juegan diferentes dominios de la distribución electrónica y pesar por lo tanto el conocido efecto de anisotropía magnética [7, 9].

En el Capítulo 1 se definen las propiedades moleculares de segundo orden para campos arbitrarios y se desarrollan las expresiones mecano-cuánticas que permiten calcularlas a partir de las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger. Si bien parte de las ecuaciones presentadas han sido recopiladas de la literatura, es original a esta tesis la generalización del tratamiento a derivadas de orden arbitrario en

los campos.

En el Capítulo 2 se discute el formalismo autoconsistente de Hartree-Fock dependiente del tiempo (TDHF) que permite encarar en forma práctica el problema mecano-cuántico descrito en el Capítulo precedente. En particular se analiza la aproximación RPA (*Random Phase Approximation*) al propagador de polarización y se deducen las ecuaciones que permiten su implementación computacional. Las propiedades moleculares de origen magnético deben verificar condiciones de invariancia rototraslacional que corresponden a que se satisfagan reglas de suma mecano-cuánticas sumamente generales. En este capítulo se analiza la aplicabilidad de las mismas en el marco de este tratamiento aproximado.

La evaluación numérica de las propiedades magnéticas, introducidas en el Capítulo 1, se llevó a cabo desarrollando subrutinas originales que se adicionaron y forman hoy parte del conjunto de programas *ab-initio* SYSMO [14]. Este calcula la solución autoconsistente (SCF) de la función de onda electrónica para moléculas poliatómicas empleando una base de funciones atómicas Gaussianas centradas en los núcleos. Una de las maneras de asegurar que la solución autoconsistente hallada corresponde al límite Hartree-Fock es verificar que la energía converge a un mínimo que no mejora ampliando el subespacio de trabajo generado por la base atómica. Para el caso de propiedades moleculares de origen magnético existe un *test* más severo para determinar la calidad de la función de onda y consiste en la verificación del requerimiento físico de invariancia de esas propiedades respecto de la elección del origen de coordenadas. En la aproximación algebraica todo cálculo es finito y por lo tanto la comparación de las propiedades moleculares magnéticas evaluadas para distintas elecciones de dicho origen de coordenadas es una medida mucho más exigente para determinar la confiabilidad de los resultados. Esta

exigencia de invariancia se emplea por lo tanto en esta tesis para caracterizar la calidad de los cálculos aproximados que se describen y se demuestra además que las relaciones de invariancia que deben verificar obedecen a condiciones mucho más generales derivadas del teorema hipervirial [10] y que corresponden a un requerimiento fundamental que es la verificación de la ecuación de continuidad que depende de la calidad de la base empleada en cálculos finitos.

En particular, en el Capítulo 3, se ejemplifica el método empleado para mejorar la calidad de la función de onda perturbada a primer orden por el campo magnético externo. Para ello se determinaron los mejores exponentes de las funciones de polarización utilizando los métodos propuestos por Huzinaga y Dunning [15, 16]. Estos exponentes se hallaron maximizando la contribución paramagnética de la susceptibilidad magnética [17], por ser esta una propiedad variacional. Por último, se incrementó el tamaño del subespacio de funciones de polarización, y por lo tanto la calidad de la función de onda, expandiendo los exponentes obtenidos [18]. Esta metodología, si bien desarrollada explícitamente para compuestos fosforados, se utilizó en cada uno de los cálculos presentados en esta tesis.

En el Capítulo 4 se estudia la invariancia de medida para susceptibilidades y apantallamientos magnéticos. Se investiga la aplicabilidad de reglas de suma y relaciones mecano-cuánticas generales, deducidas en el Capítulo 2, para la determinación del grado de independencia con la medida, y por lo tanto de la fiabilidad, de los resultados RPA. Se deducen asimismo condiciones generales de invariancia, en campos magnéticos uniformes, que permitan descartar la coincidencia fortuita entre resultados teóricos y experimentales. El estudio se concentra en particular en las medidas de Geertsen y de Landau. La medida de Geertsen [19] tiene la peculiaridad de proponer una expresión para la contribución diamagnética de la

susceptibilidad en términos del propagador de polarización, es decir, en el mismo nivel de aproximación que se emplea para describir la contribución paramagnética. Lo novedoso de la propuesta de Geertsen es que produce resultados invariantes ante cambios de origen de medida del potencial vector, independientemente de la calidad de la función de onda. Mediante la aplicación de relaciones hiperviriales, en esta tesis se investiga bajo que condiciones la propuesta de Geersten es invariante también ante transformaciones de medida más generales, que involucran cambios de formalismo. La medida de Landau fue elegida porque ya había sido objeto de estudio por parte de la Dra. Ferraro y el Dr. Herr [20, 21]. En esta tesis se propone el uso de reglas de suma que involucran el operador virial, como un requerimiento para invariancia de propiedades magnéticas en la medida de Landau.

Es importante señalar que existen otras técnicas recientes, por ejemplo un nuevo método para evaluar susceptibilidades y apantallamientos nucleares magnéticos en base a transformaciones continuas de origen de la densidad de corriente, CTOCD [11], en el marco de la teoría de perturbaciones de Hartree-Fock acoplado (CHF), que han dado muy buenos resultados para las propiedades magnéticas mencionadas. Poseen la característica que todas las componentes del tensor apantallamiento magnético nuclear son independientes de la elección tanto del origen de medida como del origen de coordenadas, independientemente de la calidad y tamaño de la base de funciones atómicas empleada. La susceptibilidad resulta independiente del marco de referencia, pero no del origen del potencial vector; mientras que con el método de Geertsen [19], como fue mencionado, ocurría lo contrario. Por esta razón Lazzeretti y Zanassi proponen actualmente desdoblar el método CTOCD de modo de anular una de las dos *contribuciones* a la densidad

de corriente electrónica cuando se trabaja con campos eléctricos y/o magnéticos *estáticos y uniformes*, CTOCD-DZ (aniquilación de la contribución diamagnética) y CTODC-PZ (aniquilación de la contribución paramagnética) [12]. De este modo han efectuado una nueva demostración de que la distinción entre contribución diamagnética y paramagnética es completamente arbitraria, y que lo que tiene significado físico es la corriente electrónica total.

En el Capítulo 5, a partir del desarrollo multipolar presentado para campos arbitrarios, se estudian las propiedades magnéticas de una molécula en presencia de un campo magnético externo estático con gradiente uniforme. Se introducen así nuevos tensores de tercer rango: la susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo y las contribuciones cuadrupolares magnéticas al tensor de apantallamiento magnético nuclear. Se investigan en detalle para estas nuevas propiedades las relaciones de transformación ante un cambio de origen y se deducen las condiciones de independencia con la medida. Se emplea el formalismo de Hartree Fock, en la aproximación RPA, para implementar dichos tensores en el programa *ab-initio* SYSMO, y se efectúa un análisis cuantitativo con funciones de onda de calidad creciente, que incluye la verificación de las nuevas condiciones de invariancia, las que proveen un *test* preciso de la calidad de la función de onda empleada y de la consistencia interna de los resultados.



# Capítulo 1

## Propiedades Moleculares de Segundo Orden

La estructura electrónica de una molécula está gobernada, a orden más bajo, por la interacción coulombiana entre electrones y núcleos. Esta estructura se ve modificada por la presencia de interacciones adicionales, originadas debido a la presencia de campos producidos por los momentos multipolares de los propios núcleos o a la aplicación de campos electromagnéticos externos. Al resolverse el problema mecano-cuántico, la energía molecular puede desarrollarse en serie de potencias en las perturbaciones actuantes, ya sea multipolos nucleares o campos externos, identificándose cada término del desarrollo con propiedades moleculares medibles bajo distintas circunstancias. Se denominan propiedades de Segundo Orden a aquellas que contribuyen a la energía en un término que es bilineal en las perturbaciones actuantes [5, 25].

El presente capítulo se desarrolla de la siguiente manera. En la sección 1.1 se definen clásicamente las propiedades de segundo orden y los momentos electromagnéticos multipolares, en la sección 1.2 se introduce el formalismo cuántico mediante los operadores correspondientes, y por último, en la sección 1.3 se discute como, en el marco del formalismo del propagador de polarización, se obtienen las propiedades de segundo orden a partir de los respectivos operadores y funciones de onda. Mientras que el presente capítulo corresponde a una formulación exacta de la propiedades de segundo orden, en el Capítulo 2 se analizarán los métodos aproximados que permiten abordar en forma práctica la resolución del problema mecanocuántico.

## 1.1 Definición de propiedades moleculares de segundo orden

En esta sección se presenta la definición formal de las propiedades de segundo orden. Se analiza primero el caso más simple de un campo externo estacionario y uniforme, introduciendo los conceptos complementarios de contribución en segundo orden a la energía y propiedad de respuesta lineal. Se estudia luego el caso general de la energía de una distribución de cargas y corrientes en un campo externo no uniforme, lo cual conduce naturalmente a la definición de multipolos electromagnéticos de orden arbitrario. Finalmente se discute la definición de propiedades de segundo orden en un campo arbitrario, tanto en términos del desarrollo de la energía molecular a segundo orden como a partir de las propiedades moleculares inducidas por el campo externo.

### 1.1.1 Propiedades moleculares en un campo externo uniforme

A modo de introducción se considera primero el caso de un campo electromagnético externo uniforme, que permite presentar las ideas físicas básicas en el marco de una formulación matemática sencilla.

#### Propiedades de segundo orden como coeficientes en el desarrollo de la energía

La nube electrónica molecular es afectada por la presencia del campo electromagnético externo, descrito por los vectores constantes  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$ , y del campo magnético dipolar generado por los momentos magnéticos nucleares  $\mathbf{m}_I$ , donde el subíndice  $I$  corresponde a los núcleos que poseen spin no nulo. En general,

la energía molecular se podrá desarrollar en serie de potencias de  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{m}_I$ , obteniéndose, hasta segundo orden

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

$$E^{(1)} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \quad (1.1)$$

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \vec{\alpha} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \vec{\chi} \cdot \mathbf{B} - \mathbf{E} \cdot \vec{\kappa} \cdot \mathbf{B} + \sum_I \mathbf{B} \cdot \vec{\sigma}_I \cdot \mathbf{m}_I - \sum_I \mathbf{E} \cdot \vec{\lambda}_I \cdot \mathbf{m}_I \quad (1.2)$$

Los coeficientes que aparecen en  $E^{(1)}$  corresponden a propiedades moleculares de primer orden,  $\boldsymbol{\mu}$  y  $\mathbf{m}$ , los momentos dipolares eléctrico y magnético permanentes de la molécula, respectivamente. Los distintos términos que contribuyen a  $E^{(2)}$  describen propiedades moleculares de segundo orden.

El término cuadrático en  $\mathbf{E}$  define el tensor polarizabilidad eléctrica  $\vec{\alpha}$ , y representa la interacción entre el momento dipolar eléctrico inducido,  $\boldsymbol{\mu}_\alpha^{ind} = \alpha_{\alpha\beta} \mathbf{E}_\beta$ , y el campo externo  $\mathbf{E}$ . Análogamente, el término que contiene el tensor susceptibilidad magnética  $\vec{\chi}$  describe la interacción entre el dipolo magnético inducido,  $\mathbf{m}_\alpha^{ind} = \chi_{\alpha\beta} \mathbf{B}_\beta$ , y el campo magnético externo  $\mathbf{B}$ . El tensor susceptibilidad mixta  $\vec{\kappa}$  describe indistintamente el dipolo eléctrico inducido por  $\mathbf{B}$  o el dipolo magnético inducido por  $\mathbf{E}$ , que interactúa con  $\mathbf{E}$  o  $\mathbf{B}$  respectivamente, como se discute con más detalle en la siguiente sección.

Los términos proporcionales a los tensores apantallamiento magnético  $\vec{\sigma}^I$  y magnetoeléctrico  $\vec{\lambda}^I$ , corresponden a la energía de interacción,  $-\mathbf{m}_I \cdot \mathbf{B}^{ind,I}$ , entre los dipolos nucleares permanentes  $\mathbf{m}_I$ , y el campo magnético inducido en cada núcleo  $I$  por la presencia de los campos externos magnético,  $\mathbf{B}_\alpha^{ind,I} = -\sigma_{\alpha\beta}^I \mathbf{B}_\beta$ , y eléctrico,  $\mathbf{B}_\alpha^{ind,I} = \lambda_{\alpha\beta}^I \mathbf{E}_\beta$ . El tensor  $\vec{\sigma}$  (así como el tensor  $\vec{\gamma}$  definido en la próxima sección) está definido con signo negativo pues por convención corresponde a un campo inducido opuesto al aplicado, es decir a un apantallamiento del campo

externo.

En el desarrollo dado en las ecuaciones (1.1-1.2) se han omitido dos términos, uno lineal y otro cuadrático en los dipolos nucleares  $\mathbf{m}_i$ , debido a que no dependen de los campos externos aplicados. Conviene señalar, sin embargo, que el término cuadrático en  $\mathbf{m}_i$  corresponde también a una propiedad de segundo orden, el acoplamiento spin-spin, que se mide en espectros de Resonancia Magnética Nuclear, y que ha sido objeto de estudio en otras Tesis de Doctorado presentadas en este Departamento [29, 30].

### Propiedades de segundo orden como respuesta lineal de moléculas a una perturbación

La interpretación dada en la sección anterior a los distintos términos de la Ecu. (1.2), conduce a una definición alternativa de propiedades de segundo orden, en términos de la respuesta lineal de moléculas en presencia de un campo externo. En el caso de campos espacialmente uniformes, podemos escribir los momentos eléctrico y magnético inducidos, así como los campos inducidos sobre cada núcleo I como

$$\begin{aligned}
 \mu_{\alpha}^{ind} &= \alpha_{\alpha\beta} \mathbf{E}_{\beta} + \kappa_{\alpha\beta} \mathbf{B}_{\beta} \\
 \mathbf{m}_{\alpha}^{ind} &= \kappa_{\alpha\beta} \mathbf{E}_{\beta} + \chi_{\alpha\beta} \mathbf{B}_{\beta} \\
 \mathbf{E}_{\alpha}^{ind,I} &= -\gamma_{\alpha\beta}^I \mathbf{E}_{\beta} + \xi_{\alpha\beta}^I \mathbf{B}_{\beta} \\
 \mathbf{B}_{\alpha}^{ind,I} &= \lambda_{\alpha\beta}^I \mathbf{E}_{\beta} + \sigma_{\alpha\beta}^I \mathbf{B}_{\beta}
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

Esta presentación de propiedades de segundo orden, como coeficientes de linealidad entre campos aplicados y propiedades inducidas, ha permitido definir dos tensores adicionales, los apantallamientos eléctrico  $\vec{\gamma}$  y electromagnético  $\vec{\xi}$ . No contribuyen al desarrollo a segundo orden en la energía (1.2), pues los núcleos

no poseen un momento dipolar eléctrico permanente al que el campo eléctrico inducido pueda acoplarse.

Las definiciones (1.3) presentan la importante ventaja de ser aplicables aún en el caso de campos externos dependientes del tiempo, situación en la que no está bien definida la energía y no es por lo tanto aplicable la definición vía el desarrollo (1.2).

### 1.1.2 Definición de momentos multipolares eléctricos y magnéticos de orden arbitrario

En esta sección se estudia la expresión general para la energía de una distribución de cargas y corrientes en presencia de un campo externo no uniforme. Al desarrollar dicho campo en términos de sus derivadas en un punto fijo del espacio se introducirán naturalmente los multipolos electromagnéticos de orden arbitrario. De esta manera se obtendrán las generalizaciones de las definiciones (1.2) y (1.3).

#### Potencial escalar eléctrico y vectorial magnético

Como la expresión de la energía no involucra directamente los campos  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ , sino los potenciales escalar y vectorial  $\phi(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , se discute primero la definición de éstos últimos y la ambigüedad asociada a la elección de una medida.

Las ecuaciones de Maxwell homogéneas

$$\nabla \times \mathbf{E} - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.4)$$

se satisfacen automáticamente expresando  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  en términos de un potencial escalar  $\phi$  y un potencial vectorial  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.5)$$

Estas ecuaciones no definen unívocamente los potenciales, cualquier otro par  $(\phi', \mathbf{A}')$  particular, relacionado con  $(\phi, \mathbf{A})$  mediante un cambio de medida

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \quad \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f, \quad (1.6)$$

donde  $f$  es una función escalar arbitraria, reproduce los mismos campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$ . La utilización de un particular par  $(\phi, \mathbf{A})$  se denomina elección de una medida. Sin embargo, dado que las magnitudes físicamente significativas son los campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$ , es requisito indispensable de toda formulación teórica en términos de  $\phi$  y  $\mathbf{A}$ , que las conclusiones físicas sean independientes de la medida elegida para describir los campos. Este requerimiento es altamente no trivial, particularmente en la formulación mecano-cuántica, como se discutirá extensivamente en secciones y capítulos subsiguientes.

### Energía de una distribución de cargas. Multipolos eléctricos

La energía de una distribución de cargas  $\rho(\mathbf{r})$  en presencia de un campo eléctrico externo estacionario arbitrario, descrito por un potencial escalar  $\phi(\mathbf{r})$ , está dado por [24]

$$E = \int \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) dV \quad (1.7)$$

Desarrollando el potencial en serie de Taylor alrededor de un punto fijo, por ejemplo  $\mathbf{r}=\mathbf{0}$ , se obtiene

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \phi(0) + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} r_{\alpha} r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} (\partial_{\alpha} \partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_k} \phi)_0 \\ &\quad \phi(0) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} r_{\alpha} r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_k} E_{\alpha})_0 \end{aligned}$$

donde se usó  $E_\alpha = -\partial_\alpha \phi$ . Reemplazando en (1.7), la energía se descompone en una suma de contribuciones proporcionales a las derivadas del campo eléctrico.

$$E^{(k)} = \frac{1}{(k+1)!} \left[ \int \rho r_\alpha r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} dV \right] (\partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_k} E_\alpha)_0 \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

El término proporcional a  $\phi(0)$  no contribuye pues está multiplicado por  $\int \rho dV$ , que es nulo para una molécula neutra.

Se define el momento eléctrico  $(k+1)$ -polar de una distribución de cargas como el factor multiplicativo entre la energía y la derivada  $k$ -ésima del campo:

$$\boxed{\mu_{\alpha\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k} \equiv \frac{1}{(k+1)!} \int \rho r_\alpha r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} dV} \quad (1.8)$$

Así, en términos de los multipolos eléctricos, la expresión final para la energía resulta

$$E = - \sum_{k=0}^{\infty} \mu_{\alpha\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} E_\alpha)_0 \quad (1.9)$$

### Energía de una distribución de corrientes. Multipolos magnéticos

La energía de una distribución localizada de corrientes  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ , en presencia de un campo magnético externo estacionario arbitrario, descrito por un potencial vector  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , está dado por [24]

$$E = -\frac{1}{c} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) dV \quad (1.10)$$

Debido a la presencia explícita del potencial vector  $\mathbf{A}$ , esta expresión parece depender de la medida elegida para describir el campo magnético. Esto es inconsistente, sin embargo, con el hecho que tanto la energía  $E$  como la densidad de corriente  $\mathbf{J}$ , por ser propiedades físicas, no pueden depender de la medida. En esta sección se muestra por medio del desarrollo en serie del potencial vector alrededor de un

punto arbitrario del espacio y, teniendo en cuenta la condición de conservación y de localización de la corriente, que la expresión (1.10) depende sólo del campo magnético y de sus derivadas, y no del potencial vector  $\mathbf{A}$ . Al mismo tiempo se obtendrá un desarrollo para la energía introduciendo los multipolos electromagnéticos, en el que éstos se acoplan con los campos externos y sus derivadas evaluadas en el origen.

En forma general, se puede desarrollar el potencial vector  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  en serie de Taylor alrededor de un punto del espacio, que se denominará el origen. Este punto es arbitrario, aunque en general será conveniente tomarlo dentro de la distribución de corrientes.

$$A_{\alpha}(\mathbf{r}) = A_{\alpha}(0) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} A_{\alpha})_0 \quad (1.11)$$

Al reemplazar este desarrollo en (1.10), la energía se descompone en una suma de contribuciones proporcionales a las distintas derivadas del potencial vector

$$E^{(k)} = -\frac{1}{c} \frac{1}{k!} \left[ \int J_{\alpha} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} dV \right] (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} A_{\alpha})_0 \quad (1.12)$$

En la siguiente sección se mostrará que, a partir de la condición de conservación de la corriente y de la localización de las cargas, se satisface

$$\int (J_{\alpha} r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} + r_{\alpha} J_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} + \dots + r_{\alpha} r_{\alpha_1} \dots J_{\alpha_k}) dV = 0 \quad (1.13)$$

Se multiplica esta expresión por  $(\partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_k} A_{\alpha})_0$ , y se utiliza que la derivada parcial es simétrica en los índices  $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k$ , obteniéndose

$$(\partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_k} A_{\alpha})_0 \int (J_{\alpha} r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} + k r_{\alpha} J_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k}) dV = 0$$

Si a su vez se multiplica esta ecuación por  $\frac{1}{c(k+1)k!}$  y se la suma a (1.12), se expresa

$$E^{(k)} = -\frac{1}{c} \frac{1}{k!} \frac{k}{k+1} \left[ \int (J_{\alpha} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} - r_{\alpha} J_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k}) dV \right] (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} A_{\alpha})_0$$

$$= -\frac{1}{c} \frac{k}{(k+1)!} \left[ \int (J_{\alpha} r_{\alpha_1} - r_{\alpha} J_{\alpha_1}) r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} dV \right] (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} A_{\alpha})_0$$

Finalmente, si se tiene en cuenta que

$$\begin{aligned} (J_{\alpha} r_{\alpha_1} - r_{\alpha} J_{\alpha_1}) (\partial_{\alpha_1} A_{\alpha})_0 &= \frac{1}{2} (J_{\alpha} r_{\alpha_1} - r_{\alpha} J_{\alpha_1}) (\partial_{\alpha_1} A_{\alpha} - \partial_{\alpha} A_{\alpha_1})_0 = \\ (\mathbf{r} \times \mathbf{J})_{\alpha} (\nabla \times \mathbf{A})_{\alpha} &= (\mathbf{r} \times \mathbf{J})_{\alpha} \mathbf{B}_{\alpha}(0) \end{aligned}$$

se obtiene el resultado final

$$E^{(k)} = \left[ \frac{1}{c} \frac{k}{(k+1)!} \int (\mathbf{r} \times \mathbf{J})_{\alpha} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_{k-1}} dV \right] (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_{k-1}} B_{\alpha})_0$$

Se define el momento magnético  $(k+1)$ -polar de una distribución de corrientes, como el factor multiplicativo entre la energía y la derivada  $k$ -ésima del campo magnético

$$\left[ m_{\alpha\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k} = \frac{e}{mc} \frac{k+1}{(k+2)!} \int l_{\alpha} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} dV \right] \quad (1.14)$$

habiéndose usado la relación  $\mathbf{l} = \frac{m}{c}(\mathbf{r} \times \mathbf{J})$  entre los vectores impulso angular y densidad de corriente. Así, en términos de los multipolos magnéticos, la expresión final para la energía resulta

$$E = \sum_{k=0}^{\infty} m_{\alpha\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} B_{\alpha})_0 \quad (1.15)$$

El desarrollo (1.15) describe la energía de la distribución como el acoplamiento entre los multipolos de la misma y el campo externo y sus derivadas. Toda dependencia explícita en el potencial vector  $\mathbf{A}$  ha desaparecido. Los multipolos magnéticos (1.14) dependen del origen utilizado para desarrollar el campo magnético externo, pero no de la medida elegida. De hecho, la expansión (1.15) convergerá más rápidamente según se elija un origen adecuado dentro de la distribución de corrientes. En capítulos posteriores se estudiará esta dependencia con el origen empleado para el desarrollo.

## Conservación y localización de la corriente

De la sección anterior resta demostrar la relación (1.13). A partir del hecho que las corrientes son localizadas, se deduce que es nula toda integral de volumen en el espacio, cuyo integrando sea una diferencial total. En efecto, a partir del teorema de Gauss, ésta se transforma en una integral de superficie en el infinito, donde las corrientes son cero:

$$\int \partial_\mu (J_\mu \dots) dV = \iint (J_\mu \dots) \hat{n}_\mu dS = 0, \text{ pues } \mathbf{J}(\mathbf{r}) = 0 \text{ cuando } r \rightarrow \infty \quad (1.16)$$

Por otro lado, la ecuación de continuidad,  $\nabla \cdot \mathbf{J} + \partial\rho/\partial t = 0$ , para el caso estacionario corresponde a  $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ , o en notación de suma implícita,  $\partial_\alpha J_\alpha = 0$ .

Se calcula entonces, la derivada total

$$\partial_\mu (J_\mu r_\alpha r_\beta r_\gamma \dots) = J_\mu (\partial_\mu r_\alpha) r_\beta r_\gamma \dots + J_\mu r_\alpha (\partial_\mu r_\beta) r_\gamma \dots + \dots = J_\alpha r_\beta r_\gamma \dots + r_\alpha J_\beta r_\gamma \dots + \dots$$

donde se ha usado  $\partial_\mu J_\mu = 0$ . Si se integran ambos miembros en todo el espacio, y haciendo uso de (1.16) se obtiene el resultado buscado

$$\int (J_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta \dots + J_\beta r_\alpha r_\gamma r_\delta \dots + \text{perm. cicl.}) dV = 0$$

Las conocidas fórmulas  $\int J_\alpha dV = 0$ , y  $\int (J_\alpha r_\beta + J_\beta r_\alpha) dV = 0$ , son casos particulares de esta expresión general.

## Multipolos permanentes e inducidos

En esta sección se ha mostrado que la energía de una distribución de cargas y corrientes inmersa en un campo externo arbitrario, es expresable en términos de los acoplamiento de los multipolos de dicha distribución con las derivadas de los campos

$$E = - \sum_{k=0}^{\infty} \mu_{\alpha\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} E_\alpha)_0 - \sum_{k=0}^{\infty} m_{\alpha\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} B_\alpha)_0$$

Es importante remarcar que estos  $\mu$  y  $m$  no son los multipolos permanentes de la molécula aislada, sino los que ésta presenta una vez que se han establecidos los campos. Las diferencias

$$\mu_{ind} \equiv \mu - \mu_0 \qquad m_{ind} \equiv m - m_0$$

permiten definir la contribución inducida, donde se ha llamado  $\mu_0$  y  $m_0$  a los multipolos intrínsecos. Es esta contribución inducida la que conducirá a la definición de propiedades de segundo orden.

### 1.1.3 Propiedades moleculares en un campo externo arbitrario

Un campo electromagnético estacionario arbitrario, puede en forma general expresarse como una serie de Taylor en términos de sus derivadas en un punto fijo del espacio al que se denomina  $\mathbf{r}=\mathbf{0}$ ,

$$E_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha(0) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} E_\alpha)_0,$$

$$B_\alpha(\mathbf{r}) = B_\alpha(0) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} B_\alpha)_0,$$

donde las componentes  $xyz$  del vector  $\mathbf{r}$  se denotan  $r_\alpha$ , con  $\alpha = 1, 2, 3$ , las derivadas parciales son evaluadas en el punto fijo  $\mathbf{r}=\mathbf{0}$ , y la suma sobre índices griegos está implícita.

Como el campo externo está completamente definido por sus derivadas en  $\mathbf{r}=\mathbf{0}$ , la energía de la molécula en presencia de dicho campo puede desarrollarse en forma general en serie de potencias en estas derivadas. Se denominan *propiedades de segundo orden* a los coeficientes de proporcionalidad que aparecen en los términos cuadráticos de este desarrollo. Así, la definición general de susceptibilidades y

apantallamientos en presencia de campos arbitrarios es

$$\begin{aligned}
 P^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \alpha_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k,\beta\beta_1\dots\beta_q} (\partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_k} E_{\alpha})_0 (\partial_{\beta_1} \dots \partial_{\beta_q} E_{\beta})_0 \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \chi_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k,\beta\beta_1\dots\beta_q} (\partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_k} B_{\alpha})_0 (\partial_{\beta_1} \dots \partial_{\beta_q} B_{\beta})_0 \\
 &+ \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \kappa_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k,\beta\beta_1\dots\beta_q} (\partial_{\alpha_1} \dots \partial_{\alpha_k} E_{\alpha})_0 (\partial_{\beta_1} \dots \partial_{\beta_q} B_{\beta})_0 + \\
 &+ \sum_{l=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \sigma'_{\alpha\beta,\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} B_{\alpha})_0 m_{\beta}^l \\
 &+ \sum_{l=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \lambda'_{\alpha\beta,\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_k} (\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \dots \partial_{\alpha_k} E_{\alpha})_0 m_{\beta}^l \quad (1.17)
 \end{aligned}$$

Es evidente, por su definición, que la propiedades de segundo orden generalizadas dependen del punto del espacio que se ha elegido para desarrollar los campos externos. En el Capítulo 4 se discutirá qué condiciones debe cumplir esta dependencia con el origen de modo que la energía total sea efectivamente independiente del punto elegido.

### Propiedades de segundo orden como funciones de respuesta

La propiedades introducidas en la sección anterior pueden ser definidas alternativamente como funciones de respuesta, en términos de propiedades moleculares inducidas por la presencia del campo externo. Los momentos multipolares eléctricos y magnéticos inducidos, así como el campo eléctrico y magnético inducido en el núcleo  $l$ , son a primer orden funciones lineales de los campos externos aplicados y de sus derivadas, para las cuales las propiedades de segundo orden se definen como las respectivas constantes de proporcionalidad:

$$\mu_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k}^{ind} = \sum_{q=0}^{\infty} \alpha_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k,\beta\beta_1\dots\beta_q} (\partial_{\beta_1} \dots \partial_{\beta_q} E_{\beta})_0 + \sum_{q=0}^{\infty} \kappa_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k,\beta\beta_1\dots\beta_q} (\partial_{\beta_1} \dots \partial_{\beta_q} B_{\beta})_0$$

$$\begin{aligned}
m_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k}^{ind} &= \sum_{q=0}^{\infty} \chi_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k,\beta\beta_1\dots\beta_q} (\partial_{\beta_1}\dots\partial_{\beta_q} B_{\beta})_0 + \sum_{q=0}^{\infty} \kappa_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k,\beta\beta_1\dots\beta_q} (\partial_{\beta_1}\dots\partial_{\beta_q} E_{\beta})_0 \\
E_{\alpha}^{ind,1} &= \sum_{q=0}^{\infty} \gamma_{\alpha,\beta\beta_1\dots\beta_q}^1 (\partial_{\beta_1}\dots\partial_{\beta_q} E_{\beta})_0 + \sum_{q=0}^{\infty} \xi_{\alpha,\beta\beta_1\dots\beta_q}^1 (\partial_{\beta_1}\dots\partial_{\beta_q} B_{\beta})_0 \\
B_{\alpha}^{ind,1} &= \sum_{q=0}^{\infty} \sigma_{\alpha,\beta\beta_1\dots\beta_q}^1 (\partial_{\beta_1}\dots\partial_{\beta_q} B_{\beta})_0 + \sum_{q=0}^{\infty} \lambda_{\alpha,\beta\beta_1\dots\beta_q}^1 (\partial_{\beta_1}\dots\partial_{\beta_q} E_{\beta})_0
\end{aligned} \quad (1.18)$$

donde los multipolos  $\mu$  y  $m$  de orden arbitrario fueron definidos en (1.8) y (1.14). Cuando  $k = q = 0$ , la ecuaciones (1.18) se reducen al caso particular (1.3) de campos uniformes, discutido en la sección (1.1.1).

Estas definiciones alternativas presentan ventajas y desventajas, y son de alguna manera complementarias. La desventaja de esta formulación alternativa radica en que aparecen como distintas propiedades que en realidad son una sola. Consideremos por ejemplo los tensores cuyas componentes se describen por  $\chi_{\alpha,\beta\gamma}$  y  $\chi_{\alpha\beta,\gamma}$ . El primero corresponde al dipolo inducido por un gradiente de campo, mientras que en cambio el segundo corresponde a un cuadrupolo inducido directamente por el campo. Tras una inspección del desarrollo en la energía, sin embargo, queda claro que ambos casos corresponden a una misma y única propiedad, ya que el único término en que aparecen es aquél proporcional a  $B_{\alpha}\partial_{\gamma}B_{\beta}$ .

La formulación en términos de propiedades inducidas presenta la ventaja que es aplicable aún en presencia de campos no estacionarios, ya que mientras que la energía no es en este caso una cantidad bien definida, sí lo son los momentos multipolares o los campos inducidos, como se discute a continuación.

## Campos externos armónicos: desdoblamiento del número de propiedades de segundo orden

El ejemplo de dependencia en el tiempo de mayor interés práctico es el de un campo externo armónico, correspondiente a la presencia de radiación electromagnética. Ante una perturbación del tipo

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cos \omega t \quad (1.19)$$

la nube electrónica ejecutará oscilaciones forzadas con la misma frecuencia, racionalizadas en términos de multipolos magnéticos oscilantes. Así, por ejemplo, el momento dipolar magnético inducido será

$$m_{\alpha}^{\text{TOT}}(t) = m_{\alpha}(\omega) \cos \omega t + \bar{m}_{\alpha}(\omega) \sin \omega t \quad (1.20)$$

donde se ha incluido un término proporcional a  $\sin \omega t$  para tener en cuenta que la oscilación estará en general desfasada respecto al campo aplicado. Se mantiene la notación  $m_{\alpha}$  de las secciones precedentes para la componente en fase pues en el límite de frecuencia cero la contribución de  $\bar{m}_{\alpha}$  se anula y  $\lim_{\omega \rightarrow 0} m_{\alpha}(\omega) = m_{\alpha}$ , donde  $m_{\alpha}$  corresponde al momento dipolar definido en (1.14) para el caso estático.

A la componente en fase y desfasada del multipolo le corresponde respectivamente una componente en fase y desfasada de la susceptibilidad

$$\begin{aligned} m_{\alpha}(\omega) \cos \omega t &= \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} \cos \omega t = \chi_{\alpha\beta} B_{\beta}(t) \\ m_{\alpha}(\omega) \sin \omega t &= \chi_{\alpha\beta} \omega B_{\beta} \sin \omega t = \chi_{\alpha\beta} \dot{B}_{\beta}(t) \end{aligned} \quad (1.21)$$

Es práctica usual incluir el factor  $\omega$  en la definición de  $\tilde{\chi}$  pues de esa manera se llega a la expresión simétrica

$$m_{\alpha}^{\text{TOT}}(t) = \chi_{\alpha\beta} B_{\beta}(t) + \tilde{\chi}_{\alpha\beta} \dot{B}_{\beta}(t) \quad (1.22)$$

aunque tiene la desventaja que  $\chi_{\alpha\beta}$  y  $\dot{\chi}_{\alpha\beta}$  están en distintas unidades. La definición de  $\bar{m}_\alpha$  con signo negativo, en la ec. (1.20), ha permitido que aparezcan sumadas en (1.22) las contribuciones de  $B_\beta(t)$  y  $\dot{B}_\beta(t)$ .

El ejemplo ilustrado para el momento dipolar magnético es válido para todas las propiedades inducidas. En consecuencia, cada una de las propiedades de segundo orden definidas en la sección precedente se desdobra en dos. Una corresponde a la componente que oscila en fase con el campo aplicado, y tiende al valor estacionario en el límite de frecuencia cero. La otra, denotada con una barra, describe la oscilación desfasada de la nube electrónica y su contribución se anula en el límite estacionario.

## 1.2 Operadores cuánticos correspondientes a las propiedades de segundo orden

El cálculo de propiedades moleculares es un problema mecano-cuántico, donde la dinámica del sistema está gobernada por el operador hamiltoniano, y las distintas propiedades vienen descritas por operadores hermíticos. En esta sección se analizará el hamiltoniano de una molécula en presencia de un campo electromagnético arbitrario, mostrándose cómo aparecen naturalmente los operadores correspondientes a las distintas propiedades de segundo orden introducidas en la sección precedente. Posteriormente, en la sección 1.3 se estudiará cómo, en el marco de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, o equivalentemente mediante el método de propagadores, se extraen a partir de dichos operadores las predicciones para las propiedades de segundo orden.

### 1.2.1 Hamiltoniano electrónico en presencia de un campo electromagnético externo

En ausencia de una perturbación, los estados electrónicos estacionarios de una molécula con  $n$  electrones y  $N$  núcleos están descritos, en la aproximación de Born-Oppenheimer de núcleos fijos [9], en términos de autoestados del Hamiltoniano [23]

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.23)$$

donde  $e$ ,  $m$ ,  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{p}_i$  son la carga, masa, coordenadas y momento canónico del  $i$ -ésimo electrón, y  $Z_I e$  y  $\mathbf{R}_I$ , la carga y coordenadas del  $I$ -ésimo núcleo.

La presencia de campos externos induce oscilaciones forzadas en la nube electrónica. La interacción correspondiente está descrita en términos de un hamiltoniano perturbado,  $\hat{H}_1$ , obtenido a partir de  $\hat{H}_0$  al que se le adiciona un término de energía potencial  $-e\phi(\mathbf{r}_i)$  por cada electrón, y en el que se reemplaza los respectivos momentos canónicos  $\mathbf{p}_i$  por  $\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \\ \hat{H}_1 &= \sum_{i=1}^n \left[ \frac{e}{2mc} (\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i) - e\phi_i \right] \\ \hat{H}_2 &= \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{2mc^2} A_i^2 \end{aligned} \quad (1.24)$$

donde se ha definido  $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$  y  $\phi_i = \phi(\mathbf{r}_i)$ .

Como el formalismo hamiltoniano introduce los campos electromagnéticos en términos de los potenciales y no de los campos, el problema de invariancia con la medida está profundamente enraizado desde el comienzo. En particular, el operador de interacción  $\hat{V} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ , así como los respectivos autoestados, dependen de la medida elegida para describir los potenciales  $\phi$  y  $\mathbf{A}$ . Es posible demostrar,

sin embargo, que cuando se resuelve el problema en forma exacta, todas las predicciones de la teoría son independientes de la medida, gracias a la cancelación entre la dependencia de los operadores y de los estados.

La situación es distinta, sin embargo, cuando, como sucede en todo cálculo finito, se recurre a métodos aproximados. En este caso la invariancia de los resultados con la medida no está garantizada, y de hecho no se verifica en forma exacta. Se plantea entonces el problema de bajo qué condiciones se minimiza la dependencia con la medida, o qué medida es más apropiada para estudiar un determinado fenómeno físico.

Para continuar con el desarrollo del operador hamiltoniano se requiere entonces una medida específica. Si bien distintos casos serán analizados en el Capítulo 4, en esta sección introductoria se trabajará en la medida de Bloch, la cual es particularmente adecuada para el caso de campos no uniformes, pues permite definir en forma natural los operadores multipolares de la distribución electrónica, y desarrollar el hamiltoniano de interacción como una serie de términos en que éstos se acoplan a los campos externos y sus derivadas, tomadas en el origen del sistema de coordenadas. Es fundamental recordar, sin embargo, que todos los operadores que se deduzcan de ahora en más en esta sección no son generales, sino que serán sólo válidos para esta medida en particular.

### **La medida de Bloch**

De acuerdo con Bloch [13], los potenciales en todo el espacio se escriben en términos del campo electromagnético y sus derivadas espaciales en un punto fijo

del espacio, que se denomina el origen:

$$\begin{aligned}\phi^B(\mathbf{r}, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \left( \mathbf{r} \cdot \frac{\partial^k \mathbf{E}}{\partial r_{\alpha_1} \partial r_{\alpha_2} \dots \partial r_{\alpha_k}} \right)_{\mathbf{r}=0} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} \\ \Lambda^B(\mathbf{r}, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k+1}{(k+2)!} \left( \mathbf{r} \times \frac{\partial^k \mathbf{B}}{\partial r_{\alpha_k} \partial r_{\alpha_2} \dots \partial r_{\alpha_1}} \right)_{\mathbf{r}=0} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k}\end{aligned}$$

Es fácil verificar que, al reemplazar  $\phi^B$  y  $\Lambda^B$  en las definiciones (1.5), se obtienen nuevamente los campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$ . El potencial de Bloch no satisface la condición de Coulomb salvo en el caso estacionario, pues

$$\nabla \cdot \mathbf{A}^B = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k+1}{(k+2)!} \left( \mathbf{r} \times \frac{\partial^k (\nabla \times \mathbf{B})}{\partial r_{\alpha_1} \partial r_{\alpha_2} \dots \partial r_{\alpha_k}} \right)_{\mathbf{r}=0} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} \quad (1.25)$$

y  $\nabla \times \mathbf{B} = \partial \mathbf{E} / \partial t$  se anula para campos estacionarios.

Con el fin de hacer más liviana la notación, de ahora en más se usará la siguiente abreviatura

$$\left[ B_{\alpha_k \dots \alpha_2 \alpha_1 \alpha} = \frac{\partial^k B(\mathbf{r}, t)_\alpha}{\partial r_{\alpha_k} \dots \partial r_{\alpha_2} \partial r_{\alpha_1}} \right]_{\mathbf{r}=0} \quad (1.26)$$

### Término lineal en $\mathbf{B}$ : momentos multipolares magnéticos

A los términos del hamiltoniano perturbado  $\hat{H}$  que son lineales en el potencial vector  $\mathbf{A}$  se los nota con  $\hat{H}_1^B$ . Reemplazando el desarrollo (1.25) para  $\mathbf{A}$  en la medida de Bloch, utilizando la notación (1.26)

$$A_\alpha = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k+1}{(k+2)!} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} r_\beta B_{\alpha_k \dots \alpha_2 \alpha_1 \gamma} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} \quad (1.27)$$

en la expresión de  $\hat{H}_1^B$ , se obtiene

$$\begin{aligned}\hat{H}_1^B &= \frac{e}{2mc} \sum_{i=1}^n (\Lambda_\alpha p_\alpha + p_\alpha \Lambda_\alpha)_i \\ &= \frac{e}{2mc} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=1}^n \frac{k+1}{(k+2)!} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} (r_\beta r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} p_\alpha + p_\alpha r_\beta r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k})_i B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \gamma} \\ &= \frac{e}{2mc} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=1}^n \frac{k+1}{(k+2)!} (l_\alpha r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} + r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} l_\alpha)_i B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha}\end{aligned}$$

Así el resultado final

$$\hat{\Pi}_1^B = - \sum_{k=0}^{\infty} \hat{m}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k} B_{\alpha_k\dots\alpha_1\alpha}$$

donde se ha definido

$$\hat{m}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k} = \frac{k+1}{(k+2)!} \frac{e}{2mc} \sum_{i=1}^n (l_{\alpha} r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} + r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} l_{\alpha})_i \quad (1.28)$$

operador denominado momento magnético  $(k+1)$ -polar. Para  $k=0$  corresponde al habitual momento dipolar  $\mathbf{m} = (e/2mc)\mathbf{l}$ . El operador  $\hat{m}$  está denotado con un sombrero para diferenciarlo del *observable* momento magnético  $m_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k}$ , definido en la sección 1.1.2, ecuación (1.14). Una diferencia conceptual importante radica en que, mientras que el operador  $\hat{m}$  depende de la medida elegida (la definición (1.28) sólo es válida en la medida de Bloch), el observable  $m_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k}$ , como corresponde a una magnitud física, es independiente de la medida. La apariencia similar de ambas ecuaciones es entonces sólo circunstancial, producto de la medida elegida para expresar los operadores.

### Término lineal en $E$ : momentos multipolares eléctricos

En forma análoga a la empleada en la sección anterior, se reemplaza la expresión del potencial escalar en la medida de Bloch utilizando la notación (1.26)

$$\phi = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} r_{\alpha} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} E_{\alpha_k\dots\alpha_2\alpha_1\alpha} \quad (1.29)$$

en  $\hat{\Pi}_1^E$ , el término lineal en  $\phi$  del hamiltoniano de interacción

$$\hat{\Pi}_1^E = e \sum_{i=1}^n \phi_i = e \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=1}^n \frac{1}{(k+1)!} r_{\alpha} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} E_{\alpha_k\dots\alpha_2\alpha_1\alpha} + \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k} E_{\alpha_k\dots\alpha_1\alpha} \quad (1.30)$$

donde se ha definido

$$\hat{\mu}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k} = \frac{1}{(k+1)!} e \sum_{i=1}^n (r_\alpha r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k})_i \quad (1.31)$$

Al igual que en el caso magnético, utilizamos explícitamente el sombrero para distinguir el operador cuántico  $\hat{\mu}$ , dependiente de la medida, del observable clásico  $\mu$ , definido en la sección 1.1.2, el cual es independiente de la medida elegida.

### Término cuadrático en B: Susceptibilidad dipolar magnética gradiente

Resta por analizar el término del hamiltoniano de interacción que es cuadrático en el potencial vector, al cual denominaremos  $\hat{H}_2^{BB}$ . Reemplazando el desarrollo de Bloch (1.25) obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_2^{BB} &= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{i=1}^n (\Lambda_\gamma \Lambda_\gamma)_i \\ &= \frac{-e^2}{2mc^2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{i=1}^n \frac{k+1}{(k+2)!} \frac{q+1}{(q+2)!} \left[ r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} r_{\beta_1} \dots r_{\beta_q} (\epsilon_{\gamma\mu\alpha} r_\mu B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha}) (\epsilon_{\gamma\nu\beta} r_\nu B_{\beta_q \dots \beta_1 \beta}) \right]_i \\ &= \frac{-e^2}{2mc^2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha} B_{\beta_q \dots \beta_1 \beta} \frac{k+1}{(k+2)!} \frac{q+1}{(q+2)!} \sum_{i=1}^n [(r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} r_{\beta_1} \dots r_{\beta_q}]_i \end{aligned}$$

El término del hamiltoniano de interacción que es bilineal en el campo magnético y sus derivadas se expresa entonces como

$$\hat{H}_2^{BB} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{k+1}{(k+2)!} \frac{q+1}{(q+2)!} \frac{(k+q+2)!}{k+q+1} \hat{\chi}_{\alpha\beta; \alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_q} B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha} B_{\beta_q \dots \beta_1 \beta} \quad (1.32)$$

donde se define el operador susceptibilidad dipolar magnética  $k$ -gradiente como

$$\hat{\chi}_{\alpha\beta; \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k} = \frac{k+1}{(k+2)!} \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{i=1}^n [(r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k}]_i \quad (1.33)$$

Estos operadores susceptibilidad dipolar gradiente, junto a los momentos multipolares eléctricos y magnéticos, ecuaciones (1.28) y (1.31), son los únicos operadores

que aparecen al desarrollar el hamiltoniano molecular de interacción en términos de los campos eléctrico y magnético externos, y sus derivadas.

En la siguiente sección se extenderá la definición para incluir operadores susceptibilidad cuadrupolares, octupolares, etc. Sin embargo, a partir de lo aquí se discutió, queda claro que estos operadores susceptibilidad de orden arbitrario no representan magnitudes independientes, sino que se deben poder expresar en términos de los operadores dipolares (1.33).

## 1.2.2 Susceptibilidades magnéticas multipolares

Por semejanza con el caso clásico, se define el operador momento dipolar inducido como

$$\hat{m}_\alpha^{ind} \equiv -\frac{\partial \hat{\Pi}_2^{BB}}{\partial B_\alpha} \quad (1.34)$$

Tomando la derivada de la expresión (1.32) se obtiene la fórmula general a todo orden

$$\hat{m}_\alpha^{ind} = \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\chi}_{\alpha\beta;\beta_1\beta_2\dots\beta_k} B_{\beta_k\dots\beta_2\beta_1\beta} \quad (1.35)$$

Así, el operador susceptibilidad dipolar  $k$ -gradiente, definido en la sección precedente, resulta ser el tensor que relaciona el operador momento dipolar magnético inducido con el gradiente  $k$ -ésimo del campo magnético externo. Para los primeros valores de  $k$  se tiene

$$\begin{array}{lll} k = 0 & \hat{m}_\alpha^{ind} & \hat{\chi}_{\alpha\beta} B_\beta & \hat{\chi}_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4mc^2} \sum_{i=1}^n (r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) \\ k = 1 & \hat{m}_\alpha^{ind} & \hat{\chi}_{\alpha\beta;\alpha_1} \partial_{\alpha_1} B_\beta & \hat{\chi}_{\alpha\beta;\alpha_1} = \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^n (r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) r_{\alpha_1} \\ k = 2 & \hat{m}_\alpha^{ind} & \hat{\chi}_{\alpha\beta;\alpha_1\alpha_2} \partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} B_\beta & \hat{\chi}_{\alpha\beta;\alpha_1\alpha_2} = \frac{e^2}{16mc^2} \sum_{i=1}^n (r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \end{array}$$

Es natural extender la definición (1.34) a multipolos de orden superior al dipolar

$$\hat{m}_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_k}^{ind} \equiv \frac{\partial \hat{H}_2^{BB}}{\partial B_{\alpha_k \dots \alpha_2 \alpha_1}}$$

Se definen los operadores susceptibilidad multipolar gradiente de orden arbitrario como los respectivos factores de proporcionalidad con las derivadas de los campos aplicados

$$\hat{m}_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^{ind} \equiv \sum_{q=0}^{\infty} \hat{\chi}_{\alpha_1 \dots \alpha_k; \beta_1 \beta_2 \dots \beta_q} B_{\beta_q \dots \beta_1 \beta} \quad (1.36)$$

Así, por ejemplo, la susceptibilidad octupolar  $\hat{\chi}_{\alpha\beta\gamma,\delta}$  corresponde al momento octupolar inducido  $\hat{m}_{\alpha\beta\gamma}$  por un campo  $B_\delta$ , mientras que la susceptibilidad cuadrupolar gradiente  $\hat{\chi}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$  corresponde al momento cuadrupolar inducido  $\hat{m}_{\alpha\beta}$  por un gradiente de campo  $\partial_\delta B_\gamma$ .

Estos operadores susceptibilidad multipolares no son sin embargo independientes de los dipolares, ya que el hamiltoniano  $\hat{H}_2^{BB}$  queda completamente definido en términos de estos últimos, ecuación (1.32). Derivando esta expresión, y comparando con la definición (1.36), se obtiene la relación que expresa las susceptibilidades multipolares generalizadas en términos de la dipolares

$$\hat{\chi}_{\alpha_1 \dots \alpha_k; \beta_1 \beta_2 \dots \beta_q} = 2 \frac{k+1}{(k+2)!} \frac{q+1}{(q+2)!} \frac{(k+q+2)!}{k+q+1} \hat{\chi}_{\alpha\beta; \alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_q} \quad (1.37)$$

### 1.2.3 Hamiltoniano electrónico en presencia de dipolos nucleares

Además del campo electromagnético externo, la distribución electrónica se ve afectada por el campo magnético producido por los dipolos nucleares presentes en la molécula. El efecto de los mismos se introduce en el hamiltoniano electrónico al

nivel del potencial vector en la ecuación (1.23), dando lugar a efectos de acoplamiento entre el campo dipolar nuclear y el externo. Los tensores apantallamiento, que miden cuantitativamente este efecto, son introducidos en esta sección.

El potencial vector producido en un punto  $\mathbf{r}$  por el momento dipolar magnético  $\mathbf{m}_I$  de un núcleo  $I$  ubicado en  $\mathbf{R}_I$  está dado por

$$\mathbf{A}^I(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{m}_I \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} \quad (1.38)$$

El potencial vector total  $\mathbf{A}^{\text{TOT}}(\mathbf{r})$  es entonces la suma de los distintos  $\mathbf{A}^I(\mathbf{r})$  de cada núcleo y el  $\mathbf{A}^B(\mathbf{r})$  externo. Debido a que el hamiltoniano de interacción contiene tanto un término lineal como uno cuadrático en el potencial vector, aparecerán varios términos con contribuciones producidas por  $\mathbf{A}^I(\mathbf{r})$ , los cuales se discuten a continuación.

### Término lineal en los dipolos magnéticos nucleares: el operador campo magnético electrónico

El término lineal en el potencial vector del hamiltoniano de interacción electrónico (1.24) recibe una contribución de  $\mathbf{A}^I$  a través de

$$\begin{aligned} \hat{H}_I^1 &= \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e}{2mc} (\mathbf{A}_I^1 \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_I^1) \\ &= \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e}{2mc} \frac{\mathbf{m}_I \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} \\ &= \sum_{I=1}^N \mathbf{m}_I \cdot \left[ \sum_{i=1}^n \frac{-e}{mc} \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) \times \mathbf{p}_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} \right] = \sum_{I=1}^N \mathbf{m}_I \cdot \hat{\mathbf{B}}_I \end{aligned}$$

donde se usó que  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{p}$  conmutan en el producto vectorial por involucrar componentes diferentes. El operador

$$\hat{\mathbf{B}}_I = \sum_{i=1}^n \frac{(-e)}{mc} \frac{\mathbf{l}_i(\mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} = \sum_{i=1}^n \frac{(-e)}{mc} \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) \times \mathbf{p}_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} \quad (1.39)$$

representa el campo magnético de los electrones en el núcleo I. El hamiltoniano  $\hat{H}_1^I$  describe entonces el acoplamiento  $-\mathbf{m}_I \cdot \mathbf{B}$ , entre este campo y los  $N$  momentos dipolares nucleares presentes.

### Término bilineal en los dipolos magnéticos y el campo B: apantallamientos nucleares generalizados

Del término cuadrático en  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}^B(\mathbf{r}) + \mathbf{A}^I(\mathbf{r})$  del hamiltoniano de interacción surgen tres contribuciones, una cuadrática en los campos,  $\hat{H}_2^{BB}$ , que ya ha sido analizada en la sección precedente, otra cuadrática en los dipolos nucleares,  $\hat{H}_2^{II}$ , que como se mencionó corresponde al acoplamiento spin-spin y no se discutirá en esta tesis, y una tercera,  $\hat{H}_2^{IB}$ , bilineal en los campos y los dipolos magnéticos, dada por

$$\begin{aligned} \hat{H}_2^{IB} &= \frac{e^2}{mc^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^n (A_\gamma^I A_\gamma^B)_i \\ &= \frac{-e}{mc^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k+1}{(k+2)!} \left[ r_{\alpha_1 \dots r_{\alpha_k}} (\epsilon_{\gamma\beta\alpha} r_\beta B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha}) (\epsilon_{\gamma\lambda\sigma} m_\lambda^I E_\sigma^I) \right]_i \\ &= \frac{-e}{mc^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k+1}{(k+2)!} \left[ r_{\alpha_1 \dots r_{\alpha_k}} (r_\alpha E_\beta^I - r_\gamma E_\gamma^I \delta_{\alpha\beta}) \right]_i m_\beta^I B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha} \end{aligned}$$

donde se utilizó que  $\epsilon_{\gamma\beta\alpha} \epsilon_{\gamma\lambda\sigma} = \delta_{\beta\lambda} \delta_{\alpha\sigma} - \delta_{\beta\sigma} \delta_{\alpha\lambda}$ , se reemplazó el desarrollo de  $\mathbf{A}^B(\mathbf{r})$  en términos del campo magnético y sus derivadas, y se introdujo el operador campo eléctrico del electrón  $i$  en el núcleo I,

$$\hat{\mathbf{E}}_i^I \equiv e \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} \quad (1.40)$$

Se define el operador tensor de apantallamiento magnético generalizado

$$\hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^I = \frac{-e}{mc^2} \frac{k+1}{(k+2)!} \sum_{i=1}^n \left[ (r_\alpha E_\beta^I - r_\gamma E_\gamma^I \delta_{\alpha\beta}) r_{\beta_1 \dots \beta_k} \right]_i \quad (1.41)$$

con lo que el hamiltoniano de interacción se escribe como una suma sobre núcleos y gradientes del campo en el origen,

$$\hat{H}_2^{IB} = \sum_{I=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^I m_{\alpha}^I B_{\beta_k \dots \beta_1 \beta} \quad (1.42)$$

que corresponde a la interacción del tipo  $-\mathbf{m}_I \cdot \mathbf{B}$ , de cada núcleo  $I$  con el campo magnético inducido

$$\mathbf{B}_{\alpha}^{I \text{ ind}} = \sum_{k=0}^{\infty} -\hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^I B_{\beta_k \dots \beta_1 \beta} \quad (1.43)$$

por la presencia de cada gradiente  $k$ -ésimo del campo externo.

#### 1.2.4 Hamiltoniano perturbado en presencia de campos

En este punto es útil recapitular los distintos términos que contribuyen al hamiltoniano molecular en presencia de la perturbación ejercida por los campos externos y por los campos magnéticos de los dipolos nucleares. La expresión completa que corrige al hamiltoniano no perturbado  $\hat{H}_0$ , incluye sólo términos de primer y segundo orden en las derivadas de los campos,  $B_{\alpha_k \dots \alpha_2 \alpha_1 \alpha}$ ,  $B_{\alpha_k \dots \alpha_2 \alpha_1 \alpha}$ , y en los dipolos nucleares  $m_{\alpha}^I$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hat{H}_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha} + \sum_{k=0}^{\infty} \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha} + \sum_{I=1}^N \hat{B}_{\alpha}^I m_{\alpha}^I \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \hat{\chi}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha} B_{\beta_q \dots \beta_1 \beta} + \sum_{I=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^I m_{\alpha}^I B_{\beta_k \dots \beta_1 \beta} \end{aligned}$$

donde los operadores  $\hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k}$ ,  $\hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k}$ ,  $\hat{\chi}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q}$  y  $\hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^I$  dependen de la medida elegida, y sus respectivas expresiones en la medida de Bloch están dadas en las ecuaciones (1.28), (1.31), (1.33) y (1.37). El operador  $\hat{B}_{\alpha}^I$  no depende de la medida y fue definido en la ec. (1.39).

Es ilustrativo comparar el desarrollo de la energía molecular en los campos externos, ec. (1.17), con el del operador hamiltoniano dado arriba. En primer

lugar, el desarrollo en la energía es sólo una aproximación truncada al segundo orden, mientras que, por el contrario, la expresión del hamiltoniano es exacta, no habiendo términos de orden superior. En segundo lugar, existen diferencias aún si se comparan las respectivas contribuciones a segundo orden. No existen los operadores susceptibilidad eléctrica y susceptibilidad mixta, ni los correspondientes al apantallamiento eléctrico y magnetoelectrico. Como se mostrará en la sección 1.3, las respectivas propiedades de segundo orden se calculan a partir de los operadores de primer orden  $\hat{\mu}$ ,  $\hat{m}$  y  $\hat{B}$ .

### 1.2.5 Operadores en presencia de un campo magnético

Para completar esta sección sobre operadores correspondientes a propiedades de segundo orden, se debe mencionar que es posible aplicar directamente los postulados de cuantización a los multipolos y campos clásicos definidos en la sección 1.1.

Al aplicar las prescripciones de cuantización, es necesario tener en cuenta que el momento conjugado asociado al vector posición  $\mathbf{r}$  está dado por  $\mathbf{p} = \partial\mathcal{L}/\partial\mathbf{v} = m\mathbf{v} - (e/c)\mathbf{A}$ , donde  $-e$  es la carga del electrón,  $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$  su velocidad y  $\mathcal{L}$  el lagrangiano. Resulta entonces que a la magnitud clásica  $m\mathbf{v}$  le corresponde el operador  $-i\hbar\nabla + (e/c)\mathbf{A}$ , y por lo tanto a todas las magnitudes físicas que dependen explícitamente de la velocidad, les corresponderán operadores cuánticos que dependen de la medida elegida.

En particular las magnitudes clásicas que nos interesan estudiar son el campo eléctrico  $\mathbf{E}^I$  y el campo magnético  $\mathbf{B}^I$  producidos por los electrones en un dado núcleo I,

$$E_{\alpha}^I = -e \sum_{i=1}^n \frac{(r_{\alpha} - R_{\alpha}^I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^I|^3} \quad B_{\alpha}^I = \frac{-e}{c} \sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_{\alpha\beta\gamma} (r_{\beta} - R_{\beta}^I) v_{\gamma}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^I|^3}$$

y los momentos multipolares eléctricos  $\mu_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k}$  y magnéticos  $m_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k}$ , definidos en las ecs. (1.8) y (1.14).

$$\begin{aligned}\mu_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k} &= -\frac{1}{(k+1)!} e \sum_{i=1}^n r_{\alpha} r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} \\ m_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k} &= -\frac{k+1}{(k+2)!} \frac{e}{c} \sum_{i=1}^n \epsilon_{\alpha\lambda\sigma} r_{\lambda} v_{\sigma} r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k}\end{aligned}$$

Al aplicar las prescripciones de cuantización, se encuentra que al campo eléctrico y a los multipolos eléctricos les corresponde simplemente los operadores  $\hat{E}_{\alpha}^I$  y  $\hat{\mu}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k}$ , definidos respectivamente en (1.40) y (1.31). Esto no ocurre, sin embargo con el campo magnético y los multipolos magnéticos. Las prescripciones de cuantización, trabajando en la medida de Bloch dan los operadores

$$m_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k} \rightarrow \hat{m}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k} + \sum_{q=0}^{\infty} \hat{\chi}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k, \beta_1\beta_2\dots\beta_q} B_{\beta_1\dots\beta_q} \quad (1.44)$$

$$B_{\alpha}^I \rightarrow \hat{B}_{\alpha}^I + \sum_{k=0}^{\infty} -\hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1\dots\beta_k}^I B_{\beta_1\dots\beta_k} \quad (1.45)$$

donde los operadores  $\hat{m}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k}$ ,  $\hat{\chi}_{\alpha\alpha_1\dots\alpha_k, \beta_1\beta_2\dots\beta_q}$ ,  $\hat{B}_{\alpha}^I$  y  $\hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1\dots\beta_k}^I$  son precisamente los que han sido encontrados y definidos en las secciones precedentes. En general al primer término se lo denomina operador permanente, y al segundo operador inducido, pues es proporcional al campo aplicado. En el Capítulo 4, se discutirá la expresión de los operadores inducidos en otras medidas distintas de la de Bloch.

### 1.3 Cálculo perturbativo de las propiedades de segundo orden

En las secciones precedentes se han definido las propiedades de segundo orden como magnitudes clásicas, y se han encontrado los correspondientes operadores en el marco de la mecánica cuántica. En esta última sección, se mostrará cómo el

formalismo de perturbaciones dependientes del tiempo, o equivalentemente el del propagador de polarización, permite calcular los valores esperados de las magnitudes clásicas a partir de los operadores cuánticos y la función de onda molecular en el estado fundamental.

En primer lugar se presentará brevemente la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo y el formalismo del propagador de polarización, para mostrar luego como se aplican dichos resultados al cálculo de propiedades de segundo orden que sean de interés.

### 1.3.1 Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

Las propiedades dinámicas de un sistema, descrito por un hamiltoniano  $\hat{H}_0$ , están asociadas a su respuesta a una perturbación dependiente del tiempo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t)$$

donde  $\lambda$  da la intensidad del acoplamiento con el campo externo, eléctrico, magnético o cualquiera de sus gradientes. La evolución de la función de onda se determina resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.46)$$

Para calcular propiedades de segundo orden en la energía, sólo es necesario obtener la función de onda a primer orden, por lo que basta con hallar las soluciones a (1.46) en el marco de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo a primer orden. Extender el cálculo a órdenes superiores mejorará la calidad de la función de onda obtenida y dará información sobre la respuesta no lineal del sistema, pero esto no tendrá una contribución a las propiedades de segundo orden, que son el objeto de estudio de esta tesis.

El planteo del problema perturbativo parte del conocimiento de las soluciones del problema en ausencia de la perturbación. Se denota los autoestados del hamiltoniano no perturbado  $\hat{H}_0$  como

$$\Psi_j = e^{-iE_j t/\hbar} |j\rangle \quad (1.47)$$

donde los kets  $|j\rangle$  son constantes, dado que la dependencia temporal ha sido incluida explícitamente en el factor exponencial. En presencia de la perturbación, el estado fundamental de  $\hat{H}_0$ ,  $\Psi_a = \exp(-iE_a t/\hbar)|a\rangle$ , ya no será estacionario. Desarrollando su evolución en el tiempo,  $\Psi'_a(t)$ , en la base  $\{\Psi_j\}$

$$\begin{aligned} \Psi'_a(t) &= \Psi_a(t) + \sum_{j \neq a} c_j(t) \Psi_j(t) \\ \Psi'_a(t) &= e^{-iE_a t/\hbar} |a\rangle + \sum_{j \neq a} c_j(t) e^{-iE_j t/\hbar} |j\rangle \end{aligned} \quad (1.48)$$

Sustituyendo (1.48) en (1.46), utilizando que  $\hat{H}_0 |j\rangle = E_j |j\rangle$ , y agrupando términos según el orden de la perturbación, se tiene a primer orden en  $\lambda$  la conocida ecuación

$$i\hbar \dot{c}_j(t) = \langle j | \hat{H}_1(t) | a \rangle e^{i\omega_{ja} t} \quad (1.49)$$

donde se ha definido  $\omega_{ja} \equiv (E_j - E_a)/\hbar$ . El caso práctico de mayor aplicación es aquel en que el hamiltoniano  $\hat{H}_1(t)$  es armónico en el tiempo

$$\hat{H}_1(t) = \hat{H}_1 \cos \omega t = \frac{1}{2} \hat{H}_1 (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t}) \quad (1.50)$$

siendo  $\hat{H}_1$  un operador hermítico independiente del tiempo. Dependencias más generales en el tiempo pueden obtenerse como transformadas de Fourier de las soluciones armónicas. Para el caso cosenoidal, la ecuación (1.49) queda entonces

$$i\hbar \dot{c}_j(t) = \frac{1}{2} \langle j | \hat{H}_1 | a \rangle (e^{i(\omega_{ja} - \omega)t} + e^{i(\omega_{ja} + \omega)t}) \quad (1.51)$$

cuya solución es

$$c_j(t) = \frac{1}{2h} \langle j | \hat{H}_1 | a \rangle \left[ \frac{e^{i(\omega_{ja} - \omega)t}}{\omega_{ja} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{ja} + \omega)t}}{\omega_{ja} + \omega} \right] \quad (1.52)$$

La importancia de la contribución del estado excitado  $\Psi_j$  dependerá de cuánto el operador  $\hat{H}_1$  lo acople al fundamental, elemento de matriz  $\langle j | \hat{H}_1 | a \rangle$ , y de cuán cerca se esté de la condición de resonancia, que corresponde al caso en que la frecuencia aplicada coincide con la diferencia  $\omega_{ja}$  entre ambos niveles.

### 1.3.2 El propagador de polarización

El interés está puesto en la *respuesta*, ante la perturbación descrita por  $\hat{H}_1$ , del valor esperado de un observable asociado al operador  $\hat{A}$ . Para ello se necesita calcular a primer orden el valor esperado de  $\hat{A}$  para el sistema perturbado:

$$\langle \Psi'_a | \hat{A} | \Psi'_a \rangle = \langle \Psi_a | \hat{A} | \Psi_a \rangle + \sum_{j \neq a} [c_j(t) \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_a \rangle + c_j^*(t) \langle \Psi_a | \hat{A} | \Psi_j \rangle] \quad (1.53)$$

La propiedad inducida corresponderá a la diferencia entre este valor y el que se obtiene para la solución no perturbada de la molécula  $\langle \Lambda \rangle_{ind} = \langle \Psi'_a | \hat{A} | \Psi'_a \rangle - \langle \Psi_a | \hat{A} | \Psi_a \rangle$ . Reemplazando la expresión (1.52) a primer orden para  $c_j(t)$ , obtenemos el resultado central

$$\langle \Lambda \rangle_{ind} = \frac{1}{2} [e^{-i\omega t} \langle \Lambda ; H_1 \rangle_\omega + e^{+i\omega t} \langle \Lambda ; H_1 \rangle_{-\omega}], \quad (1.54)$$

donde se ha definido el propagador de polarización

$$\langle \Lambda ; H_1 \rangle_\omega = \frac{1}{h} \sum_{j \neq a} \left[ \frac{\langle a | \hat{A} | j \rangle \langle j | \hat{H}_1 | a \rangle}{\omega - \omega_{ja}} - \frac{\langle a | \hat{H}_1 | j \rangle \langle j | \hat{A} | a \rangle}{\omega + \omega_{ja}} \right] \quad (1.55)$$

Para analizar si  $\langle \Lambda \rangle$  oscila en fase con  $\langle H_1 \rangle$ , desarrollamos las exponenciales en senos y cosenos

$$\langle \Lambda \rangle_{ind} = \frac{1}{2} [(\cos \omega t - i \sin \omega t) \langle \Lambda ; H_1 \rangle_\omega + (\cos \omega t + i \sin \omega t) \langle \Lambda ; H_1 \rangle_{-\omega}]$$

$$\begin{aligned} & \cos \omega t \frac{\langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{\omega} + \langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{-\omega}}{2} + \operatorname{sen} \omega t \frac{\langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{\omega} - \langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{-\omega}}{2i} \\ & \cos \omega t \operatorname{Re}\langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{\omega} + \operatorname{sen} \omega t \operatorname{Im}\langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{\omega} \end{aligned} \quad (1.56)$$

donde se ha utilizado que, al ser  $\hat{H}_1$  y  $\hat{\Lambda}$  hermíticos, se verifica que  $\langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{-\omega} = \langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{\omega}^*$ . Se ve que, puesto que la perturbación  $\cos \omega t$  contiene iguales componentes de  $\omega$  y  $-\omega$ , la oscilación de  $\langle \Lambda \rangle$  estará en fase con  $\langle H_1 \rangle$  si el propagador es invariante ante  $\omega \rightarrow -\omega$ .

Reemplazando el propagador por su expresión (1.55), se obtiene para la componentes en fase y desfasadas de la respuesta

$$\operatorname{Re}\langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{\omega} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{\omega_{ja}}{\omega^2 - \omega_{ja}^2} \operatorname{Re} \langle a | \hat{\Lambda} | j \rangle \langle j | \hat{H}_1 | a \rangle \quad (1.57)$$

$$\operatorname{Im}\langle\langle \Lambda ; H_1 \rangle\rangle_{\omega} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_{ja}^2} \operatorname{Im} \langle a | \hat{\Lambda} | j \rangle \langle j | \hat{H}_1 | a \rangle \quad (1.58)$$

La parte real e imaginaria del propagador de polarización, corresponden así a la componente en fase y desfasada de las propiedades de segundo orden definidas en la sección 1.1.3.

### 1.3.3 Componente diamagnética y paramagnética de propiedades inducidas

Ahora debe aplicarse el formalismo general de la sección anterior, al cálculo de propiedades inducidas a primer orden en los campos actuantes. El operador  $\hat{H}_1$  corresponde a los términos de primer orden del hamiltoniano, mientras que  $\hat{\Lambda}$  será el campo eléctrico o magnético, o un dado multipolo molecular. Estos operadores, introducidos en la sección 1.2.5, y que denotaremos en forma general  $\hat{O}$ , constan de dos términos, uno independiente y uno lineal en los campos,  $\hat{O} = \hat{O}_0 + \hat{O}_1$ , denominados respectivamente operador permanente e inducido. Para el caso del

campo eléctrico  $E$  y multipolos eléctricos  $\mu$ ,  $\hat{O}_1$  es nulo. El valor esperado de  $\hat{O}_1$ , en presencia de la perturbación será

$$\langle O \rangle = \langle \Psi'_a | \hat{O} | \Psi'_a \rangle = \underbrace{\langle \Psi_a | \hat{O}_1 | \Psi_a \rangle}_{\text{diamagnético}} + \underbrace{\cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{O}_0 ; \hat{H}_1 \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{O}_0 ; \hat{H}_1 \rangle \rangle_\omega}_{\text{paramagnético}} \quad (1.59)$$

donde se ha definido como componente diamagnética a la proveniente de  $\hat{O}_1$ , y como contribución paramagnética a la proveniente de  $\hat{O}_0$ . No debe asignarse un significado físico a este desdoblamiento, pues la importancia relativa de ambos términos dependerá de la medida en que se trabaje. En efecto, los operadores  $\hat{O}_1$  y  $\hat{H}_1$  dependen de la medida elegida. De hecho, aunque muy utilizada, esta nomenclatura es desafortunada, pues tiende a confundirse con los fenómenos de diamagnetismo y paramagnetismo. Nótese como ejemplo de inconsistencia en la notación, que al momento magnético inducido en una sustancia *diamagnética* (es decir sin momento magnético propio), le corresponderá según (1.59) tanto una contribución *diamagnética* como una *paramagnética*.

Se aplica ahora la ecuación (1.59) a los cuatro observables de interés en esta Tesis, ésto es, los campos eléctricos y magnéticos inducidos en un dado núcleo I, y los multipolos eléctricos y magnéticos inducidos en la molécula como un todo, recordando que  $\hat{H}_1 = - \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} E_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha} - \sum_{k=0}^{\infty} \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} B_{\alpha_k \dots \alpha_1 \alpha}$ :

$$\langle E_\alpha^1 \rangle_{ind}$$

$$\left[ \cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{E}_\alpha^1 ; \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{E}_\alpha^1 ; \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} \rangle \rangle_\omega \right] E_{\beta_k \dots \beta_1 \beta}$$

$$\left[ \cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{E}_\alpha^1 ; \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{E}_\alpha^1 ; \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} \rangle \rangle_\omega \right] B_{\beta_k \dots \beta_1 \beta}$$

$$\langle B_\alpha^1 \rangle_{ind} \quad \langle a | \hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k} | a \rangle B_{\beta_k \dots \beta_1 \beta}$$

$$\left[ \cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{B}_\alpha^1 ; \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{B}_\alpha^1 ; \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} \rangle \rangle_\omega \right] E_{\beta_k \dots \beta_1 \beta}$$

$$\left[ \cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{B}_\alpha^1 ; \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{B}_\alpha^1 ; \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} \rangle \rangle_\omega \right] B_{\beta_k \dots \beta_1 \beta}$$

$$\langle \mu_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} \rangle_{ind}$$

$$\left[ \cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} ; \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} ; \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} \rangle \rangle_\omega \right] E_{\beta_q \dots \beta_1 \beta} -$$

$$- \left[ \cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} ; \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} ; \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} \rangle \rangle_\omega \right] B_{\beta_q \dots \beta_1 \beta}$$

$$\langle m_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} \rangle_{ind} \quad \langle a | \hat{\chi}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} | a \rangle B_{\beta_q \dots \beta_1 \beta}$$

$$- \left[ \cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} ; \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} ; \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} \rangle \rangle_\omega \right] E_{\beta_q \dots \beta_1 \beta} -$$

$$- \left[ \cos \omega t \operatorname{Re} \langle \langle \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} ; \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} \rangle \rangle_\omega + \sin \omega t \operatorname{Im} \langle \langle \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} ; \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} \rangle \rangle_\omega \right] B_{\beta_q \dots \beta_1 \beta}$$

### 1.3.4 Expresiones exactas para las propiedades de segundo orden

Llegamos así a las fórmulas finales que relacionan los observables de segundo orden con los respectivos operadores cuánticos. Comparando con las definiciones dadas en la ecuación (1.18), y reemplazando la parte real e imaginaria de los propagadores según (1.57) y (1.58), se obtienen las ecuaciones para las componentes en

fase y desfasadas propiedades de segundo orden en presencia de un campo externo armónico no uniforme de frecuencia  $\omega$ :

$$\begin{aligned} \alpha_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Re} \langle a | \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} | a \rangle \\ \tilde{\alpha}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{1}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Im} \langle a | \hat{\mu}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} | a \rangle \end{aligned} \quad (1.60)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Re} \langle a | \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} | a \rangle \\ \tilde{\kappa}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{1}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Im} \langle a | \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} | a \rangle \end{aligned} \quad (1.61)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Re} \langle a | \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} | j \rangle \langle j | \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} | a \rangle + \langle a | \hat{\chi}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} | a \rangle \\ \tilde{\chi}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k, \beta\beta_1 \dots \beta_q} &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{1}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Im} \langle a | \hat{m}_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} | j \rangle \langle j | \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_q} | a \rangle \end{aligned} \quad (1.62)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^1 &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Re} \langle a | \hat{B}_\alpha^1 | j \rangle \langle j | \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} | a \rangle + \langle a | \hat{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k} | a \rangle \\ \tilde{\sigma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^1 &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{1}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Im} \langle a | \hat{B}_\alpha^1 | j \rangle \langle j | \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} | a \rangle \end{aligned} \quad (1.63)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^1 &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Re} \langle a | \hat{E}_\alpha^1 | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} | a \rangle \\ \tilde{\gamma}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^1 &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{1}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Im} \langle a | \hat{E}_\alpha^1 | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} | a \rangle \end{aligned} \quad (1.64)$$

$$\begin{aligned} \xi_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^1 &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Re} \langle a | \hat{E}_\alpha^1 | j \rangle \langle j | \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} | a \rangle \\ \tilde{\xi}_{\alpha\beta, \beta_1 \dots \beta_k}^1 &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq a} \frac{1}{\omega_{ja}^2} \frac{1}{\omega^2} \operatorname{Im} \langle a | \hat{E}_\alpha^1 | j \rangle \langle j | \hat{m}_{\beta\beta_1 \dots \beta_k} | a \rangle \end{aligned} \quad (1.65)$$

$$\begin{aligned}
\lambda_{\alpha\beta,\beta_1,\dots,\beta_k}^1 &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq \alpha} \frac{\omega_{j\alpha}}{\omega_{j\alpha}^2 - \omega^2} \operatorname{Re} \langle \alpha | \hat{B}_\alpha^1 | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\beta\beta_1,\dots,\beta_k} | \alpha \rangle \\
\bar{\lambda}_{\alpha\beta,\beta_1,\dots,\beta_k}^1 &= \frac{2}{h} \sum_{j \neq \alpha} \frac{1}{\omega_{j\alpha}^2 - \omega^2} \operatorname{Im} \langle \alpha | \hat{B}_\alpha^1 | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\beta\beta_1,\dots,\beta_k} | \alpha \rangle
\end{aligned} \tag{1.66}$$

Estas relaciones completan la formulación del problema mecanocuántico exacto. Las ecuaciones (1.60) a (1.66) expresan las propiedades de segundo orden en presencia de campos arbitrarios, como sumas de elementos de matriz de los operadores definidos en la sección (1.2) sobre la base infinita  $\{|j\rangle\}$  de autoestados exactos del hamiltoniano de la molécula aislada en ausencia de campo.

En la práctica no es posible trabajar con bases infinitas, y no se conoce el conjunto  $\{|j\rangle\}$  de soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger de la molécula. En el capítulo siguiente se analizarán entonces los métodos aproximados que permiten abordar en forma accesible el cálculo de propiedades de segundo orden.



## Capítulo 2

### Métodos aproximados de cálculo de propiedades de segundo orden

La resolución exacta de la ecuación de Schrödinger para una molécula es un problema realmente complejo. Aún en la aproximación de Born-Oppenheimer, en la que se consideran los núcleos fijos en sus posiciones de equilibrio, el problema involucra la resolución de una ecuación diferencial parcial en  $3n$  variables, donde  $n$  es el número de electrones de la molécula.

Los métodos aproximados más utilizados se basan en el principio variacional, que permite encontrar el mejor estado aproximado dentro de un subespacio determinado previamente. En el caso particular en que éste corresponde al conjunto de las funciones de onda de partícula independiente, cada una de ellas, factorizada como un producto de funciones sobre cada uno de los electrones, el principio variacional conduce al llamado método de Hartree-Fock (HF) que proporciona la solución autoconsistente (SCF). Este formalismo ha sido discutido en detalle en otros trabajos de tesis [31, 30], por lo que en la sección 2.1 se presentará sólo un breve resumen con el fin de familiarizarse con la notación.

En la sección 2.2 se estudia la aplicación de una perturbación externa a la solución autoconsistente de HF para una molécula aislada, en el marco de la teoría de perturbaciones HF dependiente del tiempo (TDHF) y del formalismo del propagador de polarización en la aproximación RPA (Random Phase Approximation). En particular, se discute en detalle la deducción de las ecuaciones utilizadas en la implementación computacional del cálculo de propiedades de segundo orden.

Por último, en la sección 2.3, se analizan importantes relaciones teóricas, expresadas en términos de teoremas hiperviriales y reglas de suma. Estas serán de gran utilidad a la hora de evaluar la confiabilidad de los resultados obtenidos. Se discute la validez de estas relaciones para las soluciones exactas del hamiltoniano, y se demuestra que su aplicación se extiende también a las soluciones aproximadas

obtenidas mediante el formalismo de Hartree-Fock.

## 2.1 Método de campo autoconsistente

### Aproximación de partícula independiente: spin-orbitales

El modelo de partícula independiente consiste en buscar la mejor función de onda molecular que se puede construir como producto de funciones de un electrón, denominadas spin-orbitales, adecuadamente antisimetrizada.

Esta solución se puede escribir como un determinante de Slater [33]

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \det|\psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N)| \quad (2.1)$$

o, en el formalismo de segunda cuantización, en términos de operadores de creación fermiónicos [34]

$$|\Psi\rangle = |1^\dagger 2^\dagger 3^\dagger \dots N^\dagger|0\rangle = \prod_{i=1}^N i^\dagger|0\rangle \quad (2.2)$$

donde el operador  $i^\dagger$  ( $i$ ) corresponde a crear (destruir) un electrón en el spin-orbital  $\psi_i$ .

Los spin-orbitales óptimos, que son los que minimizan el valor esperado de la energía  $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$  (donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano molecular de Born-Oppenheimer) son aquellos que satisfacen la ecuación de autovalores de Hartree-Fock

$$\hat{F}_i\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.3)$$

El operador de Fock  $\hat{F}$ , que depende de sus propios autovectores  $\psi_i$ , corresponde a un hamiltoniano de un sólo electrón en el campo de los núcleos fijos, que contribuye con una constante a la energía y el campo promedio debido a la presencia del resto de los electrones que se representa por medio de un potencial efectivo que justamente depende de las soluciones 2.3. El método recibe el nombre de campo

autoconsistente pues estas ecuaciones deben resolverse en forma iterativa hasta que el proceso converge, es decir el conjunto de autoestados  $\{\psi_i\}$  ya no se modifica en nuevos pasos de iteración.

### Aproximación de base finita: orbitales atómicos

Si bien las ecuaciones de Hartree-Fock reducen el problema de muchos electrones a una ecuación de una sola partícula, desde un punto de vista práctico es necesario hacer una segunda aproximación que consiste en restringir la elección de los spin-orbitales óptimos a un subespacio finito. Cuanto más grande sea este subespacio más cerca se estará de la solución *exacta*, que corresponde en realidad a pedir resolver las ecs. (2.3) en un espacio infinito. Lo más aproximado a la solución exacta consiste en alcanzar el *límite de Hartree-Fock*, es decir, cuando incrementar el tamaño del subespacio de trabajo no produce una solución mejor.

En la gran mayoría de las aplicaciones se utiliza como subespacio finito el generado por funciones centradas en los núcleos, a las que se denomina *orbitales atómicos*. Diversos conjuntos han sido empleados en la literatura, como por ejemplo soluciones hidrogenoides [23], orbitales de Slater [35], o funciones gaussianas. Estas últimas son particularmente convenientes desde un punto de vista computacional, como se discutirá en el Capítulo 3.

Al desarrollar la parte espacial de los spin-orbitales en la base atómica, la ecuación (2.3) se reduce a un problema matricial que permite encontrar los coeficientes de la combinación lineal que minimizan el valor esperado de la energía. El número de orbitales hallados será igual a la dimensión de la base atómica de partida. Los  $N$  spin-orbitales de menor energía,  $\epsilon_i$ , se utilizan para construir la función de onda  $\Psi_0$  del estado fundamental, vía la ecuación 2.1. Los spin-orbitales

que componen  $\Psi_0$  se denominan ocupados, y el resto, vacantes.

## 2.2 Hartree-Fock en presencia de una perturbación dependiente del tiempo

En esta sección se considera cómo se modifica  $\Psi_0$ , la solución Hartree-Fock del estado fundamental del hamiltoniano de muchos electrones no perturbado  $\hat{H}_0$ , en presencia de una perturbación  $\hat{H}_1$ .

La base del método es partir de la función de onda de un determinante de spin-orbitales  $\{\psi_i\}$ , obtenidos a partir de la mejor solución de las ecs. de HF en ausencia de la perturbación, y buscar cuáles son los cambios que es necesario aplicar a primer orden a los orbitales, de modo de mantener la autoconsistencia cuando se aplica la perturbación. En el caso de un problema independiente del tiempo, ésto conduce a las denominadas ecuaciones de Hartree-Fock acoplado (CHF), mientras que si la perturbación depende del tiempo se obtiene la llamada teoría de Hartree-Fock Dependiente del Tiempo (TDHF), que es equivalente al método conocido como RPA (Random Phase Approximation). Se considerará únicamente el caso en que la perturbación depende armónicamente del tiempo, ya que incluye como caso particular a las ecuaciones de CHF en el límite de frecuencia cero.

### 2.2.1 Función de onda perturbada en base finita

Al resolver en forma aproximada las ecuaciones de HF, restringiéndolas al subespacio generado por una base finita, el mismo se divide en dos subespacios disjuntos, el generado por los orbitales ocupados  $\{\psi_i\}$  y el generado por los vacantes  $\{\psi_m\}$ , donde se mantiene la notación  $i, j \dots$  y  $m, n \dots$  para orbitales ocupados y

vacantes, respectivamente. Es posible mostrar [32] que la transformación unitaria más general entre estos orbitales puede escribirse en términos de operadores de creación y destrucción como  $\exp(i\hat{\Delta})$ , siendo  $\hat{\Delta} = \sum_{r \neq s} \Delta_{rs} r^\dagger s$ , un operador hermítico. Dentro del espacio finito que se está considerando, cualquier función de onda multielectrónica unideterminantal se puede obtener aplicando este operador sobre  $\Psi_0$ , el estado fundamental HF. Sólo contribuirán aquellos pares  $r^\dagger s$  en los que  $s$  corresponda a un orbital ocupado (sino aniquila a  $\Psi_0$ ) y  $r$  a un vacante (sino se reobtiene  $\Psi_0$ ). Así, desarrollando la exponencial a segundo orden, se obtiene

$$\begin{aligned} \Psi = e^{i\hat{\Delta}} \Psi_0 &= \Psi_0 + \sum_{im} d_{im} m^\dagger i \Psi_0 + \sum_{im,jn} d_{im} d_{jn} m^\dagger n^\dagger ij \Psi_0 \\ &= \Psi_0 + \sum_{im} d_{im} \Psi_i^m + \sum_{im,jn} d_{im} d_{jn} \Psi_{ij}^{mn} \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde los elementos no triviales de la matriz hermítica  $\Delta_{rs}$  han sido ordenados en el vector columna  $d_{im}$  de  $N_{ov} \equiv N_{ocupados} \times N_{vacantes}$  componentes.

El segundo término en (2.4) corresponde a determinantes en los que ha sido reemplazado el spin-orbital  $i$  por el  $m$  (excitaciones simples) y el tercero a aquellos en los que se ha reemplazado el par  $i, j$  por el par  $m, n$  (excitaciones dobles). No se incluyen en el desarrollo excitaciones de mayor orden pues, como se verá, éstas no contribuyen a la función de onda perturbada a primer orden. Es importante notar que si bien (2.4) está expresada como combinación lineal de determinantes,  $\Psi$  no deja de ser en realidad una función de onda unideterminantal, o sea de partícula independiente, pues ha sido obtenida a partir de  $\Psi_0$  mediante una transformación unitaria de orbitales. En la Ec.(2.4) esto se refleja en el hecho que el coeficiente de excitaciones dobles no es arbitrario, sino el producto de coeficientes de excitaciones simples.

## 2.2.2 Teoría de perturbaciones HF dependiente del tiempo

El problema de perturbaciones a primer orden consiste en hallar cuáles deben ser los coeficientes  $d_{im}(\lambda)$  de la Ec.(2.4), para que  $\Psi$  sea la solución autoconsistente de  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t)$ , donde  $\lambda$  determina el orden de la perturbación.

Si  $\hat{H}_1$  es independiente del tiempo, el problema se reduce a hallar los coeficientes  $d_{im}(\lambda)$  tales que  $\langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  sea estacionario ante variaciones  $\delta\Psi$  ortogonales a  $\Psi$ . Este procedimiento conduce a las ecuaciones denominadas de Hartree-Fock acoplado. En el caso dependiente del tiempo, el principio variacional se generaliza al principio de Frenkel [36]

$$\left\langle \delta\Psi \left| \left( \hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (2.5)$$

Para variaciones  $\delta\Psi$  dentro del subespacio de funciones unideterminantales, la expresión paramétrica del estado perturbado y de sus derivadas se obtiene a partir de (2.4)

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_0 + \sum_{im} d_{im} \Psi_i^m + \sum_{im,jn} d_{im} d_{jn} \Psi_{ij}^{mn} \\ \delta\Psi &= \frac{\partial \Psi}{\partial d_{im}} \delta d_{im} = (\Psi_i^m + \sum_{jn} d_{jn} \Psi_{ij}^{mn}) \delta d_{im} \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \sum_{im} \dot{d}_{im} \Psi_i^m, \end{aligned}$$

Reemplazando éstas en la expresión del principio de Frenkel (2.5), e igualando los coeficientes a primer orden en  $\lambda$ , se obtiene

$$\langle \Psi_i^m | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + d_{jn}^* \langle \Psi_{ij}^{mn} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_i^m | \hat{H} | \Psi_j^n \rangle d_{jn} - i\hbar \langle \Psi_i^m | \Psi_j^n \rangle \dot{d}_{jn} = 0, \quad (2.6)$$

que corresponde de hecho a una ecuación de movimiento en los coeficientes  $d_{im}$ .

Para el caso de un campo electromagnético externo, la perturbación está dada por operadores de una partícula, así  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_i \hat{H}_1^i(t)$ , con  $V^i(t)$  arbitrario y

$\hat{H}_1$  hermítico, monoeléctrico e independiente del tiempo. Reemplazando  $\hat{H}$  en la ecuación (2.6) para los parámetros variacionales  $d_{im}$  toma la forma matricial

$$\mathbf{H}_1 F(t) + \mathbf{B} \dot{\mathbf{d}} + \mathbf{A} \mathbf{d} = i \hbar \dot{\mathbf{d}} \quad (2.7)$$

donde se han definido las matrices cuadradas  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$ , de dimensión  $N_{ov} \times N_{ov}$ , y la matriz columna  $\mathbf{H}_1$

$$\begin{aligned} A_{im,jn} &= \langle \Psi_i^m | \hat{H}_0 | \Psi_j^n \rangle - \delta_{im,jn} (\epsilon_m - \epsilon_i) + \langle mj || in \rangle \\ B_{im,jn} &= \langle \Psi_i^m | \hat{H}_0 | \Psi_j^n \rangle = \langle mn || ij \rangle \\ (\mathbf{H}_1)_{im} &= \langle \Psi_i^m | \hat{H}_1 | \Psi_o \rangle = \langle m | \hat{H}_1 | i \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

y se han utilizado las relaciones

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^m | \hat{H}_0 | \Psi_o \rangle &= \langle m | \hat{F} | i \rangle = 0 \\ \langle \Psi_i^m | \Psi_j^n \rangle &= \delta_{im,jn} \end{aligned} \quad (2.9)$$

siendo  $\hat{F}$  el operador de Fock y  $\epsilon_i = \langle i | \hat{F} | i \rangle$  las energías de los orbitales HF (ecuación 2.3), y  $\langle mn || ij \rangle$  la integral bielectrónica de coulomb antisimetrizada, ésto es  $\langle mn || ij \rangle = \langle mn | ij \rangle - \langle mn | ji \rangle$ , con  $\langle mn | ij \rangle = \int \psi_m^*(1) \psi_n^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(1) \psi_j(2) d1 d2$ .

En el caso de una perturbación armónica de frecuencia  $\omega$ ,  $F(t) = \cos \omega t$

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_1 F(t) = \frac{1}{2} \hat{H}_1 (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t}) \quad (2.10)$$

los estados perturbados oscilarán con la misma frecuencia, por lo que los coeficientes del desarrollo (2.4) serán de la forma

$$\mathbf{d} = \frac{1}{2} (\mathbf{D} e^{-i\omega t} + \mathbf{D}_i^* e^{+i\omega t}) \quad (2.11)$$

Los coeficientes  $(D_i)_{im}^*$ , que multiplican  $\exp(+i\omega t)$ , se han definido conjugados para simplificar ecuaciones posteriores. El caso particular  $\mathbf{D} = \mathbf{D}_i^*$  corresponde

a una oscilación de la función de onda en fase con la perturbación. La ecuación matricial (2.7) se descompone en dos ecuaciones

$$\begin{aligned} H_1 + BD_+ + AD_- &= \hbar\omega D_- \\ H_1 + BD_- + AD_+ &= \hbar\omega D_+ \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde se ha utilizado que las matrices **A** y **B** son reales porque se supone una base atómica real.

Se despejan finalmente  $D_-$  y  $D_+$ , asumiendo  $\hbar = 1$  (sistema natural de unidades) para simplificar la notación

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} D_- \\ D_+ \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \omega 1 & A & -B \\ B & \omega 1 & A \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} D_- \\ D_+ \end{pmatrix} &= P(\omega) \begin{pmatrix} H_1 \\ H_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.13)$$

y se ha definido *matriz de respuesta*  $P(\omega)$

$$P(\omega) = \begin{pmatrix} \omega 1 & A & B \\ -B & \omega 1 & -A \end{pmatrix}^{-1} \quad (2.14)$$

que describe cómo la perturbación  $\hat{H}_1$  se propaga a la función de onda. Es fundamental señalar que  $P(\omega)$  es una característica intrínseca del sistema y que no depende en modo alguno de la perturbación aplicada.

El problema de hallar la función de onda en presencia de la perturbación  $\hat{H}_1$  está básicamente resuelto, sólo resta estudiar la inversión de la matriz que aparece en la definición de  $P(\omega)$ . Mostraremos primero, sin embargo, que la matriz de respuesta está directamente relacionada con la aproximación RPA al propagador de polarización.

### 2.2.3 La aproximación RPA al propagador de polarización

El valor esperado de un observable  $\hat{O}$  en presencia de la perturbación  $H_1$  es

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle(t) &= \langle \Psi_0 + d_{im} \Psi_i^m | \hat{O} | \Psi_0 + d_{im} \Psi_i^m \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle + d_{im}^* \langle \Psi_i^m | \hat{O} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_i^m \rangle d_{im} \end{aligned} \quad (2.15)$$

El valor inducido por una perturbación armónica de frecuencia  $\omega$ , se obtiene reemplazando  $d_{im}$  por (2.11), y definiendo la matriz columna  $O$  de  $N_{ov}$  filas, cuyos elementos son  $O_{im} = \langle \Psi_i^m | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \langle m | \hat{O} | i \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_{ind} &= \langle \hat{O} \rangle(t) - \langle \hat{O} \rangle_0 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ [(D_-)_{im}^* e^{+i\omega t} + (D_+)_{im} e^{-i\omega t}] O_{im} + [(D_-)_{im} e^{-i\omega t} + (D_+)_{im}^* e^{+i\omega t}] O_{im}^* \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (O^* \ O) \begin{pmatrix} D \\ D_+ \end{pmatrix} e^{-i\omega t} + (D_- \ D_+) \begin{pmatrix} O \\ O^* \end{pmatrix} e^{+i\omega t} \right\} \end{aligned}$$

Se emplea ahora la ecuación (2.13) y se obtiene:

$$\langle \hat{O} \rangle_{ind} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} O \\ O^* \end{pmatrix}^\dagger P(\omega) \begin{pmatrix} H_1 \\ H_1^* \end{pmatrix} e^{-i\omega t} + \begin{pmatrix} H_1 \\ H_1^* \end{pmatrix}^\dagger P^\dagger(\omega) \begin{pmatrix} O \\ O^* \end{pmatrix} e^{+i\omega t} \right\} \quad (2.16)$$

$$\langle \hat{O} \rangle_{ind} = \frac{1}{2} \left\{ \langle\langle \hat{O}; \hat{H}_1 \rangle\rangle_\omega e^{-i\omega t} + \langle\langle \hat{O}; \hat{H}_1 \rangle\rangle_{-\omega} e^{+i\omega t} \right\} \quad (2.17)$$

donde se ha definido la aproximación RPA, o TDHF, al propagador de polarización

$$\langle\langle \hat{O}; \hat{H}_1 \rangle\rangle_\omega = \begin{pmatrix} O \\ O^* \end{pmatrix}^\dagger P(\omega) \begin{pmatrix} H_1 \\ H_1^* \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

y se ha utilizado la relación  $\langle\langle \hat{O}; \hat{H}_1 \rangle\rangle_\omega^* = \langle\langle \hat{O}; \hat{H}_1 \rangle\rangle_{-\omega}$ .

Las ecuaciones (2.17-2.18) son la versión autoconsistente de las expresiones exactas (1.54-1.55) deducidas en el Capítulo 1 para el cálculo de propiedades inducidas.

## 2.2.4 Descomposición espectral del propagador de polarización

El problema RPA no es hermítico pero la inversión de la matriz que define  $P(\omega)$  puede reducirse a la diagonalización de dos problemas hermíticos efectuando una serie de transformaciones [37] que se discuten a continuación.

Se diagonaliza en primer lugar la matriz  $A+B$

$$(A + B)U = UX \quad (2.19)$$

donde  $U$  es unitaria y compuesta de los autovectores de  $A+B$ , y  $X$  diagonal, compuesta de los respectivos autovalores. Es posible demostrar que  $X$  es definida positiva si el estado fundamental Hartree-Fock es estable.

Se define luego la matriz hermítica

$$W^2 = X^{\frac{1}{2}} U^\dagger (A - B) U X^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

que no es más que una transformación lineal aplicada a  $A - B$ , y cuyos autovalores también son positivos si el estado HF es estable ante pequeñas variaciones. El segundo problema hermítico es la diagonalización de  $W^2$

$$W^2 V = V w^2 \quad (2.21)$$

con  $V$  unitaria y  $w^2$  diagonal y positiva.

Finalmente, definiendo las matrices cuadradas de dimensión  $N_{or} \times N_{or}$

$$\begin{aligned} S &= U X^{-\frac{1}{2}} V w^{-\frac{1}{2}} \\ T &= U X^{\frac{1}{2}} V w^{\frac{1}{2}} = (S^\dagger)^{-1} \end{aligned} \quad (2.22)$$

y

$$Z = \frac{1}{2}(S + T) \quad Y = \frac{1}{2}(S - T) \quad (2.23)$$

resulta

$$\begin{pmatrix} \omega \mathbf{1} & \mathbf{A} & & \mathbf{B} \\ & & & \\ & \mathbf{B} & \omega \mathbf{1} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Z} & \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Z} & \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega \mathbf{1} & \mathbf{w} & \mathbf{0} \\ & \mathbf{0} & \omega \mathbf{1} + \mathbf{w} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

como puede verse de

$$\begin{aligned} (\omega \mathbf{1} - \mathbf{A})\mathbf{Z} - \mathbf{B}\mathbf{Y} &= \omega \mathbf{Z} - \frac{1}{2}(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{Z} + \mathbf{Y}) - \frac{1}{2}(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{Z} - \mathbf{Y}) \\ \omega \mathbf{Z} - \frac{1}{2}(\mathbf{A} + \mathbf{B})\mathbf{S} &= \frac{1}{2}(\mathbf{A} - \mathbf{B})\mathbf{T} \\ \omega \mathbf{Z} - \frac{1}{2}\mathbf{U}\mathbf{X}^{1/2}\mathbf{V}\mathbf{w}^{1/2} &= \frac{1}{2}\mathbf{U}\mathbf{X}^{-1/2}\mathbf{V}\mathbf{w}^{1/2}\mathbf{w} \\ \omega \mathbf{Z} - \frac{1}{2}\mathbf{T}\mathbf{w} - \frac{1}{2}\mathbf{S}\mathbf{w} &= \mathbf{Z}(\omega \mathbf{1} - \mathbf{w}) \end{aligned}$$

junto a otras tres ecuaciones similares.

A partir de (2.24), y utilizando que  $\mathbf{Z}\mathbf{Z}^\dagger - \mathbf{Y}\mathbf{Y}^\dagger = \mathbf{1}$ , se obtiene

$$\mathbf{P}(\omega) = \begin{pmatrix} \omega \mathbf{1} & \mathbf{A} & -\mathbf{B} \\ & & \\ & \mathbf{B} & \omega \mathbf{1} & \mathbf{A} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{Z} & \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\omega \mathbf{1} - \mathbf{w})^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -(\omega \mathbf{1} + \mathbf{w})^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Z}^\dagger & \mathbf{Y}^\dagger \\ \mathbf{Y}^\dagger & \mathbf{Z}^\dagger \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

El desarrollo espectral del propagador se genera llamando  $\omega_j$  a los elementos de la diagonal de  $\mathbf{w}$  ( $j = 1, 2, \dots, N_{ov}$ ) y definiendo las matrices columna  $\mathbf{Z}_j$  y  $\mathbf{Y}_j$  como las respectivas columnas de las matrices cuadradas  $\mathbf{Z}$  e  $\mathbf{Y}$ :

$$\mathbf{P}(\omega) = \frac{1}{h} \sum_{j=0}^{N_{ov}} \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_j} \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_j \\ \mathbf{Y}_j \end{pmatrix} (\mathbf{Z}_j^\dagger \mathbf{Y}_j^\dagger) - \frac{1}{\omega + \omega_j} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_j \\ \mathbf{Z}_j \end{pmatrix} (\mathbf{Y}_j^\dagger \mathbf{Z}_j^\dagger) \right\} \quad (2.26)$$

donde se ha reintroducido el factor  $h$ .

### 2.2.5 Elementos de matriz en la aproximación RPA

Al reemplazar  $\mathbf{P}(\omega)$  en la expresión 2.18 se obtiene la expresión completa del propagador en la aproximación RPA.

$$\langle\langle \hat{O}; \hat{H}_1 \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^{N_{occ}} \left\{ \frac{\begin{pmatrix} \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_j \\ \mathbf{Y}_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_j \\ \mathbf{Y}_j \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{H}_1 \\ \mathbf{H}_1 \end{pmatrix}}{\omega - \omega_j} - \frac{\begin{pmatrix} \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_j \\ \mathbf{Z}_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_j \\ \mathbf{Z}_j \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{H}_1 \\ \mathbf{H}_1 \end{pmatrix}}{\omega + \omega_j} \right\} \quad (2.27)$$

Por comparación con la expresión exacta (1.55)

$$\langle\langle \hat{O}; \hat{H}_1 \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{h} \sum_{j=1} \left\{ \frac{\langle a | \hat{O} | j \rangle \langle j | \hat{H}_1 | a \rangle}{\omega - \omega_j} - \frac{\langle a | \hat{H}_1 | j \rangle \langle j | \hat{O} | a \rangle}{\omega + \omega_j} \right\} \quad (2.28)$$

se concluye que el elemento de matriz de un operador arbitrario entre el estado fundamental  $|a\rangle$  y un estado excitado  $|j\rangle$  de partícula independiente está dado por

$$\langle a | \hat{O} | j \rangle = \begin{pmatrix} \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_j \\ \mathbf{Y}_j \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Reemplazando por las respectivas expresiones:

$$\begin{aligned} \langle a | \hat{O} | j \rangle &= \sum_{im} [O_{im}^*(Z_j)_{im} + O_{im}(Y_j)_{im}] \\ &= \sum_{im} \left[ \langle i | \hat{O} | m \rangle \frac{(S_j)_{im} + (T_j)_{im}}{2} + \langle i | \hat{O} | m \rangle \frac{(S_j)_{im} - (T_j)_{im}}{2} \right] \\ &= \sum_{im} \left[ (S_j)_{im} \operatorname{Re}(\langle i | \hat{O} | m \rangle) + (T_j)_{im} \operatorname{Im}(\langle i | \hat{O} | m \rangle) \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

donde se ha denotado  $\mathbf{S}_j$  y  $\mathbf{T}_j$  a las columnas de las matrices  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{T}$ , definidas en (2.22). Los operadores con los que se trabaja en esta tesis son reales o imaginarios puros, por lo que sólo contribuirá una de las dos matrices  $\mathbf{S}$  o  $\mathbf{T}$ . Así, por ejemplo

$$\langle a | \hat{r} | j \rangle = \sum_{im} \langle i | \hat{r} | m \rangle (S_j)_{im} \quad \langle a | \hat{p} | j \rangle = \sum_{im} \langle i | \hat{p} | m \rangle (T_j)_{im} \quad (2.31)$$

Como conclusión de esta sección, vale la pena recalcar que se ha demostrado que las fórmulas exactas para el cálculo de propiedades de segundo orden deducidas en la sección 1.3.4, son aplicables también a estados Hartree-Fock aproximados

de partícula independiente, donde las energías de excitación  $\omega_j$  son los autovalores de la matriz  $\mathbf{W}$ , definida en (2.20) y los elementos de matriz  $\langle a|\hat{O}|j\rangle$  se obtienen a través de (2.30).

## 2.3 Relaciones hiperviriales y reglas de suma para soluciones aproximadas

Existe un conjunto de reglas de suma y relaciones entre elementos de matriz derivadas del teorema del hipervirial que son válidas para las soluciones exactas del hamiltoniano molecular  $\hat{H}_0$ . Estas relaciones, que derivan de reglas de conmutación entre operadores, son de gran utilidad. Se emplean, por ejemplo, para establecer, a partir del procedimiento teórico, el requerimiento físico de invariancia de medida, que puede considerarse experimental, ya que los valores medidos en presencia de un campo magnético no dependen de la elección del origen de coordenadas. Otra aplicación teórica de dichas relaciones, que se aprovecha específicamente en esta tesis, es la equivalencia entre distintos formalismos, que permite elegir aquél que sea más adecuado para representar la propiedad de interés.

Resulta esencial analizar en qué grado dichas relaciones se verifican para las soluciones aproximadas encontradas en el marco de la teoría de campo autoconsistente de Hartree-Fock. En esta sección se presentarán brevemente las relaciones satisfechas por los autoestados exactos, para analizar a continuación el Teorema Hipervirial, que establece bajo qué condiciones esas mismas relaciones pueden aplicarse a soluciones aproximadas.

### 2.3.1 Reglas de conmutación y relaciones hiperviriales para soluciones exactas

A partir de las reglas de conmutación entre operadores se deducen en forma directa relaciones entre sus elementos de matriz entre autoestados del hamiltoniano. Sean por ejemplo los operadores posición (o momento de dipolo)  $\mathbf{R}$ , momento lineal  $\mathbf{P}$ , impulso angular  $\mathbf{L}$ , fuerza  $\mathbf{F}^N$  y torque  $\mathbf{K}^N$ , para un sistema de  $n$  electrones, definidos como

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R} &= \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \\
 \mathbf{P} &= \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \\
 \mathbf{L} &= \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \\
 \mathbf{F}^N &= \sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i^N = -e^2 \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N Z_I \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} \\
 \mathbf{K}^N &= \sum_{i=1}^n \mathbf{K}_i^N = e^2 \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N Z_I \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} \times \mathbf{r}_i = e^2 \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N Z_I \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} \times \mathbf{r}_I
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{p}_i$  son operadores de un electrón. Los operadores  $\mathbf{F}^N$  y  $\mathbf{K}^N$  corresponden a la fuerza y el torque que ejercen los  $N$  núcleos sobre la nube electrónica, cada uno de ellos con carga  $eZ_I$  y posición  $\mathbf{R}_I$ .

A partir de la regla de conmutación canónica entre posición y momento,  $[\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$ , se obtiene para el Hamiltoniano  $\hat{H}_0$

$$[\mathbf{R}, \hat{H}_0] = \frac{i\hbar}{m} \mathbf{P} \tag{2.33}$$

$$[\mathbf{P}, \hat{H}_0] = i\hbar \mathbf{F}^N \tag{2.34}$$

$$[\mathbf{L}, \hat{H}_0] = i\hbar \mathbf{K}^N \tag{2.35}$$

Si se evalúa (2.33) entre dos elementos  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  del conjunto de autoestados

$\{|j\rangle\}$ , de  $\hat{H}_0|j\rangle = E_j|j\rangle$ , se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar}{m}\langle a|\mathbf{P}|b\rangle &= \langle a|[\mathbf{R}, \hat{H}_0]|b\rangle \\ &= \langle a|\mathbf{R}\hat{H}_0|b\rangle - \langle a|\hat{H}_0\mathbf{R}|b\rangle \\ &= (E_b - E_a)\langle a|\mathbf{R}|b\rangle \end{aligned}$$

o sea

$$\langle a|\mathbf{R}|b\rangle = \frac{i}{m}\omega_{ba}^{-1}\langle a|\mathbf{P}|b\rangle \quad (2.36)$$

donde se ha definido  $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ . En forma análoga se demuestra, a partir de (2.34) y (2.35), que también se verifica:

$$\langle a|\mathbf{R}|b\rangle = \frac{1}{m}\omega_{ba}^{-2}\langle a|\mathbf{F}^N|b\rangle \quad (2.37)$$

$$\langle a|\mathbf{L}|b\rangle = i\omega_{ba}^{-1}\langle a|\mathbf{K}^N|b\rangle \quad (2.38)$$

denominadas, por razones que serán claras en la sección 2.3.2, relaciones hiperviriales no diagonales.

Según se elija la expresión en términos de  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{P}$  o  $\mathbf{F}^N$ , se dice que el elemento de matriz (2.36) está representado en el formalismo *posición, velocidad o aceleración*, respectivamente. Análogamente, para (2.38) se hace referencia a los formalismos *momento angular o torque*. Los distintos formalismos tienen importancia tanto práctica como teórica cuando se estudian propiedades de segundo orden. Así por ejemplo, a partir de la ec. (1.60) y de las relaciones hiperviriales, se deducen expresiones alternativas para la polarizabilidad en los formalismos velocidad-velocidad, y mixto posición-aceleración:

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \frac{e^2}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle a|\mathbf{R}|j\rangle\langle j|\mathbf{R}|a\rangle) \\ &= \frac{e^2}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}(\omega_{ja}^2 - \omega^2)} \operatorname{Re}(\langle a|\mathbf{P}|j\rangle\langle j|\mathbf{P}|a\rangle) \end{aligned}$$

$$\frac{e^3}{m\hbar} \sum_{j \neq a} \sum_I \frac{2Z_I}{\omega_{ja}(\omega_{ja}^2 - \omega^2)} \operatorname{Re}(\langle a | \mathbf{R} | j \rangle \langle j | \mathbf{E}_I | a \rangle),$$

y de (1.62) para la susceptibilidad paramagnética en los formalismos momento-torque y torque-torque

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \frac{e^2}{4c^2 m^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle a | \mathbf{L} | j \rangle \langle j | \mathbf{L} | a \rangle) \\ &+ \frac{e^2}{4c^2 m^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \sum_I \frac{2}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \operatorname{Im}(\langle a | \mathbf{K}_I | j \rangle \langle j | \mathbf{L} | a \rangle) \\ &+ \frac{e^2}{4c^2 m^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \sum_{I, J} \frac{2}{\omega_{ja}(\omega_{ja}^2 - \omega^2)} \operatorname{Re}(\langle a | \mathbf{K}_I | j \rangle \langle j | \mathbf{K}_J | a \rangle) \quad (2.39) \end{aligned}$$

Desde un punto de vista práctico, es importante elegir el formalismo que presente elementos de matriz más sencillos de calcular. Desde un punto de vista teórico, la ecuación (2.39), por ejemplo, permite expresar contribuciones atómicas a la susceptibilidad si se emplea su segundo renglón, y contribuciones de pares de átomos si se emplea el tercer renglón, dando fundamento teórico a conocidas reglas empíricas [6].

### Regla de Suma de Thomas-Reiche-Kuhn

A partir de la relación de conmutación

$$\left[ [\mathbf{R}_\alpha, \hat{\Pi}_0], \mathbf{R}_\beta \right] = i\hbar [\mathbf{P}_\alpha, \mathbf{R}_\beta] = i\hbar \sum_{i=1}^n [\mathbf{p}_{i\alpha}, \mathbf{r}_{i\beta}] = \frac{\hbar^2}{2m} \delta_{\alpha\beta} n \quad (2.40)$$

y la condición de completitud del conjunto de estados  $\hat{\Pi}_0, \hat{\Pi} = \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|$ , se obtiene para el valor de expectación de la ec. (2.40) en un autoestado arbitrario  $|a\rangle$

$$\begin{aligned} \langle a | \left[ [\mathbf{R}_\alpha, \hat{\Pi}_0], \mathbf{R}_\beta \right] | a \rangle &= \langle a | (\mathbf{R}_\alpha \hat{\Pi}_0 \mathbf{R}_\beta - \mathbf{R}_\alpha \mathbf{R}_\beta \hat{\Pi}_0) | a \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \langle a | \mathbf{R}_\alpha | \mathbf{k} \rangle E_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \mathbf{R}_\beta | a \rangle - \langle a | \mathbf{R}_\alpha | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{R}_\beta | a \rangle E_a \\ &= \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}} - E_a) \langle a | \mathbf{R}_\alpha | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{R}_\beta | a \rangle \end{aligned}$$

expresión que conduce a la llamada regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn:

$$\frac{2m}{\hbar} \sum_k \omega_{ka} \langle a | \mathbf{R} | k \rangle \langle k | \mathbf{R} | a \rangle = n \mathbf{1} \quad (2.41)$$

Las relaciones hiperviriales permiten expresar esta regla en distintos formalismos, generando un conjunto de reglas de suma que serán utilizadas en el desarrollo de esta tesis. Pasando, por ejemplo, del formalismo longitud-longitud al mixto aceleración-longitud, la ecuación (2.41) se transforma en

$$\frac{e}{\hbar} \sum_k \sum_I \omega_{ka}^2 Z_I \langle a | \mathbf{E}_I | k \rangle \langle k | \mathbf{R} | a \rangle = n \mathbf{1} \quad (2.42)$$

en la que se reconoce la expresión teórica del apantallamiento nuclear eléctrico  $\gamma^I$ . Se puede entonces escribir equivalentemente

$$\sum_{I=1}^N Z_I \gamma^I(0) = n \mathbf{1} \quad (2.43)$$

expresión de la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn que relaciona los apantallamientos eléctricos de los distintos núcleos entre sí.

### 2.3.2 El teorema hipervirial para soluciones aproximadas

La demostración de las reglas de suma y de las relaciones entre elementos de matriz presentada en la sección precedente es aplicable sólo a autofunciones exactas del hamiltoniano. Debido a la importancia de las mismas, es de gran interés analizar si éstas son válidas para soluciones aproximadas, tales como las obtenidas a través del método del campo autoconsistente: el teorema hipervirial establece cuáles son las condiciones necesarias que debe cumplir un cierto conjunto de funciones de prueba.

Sea  $\mathcal{A}$  ese conjunto de funciones de prueba  $\{\psi\}$ , y sean  $\psi_a$ ,  $a = 0, 1, 2$  aquellas

optimizadas en el sentido de hacer estacionaria la funcional

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | \hat{H}_0 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.44)$$

En el caso Hartee-Fock,  $\mathcal{A}$  corresponde al conjunto de las funciones unideterminantales de  $n \times n$ . El teorema del hipervirial establece que si el conjunto  $\mathcal{A}$  es invariante ante la familia de transformaciones unitarias  $U(\alpha) = \exp(i\alpha\hat{G})$ , donde  $\hat{G}$  es un operador hermítico y  $\alpha$  un parámetro continuo, entonces se satisface la relación

$$\langle \psi_b | [\hat{G}, \hat{H}_0] | \psi_a \rangle = (E_b - E_a) \langle \psi_b | \hat{G} | \psi_a \rangle \quad (2.45)$$

El conjunto de funciones unideterminantales, construídas a partir de orbitales monoeléctronicos que sean una base para el espacio de estados de una partícula, satisface las condiciones (2.45), para todos los operadores  $\hat{G}$  de interés. Así son válidas entonces, para soluciones autoconsistentes en el límite Hartee-Fock, las relaciones (2.36)-(2.38), ya que corresponden al teorema hipervirial, cuando  $\hat{G} \in \mathbf{R}, \mathbf{P}$  o  $\mathbf{L}$ .

Cuando  $a = b$ , se obtiene en particular el teorema del hipervirial diagonal

$$\langle \psi_a | [\hat{G}, \hat{H}_0] | \psi_a \rangle = 0 \quad (2.46)$$

La apelación "hipervirial" proviene del hecho que (2.46) es una generalización del conocido Teorema del Virial,  $2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$ , para el caso particular en que  $\hat{G}$  corresponde al operador virial  $\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})_i$ .

### **Demostración del teorema hipervirial**

La demostración del teorema es conceptualmente simple [10]. La idea se basa en utilizar la condición de estacionaridad

$$\langle \delta \psi_a | \hat{H}_0 | \psi_a \rangle = E_a \langle \delta \psi_a | \psi_a \rangle \quad (2.47)$$

para el caso particular de una transformación infinitesimal  $\delta\psi_a = i\delta\alpha\hat{G}\psi_b$ , que mantiene la función de prueba dentro del espacio  $\mathcal{A}$  debido a la condición impuesta sobre  $U(\delta\alpha)$  en la hipótesis del teorema. Así

$$\langle\hat{G}\psi_b|\hat{H}_0|\psi_a\rangle = E_a\langle\hat{G}\psi_b|\psi_a\rangle \quad (2.48)$$

Utilizando que  $\hat{G}$  es hermítica

$$\langle\psi_b|\hat{G}\hat{H}_0|\psi_a\rangle = E_a\langle\psi_b|\hat{G}|\psi_a\rangle \quad (2.49)$$

Análogamente, aplicando una variación  $\delta\psi_b = i\delta\alpha\hat{G}\psi_a$  a la condición de estacionariedad de  $\psi_b$  se obtiene

$$\langle\psi_b|\hat{H}_0\hat{G}|\psi_a\rangle = E_b\langle\psi_b|\hat{G}|\psi_a\rangle \quad (2.50)$$

Restando miembro a miembro las dos últimas igualdades se completa la demostración del teorema.



## Capítulo 3

# Optimización de bases atómicas para el estudio de propiedades magnéticas

### 3.1 Introducción

Uno de las maneras más eficientes de computar las funciones de onda Hartree-Fock para moléculas poliatómicas es desarrollando los orbitales moleculares en términos de funciones Gaussianas centradas en los núcleos.

En el caso de átomos y de estudios en que se empleen métodos semiempíricos, los orbitales de Slater (STO) son particularmente adecuados. Para lograr una precisión comparable con funciones gaussianas, son necesarias bases entre dos y tres veces más grandes [15]. Para moléculas que tienen una densidad de carga apreciable en regiones no exponenciales, es decir en la zona de enlace, esta relación es menor.

A pesar de ello, el uso *masivo* de GTO (*Gaussian type orbitals*) se debe esencialmente a su practicidad ya que: la derivada de una función gaussiana es expresable como combinación lineal de Gaussianas; el producto de dos gaussianas centradas en núcleos distintos es otra gaussiana centrada en un punto intermedio, con lo cual las integrales de varios centros, difíciles en general de computar, se reducen a integrales de un único centro e integrales que involucren potencias positivas del vector posición se reducen a la suma de integrales de *recubrimiento*, compensándose así el esfuerzo de un mayor número de integrales de varios centros. Otro problema que tuvo que solucionarse para favorecer el uso de funciones GTO fue el tiempo y espacio requeridos para el cálculo autoconsistente, SCF, lo que significa resolver la matriz Hartree-Fock de autovalores repetidas veces hasta hallar la autoconsistencia entre los coeficientes de la expansión molecular de entrada y salida, en términos de las funciones de base adoptadas. La dimensión de esta matriz queda determinada por el número de integrales bielectrónicas procesadas

(número que aumenta con la cuarta potencia del número de funciones de base). Por esta razón y para hacer más eficiente el uso de funciones Gaussianas se redujo el número efectivo de las funciones de base, sin deterioro apreciable de la energía, CGTO (*Contracted Gaussian type orbitals*). Esto se logra agrupando algunas de las funciones del conjunto de base atómica de partida, es decir, contrayéndolas, con coeficientes obtenidos de la mejor combinación de GTO que reproduce mejor el exponente STO. Esta representación propuesta por Huzinaga [17] y Clementi [38], resulta tan eficiente como la GTO.

Para obtener autofunciones cercanas al límite Hartree-Fock, al conjunto de base atómico de valencia (sp) debe agregarse un conjunto de funciones que describa los efectos de polarización de la nube electrónica, la importancia de los mismos es que describen muy bien la distribución de carga electrónica lejos del núcleo [39, 40]. Estas funciones de polarización son del tipo d o f y, cuando se las incluye las funciones Gaussianas son tan efectivas como las de Slater.

En el caso del presente estudio de compuestos fosforados el interés estuvo centrado en la obtención de estos exponentes de polarización. Para ello se utilizó el desarrollo de Huzinaga [15], que permitió obtener el mejor exponente STO en función de una combinación lineal de GTO. Y posteriormente, empleando el procedimiento de Dunning [18], se amplió el número de funciones de polarización orbitales ampliando el subespacio de trabajo y como consecuencia la calidad de la función de onda.

### 3.2 Cálculo de propiedades magnéticas moleculares en la serie isoelectrónica $\text{PH}_2$ , $\text{PH}_3$ , $\text{PH}_4^+$

En la bibliografía existen numerosos trabajos sobre el cálculo de corrimientos químicos y susceptibilidad en compuestos con  $^{31}\text{P}$ . Por ejemplo Kutzelnigg y colaboradores [41] han empleado el método IGLO [42] para estudiar un conjunto amplio de compuestos con  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ . En su estudio analizaron las dependencias de sus resultados con la base empleada y con la geometría presentes en cada compuesto. En trabajos previos de Lazzeretti y Tossell [43, 44] se estudiaron dichas propiedades empleando el método de cálculo SYSMO [45, 46, 47], utilizando la geometría experimental y sin optimizar los exponentes de las funciones de polarización  $d(p)$  para el  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ). Es importante recalcar que en todos los trabajos citados se destaca la importancia que tienen las funciones de polarización para describir las propiedades magnéticas de  $^{31}\text{P}$ .

Con este trabajo, más que describir un comportamiento particular de los corrimientos químicos o susceptibilidades magnéticas en determinado compuesto fosforado, se pretendió adquirir experiencia en la tarea de encontrar una base óptima para reproducir dichas propiedades. Luego este procedimiento se utilizó en todos y cada uno de los trabajos posteriormente realizados. En esos casos, que serán presentados más adelante, fue una herramienta de trabajo más y el énfasis fue puesto en la formulación y análisis cuantitativo de nuevas propiedades magnéticas en las diferentes moléculas abordadas.

### 3.2.1 Cálculos realizados

Se analizó la serie isoelectrónica  $\text{PH}_2^-$ ,  $\text{PH}_3$  y  $\text{PH}_4^+$ , empleando un gran conjunto de bases gaussianas.

Los cálculos se realizaron con el programa SYSMO en la aproximación ab-initio Hartree-Fock acoplado (CHF) al que se le ha implementado un algoritmo que tiene en cuenta la simetría molecular, definiendo vectores simétricos a primer orden y reduciendo drásticamente el número de integrales bielectrónicas procesadas cada vez, lo cual disminuye los tiempos de cómputos empleados. Debido a que las contribuciones paramagnéticas de las propiedades tratadas dependen severamente de la calidad del conjunto de bases elegido [14], se llevó a cabo la optimización de exponentes maximizando la contribución paramagnética de la susceptibilidad por ser esta una propiedad de origen magnético definida positiva y por lo tanto variacional. De este modo los términos paramagnéticos están mejor representados y se mejora la calidad de la función de onda CHF perturbada a primer orden.

Las estructuras geométricas consideradas para los sistema de moléculas en estudio fueron dos:

- i- geometría optimizada por medio del programa GAMESS [48] ,
- ii-geometría experimental [49] (Tabla 3.1).

### 3.2.2 Detalles del cálculo

El conjunto de funciones de base Gaussianas fueron las  $(13s9p) \rightarrow [6s5p]$  de McLean y Chandler [50] para el  $^{31}\text{P}$  y las  $(6s) \rightarrow [3s]$ , para el  $^1\text{H}$ , tomadas de las tablas de Van Duijneveldt [51].

Como se ha estudiado previamente [52], las funciones de polarización **3d** centradas en el átomo pesado deben incluirse en el conjunto de bases para una mejor

Molécula	Geometría			Geometría		
$\text{PH}_2^-$	$\Delta$			B		
P	0.0	0.0	0.059227	0.0	0.0	0.068049
H <sub>1</sub>	0.0	-1.960446	-1.799454	0.0	-1.960569	-1.772441
H <sub>2</sub>	0.0	1.960446	-1.799454	0.0	1.960569	-1.772441
$\text{PH}_3$	$\Delta$			B		
P	0.0	0.0	0.074961	0.0	0.0	0.079078
H <sub>1</sub>	1.135171	1.966175	1.301646	1.122621	1.944437	1.373151
H <sub>2</sub>	1.135171	-1.966175	1.301646	-1.122621	-1.944437	1.373151
H <sub>3</sub>	2.270343	0.0	1.301646	2.245242	0.0	-1.373151
$\text{PH}_4^+$	$\Delta$			B		
P	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H <sub>1</sub>	1.508273	1.508273	1.508273	1.549268	1.549268	1.549268
H <sub>2</sub>	1.508273	1.508273	1.508273	1.549268	1.549268	-1.549268
H <sub>3</sub>	1.508273	1.508273	1.508273	-1.549268	1.549268	-1.549268
H <sub>4</sub>	1.508273	-1.508273	1.508273	-1.549268	-1.549268	1.549268

<sup>a</sup> Geometría  $\Delta$  obtenida via el programa GAUSS. Geometría B obtenida de la Ref.[49] y de geometrías experimentales para  $\text{PH}_3$  y  $\text{PH}_4^+$ .

Tabla 3.1: Geometrías utilizadas en el cálculo de propiedades magnéticas para las moléculas de  $\text{PH}_2^-$ ,  $\text{PH}_3$  y  $\text{PH}_4^+$  (in a.u.)<sup>a</sup>

descripción de los efectos de corrientes paramagnéticas electrónicas; asimismo importantes contribuciones se obtienen agregando funciones **2p** centradas en los átomos de hidrógeno. Por esa razón se fabricó el conjunto de bases agregando al sustrato (s/p) un conjunto de funciones **3d** sobre el átomo de  $^{31}\text{P}$  y un conjunto de funciones **2p** sobre el átomo de  $^1\text{H}$  cuyos exponentes fueron simultáneamente optimizados obteniendo un conjunto de funciones de polarización que maximiza la contribución paramagnética de la susceptibilidad para cada compuesto.

Los exponentes óptimos obtenidos de este modo fueron utilizados para construir la base I con los siguientes valores:

$\text{PH}_2^-$	: 0.525 (función d para el $^{31}\text{P}$ )	y 0.240 (función p para el $^1\text{H}$ )
$\text{PH}_3$	: 0.570	" 0.275 "
$\text{PH}_4^+$	: 0.570	" 0.324 "

La base II se obtuvo expandiendo el conjunto de funciones **3d** [16] de la base I sobre el  $^{31}\text{P}$  y se obtuvieron los siguientes exponentes:

$\text{PH}_2^-$	: 6.600, 1.775, 0.636 y 0.256
$\text{PH}_3$	: 6.839, 1.840, 0.659 y 0.265
$\text{PH}_4^+$	: 7.166, 1.928, 0.690 y 0.278

La base III, expandiendo el conjunto de funciones **2p** de la base I sobre el  $^1\text{H}$  y se obtuvieron los exponentes:

$\text{PH}_2^-$	: 1.787, 0.423 y 0.131
$\text{PH}_3$	: 2.047, 0.485 y 0.150
$\text{PH}_4^+$	: 2.410, 0.571 y 0.177

Los correspondientes esquemas de contracción están indicados en la Tabla 3.2. Se encontró en particular que los resultados obtenidos no sólo son muy sensibles a los exponentes sino también al número de funciones de polarización. La

Bases	PH <sub>2</sub> <sup>-</sup>		PH <sub>3</sub>		PH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	A	B	A	B	A	B
I(13s10p1d/6s1p) - [6s5p1d/3s1p]	-341.869338	-346.869236	-342.475850	-342.475631	-342.793579	-342.792283
II(13s10p4d/6s3p) - [6s5p1d/3s1p]	-341.875545	-341.875528	-342.484593	-342.484210	-342.804748	-342.802494
III(13s10p4d/6s3p) - [6s5p4d/3s3p]	-341.877696	-341.877721	-342.485814	-342.485356	-342.805763	-342.803471
IV (12s9p4d/6s3p)-no contraída	-341.879051	-341.879076	-342.487174	-342.486702	-342.807435	-342.805065

Tabla 3.2: Especificación de bases y energías SCF (a.u) para ambas geometrías.

base IV corresponde al conjunto (13s10p1d/6s1p) no contraído. Como ya se ha mencionado, para llevar acabo las expansiones se empleó en todos los casos el procedimiento de Dunning [18].

### 3.2.3 Resultados

Las energías para los distintos compuestos, para ambas geometrías y para las distintas bases se muestran en la Tabla 3.2. Comparando los resultados con los de la Ref. [53] para PH<sub>3</sub> ( $E_{SCF} = -342.480538$  para la menor energía total) se observa que las funciones de onda obtenidas con estas bases están, todas ellas, más cerca del límite III.

Para establecer la calidad de las propiedades magnéticas se utilizó una serie de reglas de suma [5] (analizadas en el Capítulo 2, sección 2.3.1), que son restricciones muy generales de las relaciones mecano-cuánticas como ser: reglas de suma de Thomas-Reiche-Kuhn, invariancia de medida, teoremas hiperviriales y condiciones que expresan la conservación de la densidad de corriente, además de relaciones de

invariancia traslacional para la susceptibilidad y apantallamiento magnético

$$(P_\gamma, L_\alpha)_{-1} - (P_\alpha, L_\gamma)_{-1} = m_e \langle a | R_\beta | a \rangle \quad (3.1)$$

$$(P_\gamma, P_\alpha)_{-1} = m_e n \delta_{\alpha\gamma} \quad (3.2)$$

$$(M_{I\alpha}^n, P_\gamma)_{-1} - (M_{I\gamma}^n, P_\alpha)_{-1} = \frac{m_e}{e} \langle a | E_{I\beta}^n | a \rangle \quad (3.3)$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son una permutación cíclica de índices x, y, z.

$\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{L}$  son los operadores momento dipolar, momento lineal y angular respectivamente. Los  $E_I^n$  y  $M_I^n$  son los campos eléctrico y magnético ejercidos sobre el núcleo I por la distribución electrónica. Los resultados de estas condiciones se muestran en las Tablas 3.3, 3.4 y 3.5, para las tres moléculas. La restricción expresada por la ec. (3.1), relacionada con el grado de invariancia de medida para la susceptibilidad magnética es satisfecha para todas las moléculas y para todas las bases. La regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn, se muestra en (3.2), la cual se satisface en un 80% para la base III y en un 95% para la base IV.

En el caso del  $\text{PH}_4^+$  las ecs. (3.1) y (3.3) son idénticamente cero por razones de simetría. Esto significa que el apantallamiento del núcleo de  $^{31}\text{P}$  es independiente del origen elegido cualesquiera sea el conjunto de bases utilizadas. En la regla de suma representada por la ec. (3.3), relacionada con la conservación de la carga y la independencia con el origen del apantallamiento magnético nuclear, se puede observar que los valores de expectación de los campos eléctricos en el fósforo y en el hidrógeno son muy suavemente afectados por la calidad de la base, por el contrario los tensores  $(M_P^n, P)_{-1}$  y  $(M_H^n, P)_{-1}$  son más sensibles al número de funciones de polarización. Observando las Tablas 3.3 a 3.5, se ve que sólo para la base IV se cumple completamente la regla de suma dada por (3.3). Para el  $\text{PH}_2$  el signo de  $(M_P^n, P_y)_{-1}$  es incorrecto en las bases I, II, III. Mejores resultados se

Bases	I	II	III	IV
$\langle E_{Iz}^n \rangle$	0.148099	0.149905	0.168597	0.185333
$(M_{Iz}^n, P_y)_{-1}^a$	0.421009	-0.266949	0.706870	0.119082
$\langle E_{IIy}^n \rangle$	1.526044	1.548521	1.554506	1.554733
$(M_{IIz}, P_x)_{-1}$	0.531870	-0.669915	1.232712	1.469884
$(M_{IIx}, P_z)_{-1}$	0.559548	0.698804	1.263582	1.496635
$\langle E_{IIIx}^n \rangle$	1.385204	1.408171	1.412670	1.412799
$(M_{IIy}, P_x)_1^a$	0.432953	0.562167	1.092199	1.318716
$(M_{IIIx}, P_y)_{-1}^a$	0.483657	-0.621838	-1.142753	1.363099
$\langle z \rangle$	2.677617	2.700759	2.668556	2.669946
$(L_y, P_x)_1$	2.888722	3.052183	2.934943	2.757376
$(L_x, P_y)_{-1}$	2.558713	2.804316	2.737432	2.609967
$(P_x, P_x)_1$	6.196	7.114	13.843	16.266
$(P_y, P_y)_1$	7.869	8.739	14.929	17.251
$(P_z, P_z)_1$	7.713	8.539	14.942	17.281
$(\frac{1}{3})(P_\alpha, P_\alpha)_{-1}$	7.259	8.131	14.571	16.933

† Cálculos relativos a la geometría A. <sup>a</sup>  $(M_{Iz}^n, P_y)_{-1}$   $(M_{IIy}, P_x)_1$

Tabla 3.3: Reglas de suma† para la conservación de la carga y de la corriente e invariancia de medida de las propiedades magnéticas en la molécula de  $\text{PH}_2^-$ .

Bases	I	II	III	IV
$\langle E_{P_z}^n \rangle$	0.178721	-0.179133	-0.198613	-0.217191
$(M_{P_x, P_y}^n)_{-1}^{\dagger}$	0.008384	0.140294	-0.675833	0.160731
$\langle E_{II_x}^n \rangle$	0.947549	0.963109	0.964157	0.964371
$(M_{II_y, P_z}^n)_{-1}$	0.373687	-0.469194	-0.787522	-0.929868
$(M_{II_x, P_y}^n)_{-1}$	0.382933	0.481125	0.794758	0.936757
$\langle E_{II_y}^n \rangle$	1.641204	-1.668153	-1.669969	-1.670340
$(M_{II_z, P_x}^n)_{-1}^{\dagger}$	0.663259	0.833334	1.376562	1.622510
$(M_{II_x, P_z}^n)_{-1}^{\dagger}$	0.647244	-0.812668	-1.364029	-1.610578
$\langle E_{II_z}^n \rangle$	1.080439	1.099828	1.100931	1.101117
$(M_{II_x, P_y}^n)_{-1}^{\dagger}$	0.409405	-0.529743	-0.899254	-1.070819
$(M_{II_y, P_x}^n)_{-1}^{\dagger}$	0.410575	0.525707	0.897717	1.069341
$\langle z \rangle$	2.499498	2.513807	-2.490741	-2.490814
$(L_x, P_y)_{-1}$	2.606361	2.748561	2.570171	2.399026
$(P_x, P_x)_{-1}$	8.722	9.655	15.264	17.593
$(P_z, P_z)_{-1}$	8.328	9.217	15.123	17.468
$(\frac{1}{3})(P_\alpha, P_\alpha)_{-1}$	8.590	9.509	15.271	17.551

† Cálculos relativos a la geometría A.  $^{\dagger} (M_{P_x, P_y}^n)_{-1} = - (M_{P_y, P_x}^n)_{-1}$

Tabla 3.4: Reglas de suma† para la conservación de la carga y de la corriente e invariancia de medida de las propiedades magnéticas en la molécula de  $\text{PII}_3$ .

Bases	I	II	III	IV
$\langle E_{II_z}^n \rangle$	1.321353	-1.344672	-1.343218	-1.343740
$(M_{P_x, P_y}^n)_{-1}$	0.543419	0.691519	1.107928	-1.303801
$(\frac{1}{3})(P_\alpha, P_\alpha)_{-1}$	8.945	9.509	15.284	17.599

† Cálculos relativos a la geometría A.

Tabla 3.5: Reglas de suma† para la conservación de la carga y de la corriente e invariancia de medida de las propiedades magnéticas en la molécula de  $\text{PII}_4^{\dagger}$ .

obtienen para el hidrógeno.

Las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas del tensor susceptibilidad magnética calculada por el método CHF son expuestas en las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8 para  $\text{PH}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_4^+$ , respectivamente. El origen de medida adoptado en cada caso es el centro de masa, *c.m.*, de cada molécula.

Bases	$\chi_{xx}^d$	$\chi_{xx}^p$	$\chi_{xx}$	$\chi_{yy}^d$	$\chi_{yy}^p$	$\chi_{yy}$	$\chi_{zz}^d$	$\chi_{zz}^p$	$\chi_{zz}$	$\chi_{Av}^d$	$\chi_{Av}^p$	$\chi_{Av}$
I <sup>a</sup>	-584.492	193.893	390.599	530.730	63.863	466.867	-527.591	124.633	-402.958	-547.604	127.463	-420.141
I <sup>b</sup>										-545.605	125.717	-419.888
II <sup>a</sup>	-583.085	209.648	373.437	530.971	69.810	461.161	-528.052	131.566	-396.486	-547.369	137.008	-410.361
II <sup>b</sup>										-545.380	135.206	-410.174
III <sup>a</sup>	585.408	219.928	365.480	532.293	74.608	457.685	529.817	138.658	391.159	-549.173	144.398	-404.775
III <sup>b</sup>										547.193	142.505	-404.687
IV <sup>a</sup>	-585.528	220.566	364.962	532.541	75.165	-457.376	-530.244	139.252	390.992	-549.438	144.994	-404.444
IV <sup>b</sup>										-547.462	143.131	-404.331

† El factor de conversión de ppm a.u.  $\text{molecula}^{-1}$  a ppm cgs  $\text{mol}^{-1}$  es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

Tabla 3.6: Susceptibilidad magnética para  $\text{PH}_2$  en ppm. a.u.†, evaluada utilizando las geometrías A<sup>a</sup> y B<sup>b</sup>.

Las contribuciones diamagnéticas son casi insensibles al cambio de base, sin embargo la contribuciones paramagnéticas, como ya se ha dicho, dependen drásticamente del conjunto de bases empleado [54]. Las bases III y IV proveen contribuciones similares a  $\chi^p$ . Por otra parte la diferencia entre las cantidades calculadas para ambas geometrías, la óptima evaluada por el GAMESS (geometría A) y la

Bases	$\chi_{\perp}^d$	$\chi_{\perp}^p$	$\chi_{\parallel}^d$	$\chi_{\parallel}^p$	$\chi_{\perp}$	$\chi_{\parallel}$	$\chi_{Av.}$
I <sup>a</sup>	489.164	157.990	497.810	200.461	-331.174	-297.349	-319.899
I <sup>b</sup>					-334.173	-301.370	-323.239
II <sup>a</sup>	487.877	170.453	496.307	216.256	-317.424	-280.051	-304.966
II <sup>b</sup>					320.239	-284.501	-308.326
III <sup>a</sup>	488.385	176.956	496.796	222.549	-311.429	-274.247	-299.035
III <sup>b</sup>					-313.972	-278.467	-302.137
IV <sup>a</sup>	488.492	177.721	496.972	223.229	-310.771	-273.743	-298.428
IV <sup>b</sup>					-313.319	-277.963	-301.534
Otros <sup>c</sup>	-491.490	172.970	495.390	212.420	-318.520	-282.970	-306.670
Cálculos <sup>d</sup>				240.8-242.08			
Exp. <sup>e</sup>							-298

† El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

<sup>c</sup> Valores teóricos obtenidos en la Ref.[14].

<sup>d</sup> Valores teóricos obtenidos en la Ref. [53].

<sup>e</sup> Valores experimentales obtenidos de la Ref.[58].

Tabla 3.7: Susceptibilidad magnética para P11<sub>3</sub> en ppm. a.u.†, evaluada utilizando las geometrías A<sup>a</sup> y B<sup>b</sup>.

Bases	$\chi_{Av}^d$	$\chi_{Av}^p$	$\chi_{Av}$
I <sup>a</sup>	458.372	215.400	242.972
I <sup>b</sup>	471.443	222.459	248.984
II <sup>a</sup>	457.332	230.834	226.498
II <sup>b</sup>	470.384	237.631	232.753
III <sup>a</sup>	457.351	236.157	221.194
III <sup>b</sup>	470.366	243.928	226.438
IV <sup>a</sup>	457.411	236.780	220.631
IV <sup>b</sup>	470.452	244.571	225.881

† El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

Tabla 3.8: Susceptibilidad magnética para  $\text{PH}_4^{\dagger}$  en ppm. a.u.†, evaluada utilizando las geometrías A<sup>a</sup> y B<sup>b</sup>.

experimental (geometría B), no son relevantes.

El tensor de apantallamiento magnético nuclear para  $^{31}\text{P}$  y para el  $^1\text{H}$  en la molécula de  $\text{PH}_2$  está dado en las Tablas 3.9 y 3.10 respectivamente. Los cálculos se realizaron en dos orígenes diferentes: el *c.m* y la posición del núcleo cuyo apantallamiento se evaluó. Sólo aparecen en estas tablas los apantallamientos cuyos cambios con las bases son considerables y sólo para la geometría B (la diferencia entre ambas geometrías no superaba el 1%). En la Tabla 3.9 se observa que los resultados totales obtenidos para distintos orígenes son muy cercanos, debido a que el núcleo de fósforo está cerca del centro de masas para el  $\text{PH}_2^+$ , la dependencia con las bases es irrelevante para las bases I a III para el apantallamiento del  $^{31}\text{P}$ , pero debe, sin embargo, hacerse notar que para la base no contraída IV el apantallamiento muestra una considerable disminución.

Asimismo comparando el apantallamiento total de  $^{31}\text{P}$  para  $\text{PH}_3$  y  $\text{PH}_4^{\dagger}$  muestra que este decrece suavemente desde la base I a la IV. A partir de la Tabla 3.10

	Comp.	$\sigma^d(\text{C.M.})$	$\sigma^p(\text{C.M.})$	$\sigma^d(\text{P}_1)$	$\sigma^p(\text{P}_1)$	$\sigma(\text{C.M.})$	$\sigma(\text{P}_1)$
I <sup>a</sup>	xx	982.207	-356.581	982.441	-355.917	625.626	626.524
	yy	978.841	-129.750	979.075	-134.750	849.091	844.325
	zz	977.893	503.262	977.893	-502.598	474.631	475.295
	$\Lambda v$	979.647	329.865	979.803	-331.089	649.783	648.715
	$\Delta\sigma$	-2.631	-260.097	-2.865	-257.265	-262.768	-260.130
I <sup>b</sup>	$\Lambda v$	979.707	323.793	979.886	-325.200	655.914	654.686
II <sup>a</sup>	xx	982.237	-359.119	982.473	-358.698	623.118	623.775
	yy	978.837	-124.781	979.074	-129.158	854.056	849.916
	zz	977.900	-498.316	977.900	-497.895	479.584	480.005
	$\Lambda v$	979.658	327.405	979.816	-328.584	652.253	651.232
	$\Delta\sigma$	-2.637	-256.366	-2.874	-253.967	-259.003	-256.841
II <sup>b</sup>	$\Lambda v$	979.717	-321.589	979.899	-322.898	658.127	657.001
III <sup>a</sup>	xx	982.201	-358.599	982.467	-357.485	623.602	624.982
	yy	978.774	-125.350	979.040	-126.154	853.424	852.886
	zz	977.897	-496.941	977.897	-495.827	480.956	482.070
	$\Lambda v$	979.624	326.964	979.801	-326.488	652.661	653.313
	$\Delta\sigma$	-2.590	-254.967	-2.856	-254.008	-257.557	-256.864
III <sup>b</sup>	$\Lambda v$	979.680	321.452	979.884	-320.927	658.228	658.957
IV <sup>a</sup>	xx	982.123	-368.777	982.415	-368.965	613.345	613.450
	yy	978.716	-122.633	979.008	-125.119	856.083	853.889
	zz	977.852	514.930	977.852	-515.118	462.922	462.734
	$\Lambda v$	979.563	-335.447	979.758	-336.401	644.116	643.357
	$\Delta\sigma$	-2.567	-269.225	-2.860	-268.076	-271.792	-270.936
IV <sup>b</sup>	$\Lambda v$	979.728	-329.294	979.840	-330.394	650.434	649.447

Tabla 3.9: Apantallamiento magnético para el fósforo  $^{31}\text{P}$  (ppm) en la molécula de  $\text{PH}_2^-$  para las bases I a IV, evaluado utilizando las geometrías A<sup>a</sup> y B<sup>b</sup>.

podemos ver que bases más extendidas conducen a tensores de apantallamiento de mejor calidad para el  $^1\text{H}$  en  $\text{PH}_2$ , debido a que el apantallamiento magnético con su origen en  $^1\text{H}$  tiende a aproximarse al evaluado con origen en el *c.m.* En particular, sólo para la base no contraída, IV, la diferencia entre medidas es razonablemente pequeña y el orden de magnitud del apantallamiento para ambos orígenes está en el rango conocido de apantallamiento protónico.

En la Tabla 3.11 se reproducen los cálculos teóricos del tensor de apantallamiento para  $^{31}\text{P}$  en  $\text{PH}_3$ . En este caso los resultados para ambos orígenes son muy próximos debido a que, como ya se dijo, el núcleo de fósforo se halla cerca del *c.m.* Los resultados obtenidos para la base II, el cual contiene las funciones 3d contraídas ((4d) > [1d]), con la geometría A están muy próximos al valor experimental. Aparentemente se produce un muy pequeño deterioro al ampliar la base. Este comportamiento es esperado dentro de la aproximación algebraica. De hecho y a la luz del principio de Hylleras, las bases más extendidas producen una mejor estimación de susceptibilidades paramagnéticas (típica propiedad cuadrática). El apantallamiento magnético, por otra parte, es una propiedad cruzada que tiene un carácter de punto de ensilladura, y su valor aparentemente puede empeorarse al incrementar el número de funciones de polarización. Generalmente el uso de funciones de polarización con exponentes que optimicen la energía no permiten estimar adecuadamente ni  $\chi^p$  ni una buena medida, pero remarcablemente, la flexibilidad del conjunto de bases y su habilidad de predecir acertadamente otras propiedades magnéticas está sensiblemente potenciada cuando a las funciones Gaussianas que entran en la combinación lineal para simular el óptimo STO, se les permite variar libremente. Al hacer la optimización a través del  $\chi^p$  obtenemos un pequeño deterioro en la energía y una función de onda desmejorada, cuya

	Comp.	$\sigma^d(\text{C.M.})$	$\sigma^p(\text{C.M.})$	$\sigma^d(\text{H}_1)$	$\sigma^p(\text{H}_1)$	$\sigma(\text{C.M.})$	$\sigma(\text{H}_1)$
I <sup>a</sup>	<i>xx</i>	20.683	5.759	166.707	46.621	26.441	120.085
	<i>yy</i>	34.437	4.500	100.805	-16.244	38.937	84.561
	<i>zz</i>	33.034	0.123	112.691	27.886	32.911	84.805
	<i>yz</i>	13.798	9.124	58.507	13.475	4.674	45.032
	<i>zy</i>	14.608	9.486	58.507	15.997	5.122	42.511
	<i>Av</i>	29.385	3.378	126.734	30.250	32.763	96.484
I <sup>b</sup>	<i>Av</i>	29.741	3.256	127.196	30.338	32.997	96.857
II <sup>a</sup>	<i>xx</i>	18.436	10.656	166.734	-55.613	29.093	111.121
	<i>yy</i>	33.398	6.261	100.866	20.673	39.659	80.193
	<i>zz</i>	31.979	1.653	112.809	-33.315	33.632	79.494
	<i>yz</i>	15.030	11.425	-58.474	17.919	3.606	-40.554
	<i>zy</i>	15.719	11.892	58.474	20.204	3.826	38.269
	<i>Av</i>	27.938	6.190	126.803	36.534	34.128	90.269
II <sup>b</sup>	<i>Av</i>	28.298	6.047	127.266	-36.670	34.345	90.596
III <sup>a</sup>	<i>xx</i>	17.971	9.748	166.797	-110.960	27.720	55.838
	<i>yy</i>	33.178	5.483	100.861	46.846	38.660	54.015
	<i>zz</i>	31.692	1.885	112.834	-62.460	33.577	50.374
	<i>yz</i>	15.190	11.806	-58.549	45.205	3.384	13.344
	<i>zy</i>	15.930	11.282	-58.549	47.779	4.648	10.769
	<i>Av</i>	27.614	5.705	126.831	73.422	33.319	53.409
III <sup>b</sup>	<i>Av</i>	27.967	5.491	127.295	73.713	33.458	53.582
IV <sup>a</sup>	<i>xx</i>	17.955	9.501	166.799	133.929	27.456	32.870
	<i>yy</i>	33.169	5.085	100.858	58.097	38.254	42.762
	<i>zz</i>	31.682	1.868	112.836	-74.857	33.550	37.979
	<i>yz</i>	15.191	11.839	-58.555	56.995	3.352	1.559
	<i>zy</i>	15.935	10.904	-58.555	59.521	5.031	0.966
	<i>Av</i>	27.602	5.485	126.831	-88.961	33.087	37.570
IV <sup>b</sup>	<i>Av</i>	27.955	5.235	127.304	-89.323	33.190	37.981

Tabla 3.10: Apantallamiento magnético para el hidrógeno  $^1\text{H}$  (ppm) en la molécula de  $\text{PH}_2^-$  para las bases I a IV, evaluado utilizando las geometrías A<sup>a</sup> y B<sup>b</sup>.

capacidad para reproducir otros efectos se verá algo disminuida pero potenciada cuando se trata de propiedades de origen magnético.

En la Tabla 3.12 se muestran los valores correspondientes para el apantallamiento del  $^1\text{H}$  en el  $\text{PH}_3$  donde los resultados son muy satisfactorios.

Las Tablas 3.13 y 3.14 corresponden al apantallamiento del  $^{31}\text{P}$  y del  $^1\text{H}$  en la molécula de  $\text{PH}_4^+$ , donde caben las mismas observaciones que las hechas en las tablas anteriores.

Así la teoría de perturbaciones de Hartree-Fock acoplado usando un número grande y flexible de funciones de bases **spd** provee buenas estimaciones teóricas para las propiedades analizadas con una muy buena concordancia con los datos experimentales.

	Comp.	$\sigma^d(\text{C.M.})$	$\sigma^p(\text{C.M.})$	$\sigma^d(\text{P}_1)$	$\sigma^p(\text{P}_1)$	$\sigma(\text{C.M.})$	$\sigma(\text{P}_1)$
I <sup>a</sup>	I	981.385	365.568	981.742	365.552	615.817	616.190
	II	981.039	403.338	981.039	403.338	577.701	577.700
	$\Delta\sigma$	0.346	37.770	0.703	37.786	38.116	38.490
	$\Delta v$	981.270	378.158	981.507	378.147	603.112	603.360
I <sup>b</sup>	$\Delta v$	981.062	371.121	981.325	371.136	609.941	610.189
II <sup>a</sup>	I	981.431	371.818	981.788	372.098	609.613	609.690
	II	981.084	411.925	981.084	411.925	569.159	569.159
	$\Delta\sigma$	0.437	40.107	0.704	39.827	40.454	40.531
	$\Delta v$	981.315	385.187	981.554	385.374	596.128	596.180
II <sup>b</sup>	$\Delta v$	981.108	377.072	981.372	377.397	604.036	603.975
III <sup>a</sup>	I	981.387	376.489	981.783	375.140	604.898	606.643
	II	981.111	409.668	981.111	409.668	571.443	571.443
	$\Delta\sigma$	0.276	33.179	0.672	34.528	33.455	35.200
	$\Delta v$	981.295	387.549	981.559	386.649	593.746	594.910
III <sup>b</sup>	$\Delta v$	981.087	378.774	981.378	377.796	602.313	603.582
IV <sup>a</sup>	I	981.336	390.386	981.770	390.707	590.950	591.063
	II	981.067	427.131	981.067	427.131	553.936	553.936
	$\Delta\sigma$	0.269	36.745	0.703	36.424	37.014	38.027
	$\Delta v$	981.246	402.634	981.535	402.848	578.612	578.687
IV <sup>b</sup>	$\Delta v$	981.039	394.055	981.356	394.296	586.984	587.060
Otros cálculos	$\Delta v^d$	980.87	404.50	981.35	403.79	576.38	588.56
Exp.	$\Delta\sigma^e$						41
	$\Delta\sigma^f$						55.98 ± 1.5
	$\Delta\sigma^g$						55 ± 5
Exp.	$\sigma^h$						594 ± 10
	$\sigma^i$						594.45 ± 0.63
	$\sigma^k$						594.40

<sup>a</sup> Ref.[53];    <sup>d</sup>Ref.[14];    <sup>e</sup> Ref.[55];

<sup>f</sup> Refs.[56] - [58];    <sup>g</sup> Refs.[56] y [59].

Tabla 3.11: Apantallamiento magnético para el fósforo <sup>31</sup>P (ppm) en la molécula de PH<sub>3</sub> para las bases I a IV, evaluado utilizando las geometrías A<sup>a</sup> y B<sup>b</sup>.

	Comp.	$\sigma^d(\text{C.M.})$	$\sigma^p(\text{C.M.})$	$\sigma^d(\text{H}_1)$	$\sigma^p(\text{H}_1)$	$\sigma(\text{C.M.})$	$\sigma(\text{H}_1)$
I <sup>a</sup>	xx	22.503	5.053	145.926	43.020	27.016	102.007
	yy	33.784	0.872	99.868	26.395	32.012	73.473
	zz	24.869	1.354	139.427	44.942	26.223	94.485
	xy	9.717	5.131	30.888	14.432	4.587	25.450
	xz	0.652	3.440	26.004	8.928	3.206	17.076
	yz	11.522	5.909	45.040	15.525	5.553	29.515
	xp	6.835	4.617	26.004	8.654	2.218	17.350
	yp	11.839	7.997	45.040	14.990	3.843	30.050
I <sup>b</sup>	Ap	27.072	1.845	128.407	38.119	28.917	90.288
	Ap	27.071	1.915	127.801	38.076	28.986	89.731
II <sup>a</sup>	xx	20.555	9.134	146.000	51.769	29.689	94.232
	yy	32.706	1.051	99.933	31.349	33.758	68.583
	zz	23.083	5.253	139.522	52.914	28.336	80.607
	xy	10.524	7.000	39.896	17.562	3.523	22.333
	xz	7.247	4.876	25.995	11.135	2.371	14.860
	yz	12.552	8.446	45.024	19.075	4.107	25.949
	xp	7.384	5.945	25.995	10.729	1.430	15.265
	yp	12.789	10.297	45.024	18.584	2.492	26.440
II <sup>b</sup>	Ap	25.448	5.146	128.485	45.344	30.594	83.141
	Ap	25.457	5.191	127.878	45.173	30.648	82.705
III <sup>a</sup>	xx	20.447	7.985	146.026	94.588	28.432	51.438
	yy	32.036	0.055	99.932	54.970	32.581	44.962
	zz	22.988	4.543	139.553	91.542	27.531	48.011
	xy	10.556	6.963	39.918	34.204	3.59	5.054
	xz	7.267	4.754	26.009	22.426	2.513	3.583
	yz	12.586	8.234	45.048	38.762	4.352	6.286
	xp	7.406	5.296	26.009	22.248	2.110	3.761
	yp	12.828	9.173	45.048	38.535	3.655	6.514
III <sup>b</sup>	Ap	25.357	4.158	128.504	80.307	29.515	48.137
	Ap	25.379	4.134	127.895	79.939	29.512	47.957
IV <sup>a</sup>	xx	20.437	7.706	146.042	113.720	28.143	32.321
	yy	32.627	0.393	99.937	65.558	32.235	34.379
	zz	22.978	4.575	139.569	108.678	27.553	30.891
	xy	10.557	7.014	39.928	41.665	3.544	1.737
	xz	7.267	4.791	26.014	27.574	2.476	1.560
	yz	12.587	8.298	45.058	47.683	4.288	2.623
	xp	7.408	5.070	26.014	27.396	2.339	1.382
	yp	12.832	8.781	45.058	47.451	4.051	2.393
IV <sup>b</sup>	Ap	25.347	3.963	128.516	-95.985	29.310	32.530
	Ap	25.369	3.918	127.906	95.455	29.287	32.451
Otros						29.5-32.1 <sup>c</sup>	
autores	Ap <sup>d</sup>	26.37	3.79	127.91	68.39	30.16	59.52
Exp.				127.64 <sup>e</sup>			
				127.2 <sup>f</sup>			

<sup>a</sup> Ref.[53];    <sup>b</sup> Ref.[56];    <sup>c</sup> Ref.[14];

<sup>d</sup> Ref.[58];    <sup>e</sup> Ref.[55];

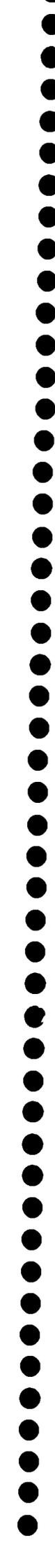
Tabla 3.12: Apantallamiento magnético para el hidrógeno  $^1\text{H}$ (ppm) en la molécula de  $\text{PH}_3$  para las bases I a IV, evaluado utilizando las geometrías  $\Lambda^a$  y  $\text{B}^b$ .

	Componente <sup>a</sup>	$\sigma^d$ (C.M.)	$\sigma^p$ (C.M.)	$\sigma$ (C.M.)
I <sup>a</sup>	Av.	982.701	-471.563	511.138
I <sup>b</sup>	Av	981.840	-477.054	504.786
II <sup>a</sup>	Av.	982.754	-491.889	490.865
II <sup>b</sup>	Av	981.896	-495.744	486.152
III <sup>a</sup>	Av.	982.769	-498.762	484.007
III <sup>b</sup>	Av	981.903	-503.644	478.259
IV <sup>a</sup>	Av.	982.742	-516.702	466.040
IV <sup>b</sup>	Av	981.887	-524.011	457.876

Tabla 3.13: Apantallamiento magnético para el fósforo  $^{31}\text{P}$  (ppm) en la molécula de  $\text{PH}_4^+$  para las bases I a IV, evaluada utilizando las geometrías  $\Lambda^a$  y  $B^b$ .

	Componente	$\sigma^d$ (C.M.)	$\sigma^p$ (C.M.)	$\sigma^d$ (II <sub>1</sub> )	$\sigma^p$ (II <sub>1</sub> )	$\sigma$ (C.M.)	$\sigma$ (II <sub>1</sub> )
I <sup>a</sup>	Av	21.925	2.435	128.053	-41.211	24.361	86.843
	xy	11.044	-6.266	-42.020	15.557	4.778	-26.463
I <sup>b</sup>	Av	20.775	2.769	124.936	-40.482	23.544	84.508
II <sup>a</sup>	Av	20.120	6.125	128.121	-49.416	26.245	78.705
	xy	11.961	-8.457	-42.040	19.313	3.503	-22.726
II <sup>b</sup>	Av	18.990	6.407	124.996	-48.128	25.397	76.868
III <sup>a</sup>	Av	20.255	5.293	128.139	-83.694	25.548	44.446
	xy	11.892	-8.189	-42.050	36.305	3.703	-5.746
III <sup>b</sup>	Av	19.150	5.501	125.009	-81.894	24.651	43.115
IV <sup>a</sup>	Av	20.241	5.352	128.167	-99.366	25.593	28.800
	xy	11.897	-8.233	-42.066	44.125	3.664	2.060
IV <sup>b</sup>	Av	19.137	5.559	125.034	-97.158	24.695	27.875

Tabla 3.14: Apantallamiento magnético para el hidrógeno  $^1\text{H}$  (ppm) en la molécula de  $\text{PH}_4^+$  para las bases I a IV, evaluada utilizando las geometrías  $\Lambda^a$  y  $B^b$ .



## Capítulo 4

# Transformaciones de medida en el Potencial Vector

## 4.1 Introducción

Es bien conocido que cualquier teoría física que describa la interacción de la radiación electromagnética con la materia debe ser invariante de medida. Si la invariancia es violada las cantidades físicas calculadas a partir de la teoría dependerían de la elección previa de la medida (gauge) y ellas no tendrían, claramente, significado.

La presencia de un campo magnético externo  $\mathbf{B}$  se describe en el Hamiltoniano de un sistema molecular por medio del potencial vector  $\mathbf{A}$ . Debido a que la suma del gradiente de una función escalar real  $\lambda$  al potencial vector  $\mathbf{A}$  produce el mismo campo  $\mathbf{B}$ , todo cálculo de propiedades físicas debe ser independiente de la elección de  $\lambda$ , demostrando que la teoría es exacta. Sin embargo, las dificultades aparecen cuando se utilizan métodos aproximados, donde los resultados respecto de la invariancia de medida no son necesariamente los esperados.

Hace algunos años se encontró que el procedimiento de Hartree-Fock acoplado (CHF), el cual es independiente del origen en el límite de un conjunto de bases completas [60], posee un cierto grado de dependencia con el origen aún para bases extensas [61, 62, 47]. Por esta razón, si no se verifican las condiciones de invariancia, no se justifica la comparación de valores experimentales y computados y un acuerdo entre los mismos puede ser completamente accidental.

Lamentablemente los cálculos sólo pueden realizarse mediante métodos aproximados, y la evaluación de los mismos se realiza a través del cumplimiento de las restricciones que impone la invariancia de medida. Un ejemplo de ello es la construcción del conjunto de base de funciones Gaussianas utilizadas, es decir tamaño óptimo, flexibilidad, grado de completitud y habilidad para describir la

perturbación magnética, lo cual puede fácilmente juzgarse analizando las reglas de suma obtenidas a partir de las restricciones mencionadas, así como también la confiabilidad de los resultados obtenidos.

En la práctica, las transformaciones de medida son, o simples cambios de origen en el potencial vector, o una elección particular de la función de medida  $\lambda$ .

Una de las propiedades que suscita mayor interés es la susceptibilidad magnética, para la cual los estudios más frecuentes de transformación de medida involucran traslaciones en el origen del potencial vector [63].

Esto originó la búsqueda de la mejor elección para ese origen. Chan y Das [64] sugirieron como mejor elección el centro de carga electrónica porque minimiza el término paramagnético<sup>1</sup>, el cual generalmente es más sensible al conjunto de funciones de bases que la contribución diamagnética. Otros criterios para elegir el origen están basados en la maximización de la susceptibilidad total [65], mientras otros [66, 67] proponen una medida en la cual minimizan la variación del Hamiltoniano magnético. Sin embargo, ninguno de estos métodos asegura que no hay error de medida en el cálculo de la susceptibilidad.

Asimismo, la invariancia traslacional puede lograrse usando orbitales atómicos invariantes de medida [68, 69, 70] pero luego la teoría no conduce necesariamente al requerimiento de la conservación de la corriente [71].

A continuación se dará una breve reseña de la teoría utilizada en los cálculos de susceptibilidades ( $\chi$ ) y apantallamientos ( $\sigma$ ) para distintas funciones escalares  $\lambda$  (medidas) y/o diferentes orígenes.

Luego se desarrollará, empleando la propuesta de Geertsen [19], la parte diamagnética de  $\chi$  en términos del propagador de polarización y se mostrará la in-

---

<sup>1</sup>lo ideal sería encontrar un origen en donde sólo  $\chi=\chi_d$ ,  $\chi_p=0$ , pero ello no es posible.

dependencia con el origen del método. Los cálculos de susceptibilidades para distintas moléculas se presentan al final de este capítulo. Para llevarlos a cabo, se diagramaron y desarrollaron códigos computacionales que se adicionaron al programa SYSMO, sección RPA. Toda ampliación a un programa como el SYSMO, presupone un claro manejo y extenso conocimiento del mismo. El largo tiempo de construcción, implementación y corroboración de las subrutinas mencionadas se vió compensado con los muy buenos resultados obtenidos.

Finalmente se ejemplificará en la transformación de medida realizada por Landau, previamente estudiada por los Dres. M.B. Ferraro y T. Herr [20, 21], la aplicabilidad de un conjunto de nuevas reglas de suma *generales* para las propiedades magnéticas que sirvan para verificar la calidad de las bases consideradas, incluyendo todas las condiciones de invariancia. Las aplicaciones se realizan sobre un conjunto de moléculas pequeñas.

Aquí también hubo que diagramar nuevas subrutinas, en adición a las ya existentes para la medida de Landau, principalmente las relacionadas con el operador virial (Cap. 2, sección 2.3.2).

## 4.2 Condiciones Generales de Invariancia: Reglas de suma en una transformación de medida escalar y arbitraria

El Hamiltoniano electrónico para un sistema molecular, en un campo electromagnético descrito por el potencial vector  $\mathbf{A}$  y un potencial escalar  $\phi$  es:

$$H = H(\mathbf{A}, \phi) = H_0 + \Delta H$$

$$H^{(0)} = H(0, 0) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{e}{2m_e c} (\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i) + \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}_i^2 \right] + e\phi \quad (4.1)$$

siendo  $n$  el número de electrones de masa  $m_e$ , carga  $-e$ , coordenadas  $\mathbf{r}_i$ , momento lineal  $\mathbf{p}_i$ , momento angular  $\mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$  y  $N$  el número de núcleos con características  $Z_I e, M_I, \mathbf{R}_I, etc.$

$H_0$  es el Hamiltoniano en ausencia del campo externo y  $\Delta H$  es la perturbación producida por el campo electromagnético externo.

Para un campo magnético  $\mathbf{B}$  *uniforme* el potencial vector  $\mathbf{A}$ , en la medida de Culomb, referido a un punto del espacio  $\mathbf{r}'$ , es :

$$\mathbf{A}^c = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \nabla \cdot \mathbf{A}^c = 0 \quad (4.2)$$

Considerando además la contribución de cada núcleo  $I$  con momento magnético intrínseco  $\mathbf{m}_I$

$$\mathbf{A}^{m_I}(\mathbf{r}) = -\mathbf{m}_I \times \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}$$

el potencial vector *total* se expresa

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}^c(\mathbf{r}) + \mathbf{A}^{m_I}(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

y por lo tanto al Hamiltoniano de interacción en presencia de un dipolo magnético nuclear permanente, se le agregarán términos, del tipo

$$\frac{e}{m_e c} \sum_{i=1}^n \mathbf{A}^{m_I} \cdot \mathbf{p}_i + \frac{e^2}{m_e c} \sum_{i=1}^n \mathbf{A}^c \cdot \mathbf{A}^{m_I} \quad (4.4)$$

La energía de interacción a segundo orden se escribe

$$W^{BB} = \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta = W_d^{BB} + W_p^{BB} \quad (4.5)$$

$$W^{m_I B} = m_{I\alpha} \sigma_{\alpha\beta}^I B_\beta = W_d^{m_I B} + W_p^{m_I B} \quad (4.6)$$

siendo

$$W_d^{BB} + W_d^{m_1B} = \frac{c^2}{2m_e c^2} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{A}_i \right| a \right\rangle \quad (4.7)$$

y

$$W_p^{BB} + W_p^{m_1B} = \frac{c^2}{2m_e^2 c^2 h} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\Lambda_{\alpha p \alpha})_i \right| j \right\rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (\Lambda_{\beta p \beta})_i \right| a \right\rangle \right) \quad (4.8)$$

El segundo orden en la energía debe ser invariante ante esta transformación de medida, donde el potencial vector  $\mathbf{A}^C$  cambia a

$$\mathbf{A}^C \rightarrow \mathbf{A}^{C'} = \mathbf{A}^C + \nabla \lambda \quad (4.9)$$

siendo  $\lambda$  una función escalar real.

Se puede separar, entonces, en contribuciones diamagnética y paramagnética los cambios producidos por esta transformación y a cada una de ellas separarlas a su vez según cuál es su origen (interacción con un campo externo o con un dipolo magnético permanente).

La diamagnética toma la forma:

$$W_d^{BB} \rightarrow W_d^{BB'} = W_d^{BB} + \Delta_d^{BB} \quad (4.10)$$

donde

$$W_d^{BB} = \frac{c^2}{2m_e c^2} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n \mathbf{A}_i^C \cdot \mathbf{A}_i^C \right| a \right\rangle \quad (4.11)$$

y

$$\Delta_d^{BB} = \frac{c^2}{2m_e c^2} \left[ 2 \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\mathbf{A}^C \cdot \nabla \lambda)_i \right| a \right\rangle + \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\nabla \lambda)_i^2 \right| a \right\rangle \right] \quad (4.12)$$

por otro lado

$$W_d^{m_1B} \rightarrow W_d^{m_1B'} = W_d^{m_1B} + \Delta_d^{m_1B} \quad (4.13)$$

$$W_d^{m_l B} = \frac{e^2}{m_e c^2} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n \mathbf{A}_i^c \cdot \mathbf{A}_i^{m_l} \right| a \right\rangle \quad (4.14)$$

$$\Delta_d^{m_l B} = \frac{e^2}{m_e c^2} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n \mathbf{A}_i^{m_l} \cdot \nabla \lambda_i \right| a \right\rangle \quad (4.15)$$

El cambio para la contribución paramagnética se expresa:

$$W_p^{BB} = W_p^{BB'} = W_p^{BB} + \Delta_p^{BB} \quad (4.16)$$

$$W_p^{BB} = \frac{e^2}{2m_e c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\mathbf{A}_i^c \cdot \mathbf{p}_i) \right| j \right\rangle \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\mathbf{A}_i^c \cdot \mathbf{p}_i) \right| j \right\rangle \right) \quad (4.17)$$

$$\Delta_p^{BB} = \frac{e^2}{2m_e c^2 \hbar} \left[ 2 \left( A_\alpha^c p_\alpha, \nabla_\beta \lambda p_\beta \right)_1 + \left( \nabla_\alpha \lambda p_\alpha, \nabla_\beta \lambda p_\beta \right)_1 \right] \quad (4.18)$$

y

$$W_p^{m_l B} = W_p^{m_l B'} = W_p^{m_l B} + \Delta_p^{m_l B} \quad (4.19)$$

$$W_p^{m_l B} = \frac{e^2}{m_e c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\mathbf{A}_i^{m_l} \cdot \mathbf{p}_i) \right| j \right\rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (\mathbf{A}_i^c \cdot \mathbf{p}_i) \right| a \right\rangle \right) \quad (4.20)$$

$$\Delta_p^{m_l B} = -\frac{e^2}{m_e c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\mathbf{A}_i^{m_l} \cdot \mathbf{p}_i) \right| j \right\rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (\nabla \lambda \cdot \mathbf{p})_i \right| a \right\rangle \right) \quad (4.21)$$

Para mantener invariante estas contribuciones ante una transformación de medida deben cumplirse la siguientes identidades:

$$\Delta_p^{BB} = \Delta_d^{BB}, \quad \Delta_p^{m_l B} = \Delta_d^{m_l B} \quad (4.22)$$

de manera que

$$\left( A_\alpha^c p_\alpha, \nabla_\beta \lambda p_\beta \right)_1 = m_e \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (A_\alpha^c \nabla_\alpha \lambda)_i \right| a \right\rangle \quad (4.23)$$

$$(\nabla_\alpha \lambda p_\alpha, \nabla_\beta \lambda p_\beta)_{-1} = m_e \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\nabla \lambda)_i^2 \right| a \right\rangle \quad (4.24)$$

$$(A_\alpha^{III} p_\alpha, \nabla_\beta \lambda p_\beta)_{-1} = m_e \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (A_\alpha^{III} \nabla_\alpha \lambda)_i \right| a \right\rangle \quad (4.25)$$

donde

$$(A_\alpha^C p_\alpha, \nabla_\beta \lambda p_\beta)_{-1} = \frac{1}{h} \sum_{j \neq a}^2 \omega_{ja}^2 \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (A_\alpha^C p_\alpha)_i \right| j \right\rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (\nabla_\beta \lambda p_\beta)_i \right| a \right\rangle \right) \quad (4.26)$$

$$(\nabla_\alpha \lambda p_\alpha, \nabla_\beta \lambda p_\beta)_{-1} = \frac{1}{h} \sum_{j \neq a}^2 \omega_{ja}^2 \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (\nabla_\alpha \lambda p_\alpha)_i \right| j \right\rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (\nabla_\beta \lambda p_\beta)_i \right| a \right\rangle \right) \quad (4.27)$$

$$(A_\alpha^{III} p_\alpha, \nabla_\beta \lambda p_\beta)_{-1} = \frac{1}{h} \sum_{j \neq a}^2 \omega_{ja}^2 \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (A_\alpha^{III} p_\alpha)_i \right| j \right\rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (\nabla_\beta \lambda p_\beta)_i \right| a \right\rangle \right) \quad (4.28)$$

En estas ecuaciones se han utilizado las relaciones no diagonales del teorema del hipervirial [10], como se vió en el Capítulo 2.

$$\left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (\nabla \lambda \cdot \mathbf{p})_i \right| a \right\rangle = im_e \omega_{ja} \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n \lambda_i \right| a \right\rangle \quad (4.29)$$

y las relaciones cuánticas [26].

$$\frac{im_e}{h} [H^{(0)}, \lambda] = \nabla \lambda \cdot \mathbf{p} \quad (4.30)$$

$$[\lambda, [\lambda, H^{(0)}]] = \frac{h^2}{m_e} (\nabla \lambda)^2 \quad (4.31)$$

## 4.3 Método de Geertsen

### 4.3.1 Transformación de medida correspondiente a una traslación de tamaño $d$

Si se expresa la variación en la energía del estado fundamental  $|a\rangle$  debido a la aplicación de un campo magnético  $\mathbf{B}$  utilizando teoría de perturbaciones a segundo orden [19], la energía de interacción cuadrática en  $\mathbf{B}$ , contribuciones

diamagnética y paramagnética, se puede reescribir en términos de operadores de segunda cuantización a partir de las ecs (4.5) a (4.8) como:

$$W_d^{BB} = \frac{e^2}{2m_e c^2} \langle a | \mathbf{A}^c \cdot \mathbf{A}^c | a \rangle \quad (4.32)$$

$$W_p^{BB} = \frac{1}{2} \left( \frac{e}{m_e c} \right)^2 \langle \langle \mathbf{A}^c \cdot \mathbf{p}; \mathbf{A}^c \cdot \mathbf{p} \rangle \rangle_{E=0} \quad (4.33)$$

expresando a  $W_p^{BB}$  en términos del propagador de polarización y usando el hecho que  $\mathbf{A}^c$  satisface la medida de Coulomb (4.2). Como se ha visto  $W^{BB}$  debe ser invariante de medida ante una transformación del potencial vector

$$\mathbf{A}^c \rightarrow \mathbf{A}^c + \nabla \Lambda \quad (4.34)$$

donde  $\Lambda = \Lambda(\mathbf{r})$  es una función escalar real. Cuando se aplica la transformación anterior, se obtiene

$$(W_p^{BB})' = \frac{1}{2} \left( \frac{e}{m_e c} \right)^2 \langle \langle \mathbf{A}^c + \nabla \Lambda \cdot \mathbf{p}; \mathbf{A}^c + \nabla \Lambda \cdot \mathbf{p} \rangle \rangle_{E=0} \quad (4.35)$$

Dado que  $\langle \langle b; a \rangle \rangle_E = \langle \langle a; b \rangle \rangle_{-E}$  se obtiene

$$(W_p^{BB})' = (W_p^{BB}) + \frac{1}{2} \left( \frac{e}{m_e c} \right)^2 \left[ 2 \langle \langle (\nabla \Lambda) \cdot \mathbf{p}; \mathbf{A}^c \cdot \mathbf{p} \rangle \rangle_{E=0} + \langle \langle (\nabla \Lambda) \cdot \mathbf{p}; (\nabla \Lambda) \cdot \mathbf{p} \rangle \rangle_{E=0} \right] \quad (4.36)$$

Como la transformación del potencial vector satisface (4.2), es decir

$(\nabla \Lambda) \cdot \mathbf{p} = \frac{m_e c}{\hbar} [H_0, \Lambda]$  [72] y el propagador de polarización cumple que

$$\langle \langle [H_0, c]; b \rangle \rangle_{E=0} = \langle a | [c, b] | a \rangle \quad (4.37)$$

en particular el valor medio de  $(W_p^{BB})'$  en el estado fundamental será

$$(W_p^{BB})' = (W_p^{BB}) + \frac{e^2}{2m_e c^2 \hbar} \langle a | 2i[\Lambda, \mathbf{A}^c \cdot \mathbf{p}] + \frac{m_e}{\hbar} [\Lambda, [\Lambda, H_0]] | a \rangle \quad (4.38)$$

y recordando las ecuaciones (4.30) y (4.31) se obtiene

$$|\Lambda, |\Lambda, H_0| \rangle = \left(\frac{\hbar^2}{m_e}\right)(\nabla\Lambda)^2 \quad (4.39)$$

$$|\Lambda, \mathbf{A}^C \cdot \mathbf{p}| = i\hbar\mathbf{A}^C \cdot (\nabla\Lambda) \quad (4.40)$$

$$(W_p^{BB})' = (W_p^{BB}) = \frac{e^2}{2m_e c^2} \langle a | 2\mathbf{A}^C \cdot \nabla\Lambda + (\nabla\Lambda)^2 | a \rangle \quad (4.41)$$

Para la parte diamagnética

$$(W_d^{BB})' = \frac{e^2}{2m_e c^2} \langle a | (\mathbf{A}^C + \nabla\Lambda) \cdot (\mathbf{A}^C + \nabla\Lambda) | a \rangle$$

$$(W_d^{BB}) = \frac{e^2}{2m_e c^2} \langle a | 2\mathbf{A}^C \cdot \nabla\Lambda + (\nabla\Lambda)^2 | a \rangle \quad (4.42)$$

y, como ya se mencionó, la invariancia de medida se expresa

$$(W_d^{BB})' + (W_p^{BB})' = W_d^{BB} + W_p^{BB} \quad (4.43)$$

Usando las ecs. (4.2), (4.5), (4.32) y (4.33) las expresiones para las  $\chi^p$  y  $\chi^d$  son [72],

$$\chi^d(r') = \frac{1}{3} \text{Tr} \chi^d(r') = -\frac{e^2}{6m_e c^2} \langle a | (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 | a \rangle \quad (4.44)$$

$$\chi^p(r') = \frac{1}{3} \text{Tr} \chi^p(r') = \frac{1}{3} \left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 \text{Tr} \langle (\mathbf{l}(r'); \mathbf{l}(r')) \rangle_{E=0} \quad (4.45)$$

con

$$\mathbf{l}' = (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \times \mathbf{p} \quad (4.46)$$

Tomando una clase especial de medida [63]

$$\Lambda = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{d})(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.47)$$

el potencial vector  $\mathbf{A}^C$  toma la forma

$$\mathbf{A}^{C''} = \mathbf{A}^{C'} + \nabla\Lambda = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \mathbf{r}'' - \mathbf{r}' + \mathbf{d} \quad (4.48)$$

En el nuevo origen  $\mathbf{r}''$

$$\chi^d(\mathbf{r}'') = \chi^d(\mathbf{r}') + \Delta\chi^d \quad (4.49)$$

$$\chi^p(\mathbf{r}'') = \chi^p(\mathbf{r}') + \Delta\chi^p \quad (4.50)$$

donde

$$\Delta\chi^d = \frac{e^2}{6m_e c^2} \left[ \frac{2}{e} \mu(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{d} + n d^2 \right] \quad (4.51)$$

siendo  $n$ , el número de electrones y  $\mu(\mathbf{r}')$ , la contribución electrónica al momento dipolar.

$$\Delta\chi^p = \frac{1}{3} \left( \frac{e}{2m_e c} \right)^2 \sum_{i,j,k=1}^3 \left( 2 \langle \langle p_i; l_j \rangle \rangle_{E=0} d_k \epsilon_{ijk} - \langle \langle p_i; p_j \rangle \rangle_{E=0} d_k d_j \delta_{jk} \right) \quad (4.52)$$

De las ecuaciones (4.51), (4.52), la invariancia de medida se cumple cuando  $\Delta\chi^d = \Delta\chi^p$ , las reglas de suma surgidas de esta restricción son

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{e}{2m_e} \left[ \langle \langle p_j; l_k \rangle \rangle_{E=0} - \langle \langle p_k; p_j \rangle \rangle_{E=0} \right] \\ n &= \left( \frac{1}{3} \right) \left[ \text{Tr} \langle \langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \rangle \rangle_{E=0} \right] \end{aligned} \quad (4.53)$$

las que deben cumplirse exactamente<sup>2</sup>.

### 4.3.2 Susceptibilidad diamagnética en términos del propagador de polarización.

Si se define el operador  $\mathbf{G}'$  con respecto al origen  $\mathbf{r}'$

$$\mathbf{G}' = G(\mathbf{r}') - (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \times \mathbf{l}' + (\mathbf{r} \times \mathbf{r}') \times \mathbf{p} \quad (4.54)$$

con  $\mathbf{l}'$  definido por (4.46), la ecuación (4.44) se escribe:

$$\begin{aligned} \chi^d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{e^2}{6m_e c^2} \langle a | (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 | a \rangle \\ &+ \frac{e^2}{6m_e c^2} \frac{i}{\hbar} \langle a | [x, G'_x] + [y, G'_y] + [z, G'_z] | a \rangle \end{aligned} \quad (4.55)$$

<sup>2</sup>En el caso de conjuntos de base finitas esto no ocurre.

Usando la ecuación de movimiento para el propagador de polarizaciones, evaluado en  $E = 0$ , y la relación de conmutación

$$[H_0, \mathbf{r}] = \frac{i\hbar}{m_e} \mathbf{p} \quad (4.56)$$

se obtiene

$$\chi^d(\mathbf{r} = \mathbf{r}') = \frac{1}{3} \left( \frac{e}{2m_e c} \right)^2 \text{Tr} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}; \mathbf{G}' \rangle_{E=0} \quad (4.57)$$

que para una transformación de medida correspondiente a un cambio de origen,  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' + \mathbf{d}$ , se expresa:

$$\chi^d(\mathbf{r} = \mathbf{r}'') = \frac{1}{3} \left( \frac{e}{2m_e c} \right)^2 \text{Tr} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}; \mathbf{G}'' \rangle_{E=0} \quad (4.58)$$

escribiendo a  $\mathbf{G}''$  en términos de  $\mathbf{r}'$ . De este modo la susceptibilidad diamagnética cambia a:

$$\chi^d(\mathbf{r}'') = \chi^d(\mathbf{r}') + \Delta\chi^d \quad (4.59)$$

y haciendo un poco de álgebra se obtiene

$$\Delta\chi^d = \frac{1}{3} \left( \frac{e}{2m_e c} \right)^2 \sum_{i,j,k=1}^3 \left( 2 \langle \langle p_i; l_j \rangle \rangle_{E=0} d_k \epsilon_{ijk} - \langle \langle p_i; p_j \rangle \rangle_{E=0} d_k d_j \delta_{jk} \right) \quad (4.60)$$

que es *exactamente*  $\Delta\chi^p$  en (4.52). Luego

$$\chi^d(\mathbf{r}'') + \chi^p(\mathbf{r}'') = \chi^d(\mathbf{r}') + \chi^p(\mathbf{r}') \quad (4.61)$$

es *cierta*, independiente del conjunto de funciones de base elegido.

Es conveniente incluir un término extra en  $\mathbf{G}'$ , puesto que debe ser un operador hermítico, para poder utilizar el método sugerido por Geertsen [73].<sup>3</sup>

$$\mathbf{G}' = \mathbf{G}' + i\hbar \mathbf{r} \quad (4.62)$$

<sup>3</sup>Este término extra no contribuye a la susceptibilidad magnética debido a que conmuta con  $H_0$ .

Para el cálculo de la susceptibilidad diamagnética, utilizando la estrategia computacional que se acaba de comentar, se han utilizado diferentes aproximaciones:

MECI: Interacción de configuraciones mono-exitadas [74].

RPA: Aproximación de Random Phase [74].

SOPPA: 2do. orden en la aproximación del Propagador de Polarización [75].

CCPPA: Cluster Acoplado, aproximación del Propagador de Polarización [76].

### 4.3.3 Cálculo ab-initio de Susceptibilidades empleando el método independiente de medida de Geertsen

Geertsen, como se vió, ha empleado el formalismo de la velocidad para describir la contribución diamagnética de la susceptibilidad, en la aproximación del propagador de polarización.

Como parte de esta tesis se ha extendido el método a otros formalismos [77], aquellos definidos por los operadores fuerza y posición, los cuales son obtenidos por transformaciones unitarias aplicadas al Hamiltoniano [78].

Se mostrará que para lograr la invariancia de medida requerida para la  $\chi^d$ , cuando se emplean estos formalismos, es necesario satisfacer una serie de condiciones de invariancia de medida traslacional [5] derivadas de las relaciones generales de mecánica cuántica, que conducirían a autofunciones exactas.

#### Diferentes Formalismos para describir $\chi^d$ en la medida de Geertsen

El operador de Geertsen se expresa

$$G' = G(\mathbf{r}') - (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \times \mathbf{l}' + (\mathbf{r} \times \mathbf{r}') \times \mathbf{p} - i\hbar\mathbf{r}. \quad (4.63)$$

siendo  $\mathbf{r}'$  el origen del potencial vector,  $L'$  el operador impulso angular dado por (4.46), así la susceptibilidad diamagnética dada en (4.56, 4.57) es

$$\chi^d(\mathbf{r} = \mathbf{r}') = \frac{e^2}{6m_e c^2} \langle a | (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 | a \rangle = \frac{1}{3} \left( \frac{e}{2m_e c} \right)^2 \text{Tr} \langle \langle \mathbf{P}; \mathbf{G}' \rangle \rangle_{\mathbf{E}_0} \quad (4.64)$$

con

$$\langle \langle \mathbf{P}; \mathbf{G}' \rangle \rangle_{\mathbf{E}_0} = \sum_{n \neq a} \frac{2}{(\mathbf{E}_a - \mathbf{E}_n)} ((\langle a | \mathbf{P} | n \rangle) \langle n | \mathbf{G}' | a \rangle) \quad (4.65)$$

La  $\chi^d$  queda expresada como suma sobre todos los estados [73], y se la puede reescribir de la siguiente manera,

$$\chi_{aa}^{d(P, G')} = \frac{e^2}{6c^2 m_e^2 h} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Re} (\langle a | P_\alpha | j \rangle \langle j | G'_\alpha | a \rangle) \\ \frac{e^2}{6m_e^2 c^2} (P_\alpha, G'_\alpha) \quad (4.66)$$

Realizando transformaciones infinitesimales canónicas en el Hamiltoniano [6], los tensores moleculares pueden definirse en diferentes formalismos. Esto se logra introduciendo relaciones hiperviriales fuera de la diagonal (Cap. 2, ecs. (2.36)-(2.38)).

$$\langle a | \mathbf{R} | j \rangle = \frac{i}{m\omega_{ja}} \langle a | \mathbf{P} | j \rangle = \frac{1}{m\omega_{ja}^2} \langle a | L_n^N | j \rangle \\ \frac{e}{m\omega_{ja}^2} \sum_{l=1}^N Z_l \langle a | \mathbf{E}_l^N | j \rangle \quad (4.67)$$

$$\langle a | \langle [\mathbf{L}, \cdot] | j \rangle = \frac{i}{m\omega_{ja}} \langle a | \mathbf{K}_n^N | j \rangle \quad (4.68)$$

siendo  $|a\rangle$  y  $|j\rangle$  los estados exactos del Hamiltoniano

$$\mathbf{F}_n^N = \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e^2 Z_l (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|^3} \\ \mathbf{K}_n^N = \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e^2 Z_l (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l) \times \mathbf{R}_l}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|^3} \quad (4.69)$$

$F_n^N$  y  $K_n^N$ , como ya se definió en la sección 2.3.1, son la fuerza y los torques ejercidos por los núcleos sobre los electrones en ausencia de perturbación magnética, respectivamente. Si se cumple el teorema del hipervirial para los autoestados  $|j\rangle$ , las relaciones (4.67) y (4.68) son exactas, correspondiendo cada miembro a un formalismo diferente que conducirá a resultados idénticos.

Empleando las relaciones hiperviriales mencionadas la susceptibilidad diamagnética escrita en los formalismos posición,  $\mathbf{R}$ , y fuerza,  $\mathbf{F}$ , se expresa

$$\chi_{\alpha\alpha}^{d(\mathbf{R}, G')} = \frac{e^2}{6c^2 m_e \hbar} \sum_{j \neq a} \text{Im} (\langle a | R_\alpha | j \rangle \langle j | G'_\alpha | a \rangle) \frac{e^2}{6m_e^2 c^2} (R_\alpha, G'_\alpha)_0 \quad (4.70)$$

$$\chi_{\alpha\alpha}^{d(\mathbf{F}, G')} = \frac{e^2}{6c^2 m_e^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^2} \text{Im} (\langle a | F_{n\alpha}^N | j \rangle \langle j | G'_\alpha | a \rangle) \frac{e^2}{6m_e^2 c^2} (F_{n\alpha}^N, G'_\alpha)_2 \quad (4.71)$$

Por su parte las correspondientes contribuciones paramagnética a utilizar son

$$\chi_{\alpha\alpha}^{p(L)}(\mathbf{r}') = \left(\frac{c}{2m_e c}\right)^2 \frac{1}{3} (L_\alpha, L_\alpha)_{-1} \quad (4.72)$$

$$\chi_{\alpha\alpha}^{p(K)}(\mathbf{r}') = \left(\frac{c}{2m_e c}\right)^2 \frac{1}{3} (K_{n\alpha}^N, L_\alpha)_2 \quad (4.73)$$

que corresponden a los formalismos del operador impulso angular y torque, respectivamente [5] y se ha definido

$$(L_\alpha, L_\alpha)_{-1} = \sum_{j \neq a} \frac{2}{\hbar \omega_{ja}} \text{Re} \langle a | L_\alpha | j \rangle \langle j | L_\alpha | a \rangle \quad (4.74)$$

$$(K_{n\alpha}^N, L_\alpha)_2 = \sum_{j \neq a} \frac{2}{\hbar \omega_{ja}^2} \text{Im} \langle a | K_{n\alpha}^N | j \rangle \langle j | L_\alpha | a \rangle \quad (4.75)$$

Así, las susceptibilidades escritas en los tres formalismos, que se ejemplifican en el presente trabajo, son

$$\frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{(P,L)}(\mathbf{r}') = \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{d(P,G')}(\mathbf{r}') + \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{p(L)}(\mathbf{r}') \quad (4.76)$$

$$\frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{(R,L)}(\mathbf{r}') = \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{d(R,G')}(\mathbf{r}') + \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{p(L)}(\mathbf{r}') \quad (4.77)$$

$$\frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{(F,K)}(\mathbf{r}') = \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{d(F,G')}(\mathbf{r}') + \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{p(K)}(\mathbf{r}') \quad (4.78)$$

### Dependencia de la Susceptibilidad Magnética con el origen de coordenadas

Como ya se ha dicho, una traslación del origen de coordenadas puede, también, interpretarse como una transformación de medida del potencial vector, para la que debe cumplirse (4.61). Para  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' + \mathbf{d}$ , usando (4.77) se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{p(L)}(\mathbf{r}'') &= \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{p(L)}(\mathbf{r}') + \frac{1}{3}\left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 [2d_\delta \epsilon_{\alpha\gamma\delta} (P_\gamma, L_\alpha)_1 \\ &\quad + d_\beta^2 (P_\alpha, P_\alpha)_1 - d_\alpha d_\beta (P_\alpha, P_\beta)_1] \end{aligned} \quad (4.79)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{d(R,G'')}(\mathbf{r}'') &= \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{d(R,G')}(\mathbf{r}') - \frac{1}{3}\left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 \{2\epsilon_{\alpha\beta\gamma} d_\beta (R_\gamma, L_\alpha)_0 \\ &\quad + d_\beta^2 (R_\alpha, P_\alpha)_0 - d_\alpha d_\beta (R_\alpha, P_\beta)_0\} \end{aligned} \quad (4.80)$$

por otro lado en el formalismo de la ecuación (4.78) para la misma transformación se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{p(K)}(\mathbf{r}'') &= \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{p(K)}(\mathbf{r}') + \frac{1}{3}\left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 \{2d_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} [(P_{n_\gamma}^N, L_\alpha)_{-2} + (K_{n_\gamma}^N, P_\gamma)_{-2}] \\ &\quad + d_\gamma^2 (P_{n_\beta}^N, P_\beta)_{-2} + d_\beta d_\gamma (P_{n_\gamma}^N, P_\beta)_{-2}\} \end{aligned} \quad (4.81)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{d(F,G'')}(\mathbf{r}'') &= \frac{1}{3}\chi_{\alpha\alpha}^{d(F,G')}(\mathbf{r}') - \frac{1}{3}\left(\frac{e}{2m_e c}\right)^2 \{2d_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} (P_{n_\gamma}^N, L_\gamma)_{-2} \\ &\quad + d_\beta^2 (P_{n_\alpha}^N, P_\alpha)_{-2} + d_\alpha d_\beta (P_{n_\alpha}^N, P_\beta)_{-2}\} \end{aligned} \quad (4.82)$$

Por lo tanto, para asegurar la invariancia de medida (4.61) debe verificarse

$$\begin{aligned}
 (R_\gamma, L_\alpha)_0 &= (P_\gamma, L_\alpha)_{-1} \\
 (F_{n_\gamma}^N, L_\alpha)_{-2} &= (K_{n_\alpha}^N, P_\gamma)_{-2} = m_e \langle R_\beta \rangle (1 - \delta_{\alpha\gamma}) \\
 (R_\gamma, P_\gamma)_0 &= (P_\gamma, P_\gamma)_{-1} = m_e n
 \end{aligned} \tag{4.83}$$

donde  $n$  es el número de electrones y

$$\begin{aligned}
 (F_{n_\gamma}^N, L_\alpha)_{-2} &= \sum_{j \neq a} \frac{2}{\hbar \omega_{ja}^2} \text{Im}(\langle a | F_{n_\gamma}^N | j \rangle \langle j | L_\alpha | a \rangle) \\
 (P_\gamma, P_\gamma)_{-1} &= \sum_{j \neq a} \frac{2}{\hbar \omega_{ja}} \text{Re}(\langle a | P_\gamma | j \rangle \langle j | P_\gamma | a \rangle) \\
 (R_\gamma, P_\gamma)_0 &= \sum_{j \neq a} \frac{2}{\hbar} \text{Im}(\langle a | R_\gamma | j \rangle \langle j | P_\gamma | a \rangle)
 \end{aligned} \tag{4.84}$$

Las ecuaciones (4.84) son obtenidas directamente de las definiciones (4.74) y (4.75) y de las ecs. (4.84), usando simplemente las relaciones hyperviriales fuera de la diagonal [6], las que se cumplen exactamente en el límite Hartree-Fock.

#### 4.3.4 Resultados

Se efectuaron cálculos de la susceptibilidad magnética para HF, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y SF<sub>6</sub> en los formalismos descriptos en la sección anterior, para cuatro conjuntos de bases Gaussianas de calidad creciente. Todos los resultados fueron obtenidos tomando como origen el *c.m.* para cada molécula. El estudio realizado en la molécula de SF<sub>6</sub> se expone al final de este capítulo, conjuntamente con la aplicación de condiciones generales de invariancia al formalismo de Landau.

En la Tabla 4.1 se describen detalladamente las bases utilizadas, sus contracciones y las energías obtenidas a través del cálculo autoconsistente (SCF), para

cada una de las moléculas mencionadas anteriormente. En la Ref. [20] se puede encontrar información suplementaria sobre el conjunto de bases usadas. Los tensores magnéticos de segundo orden han sido calculados empleando el programa SYSMO [47, 46, 79] y la contribución diamagnética de  $\chi$  se implementó en una nueva sección RPA del mismo, como parte de esta tesis. De las Tablas 4.2 a 4.5 se muestran todas las condiciones de invariancia dadas por las ecuaciones (4.84), para cada compuesto. En ellas se observa que el operador posición es el que está más pobremente representado en el formalismo  $(\mathbf{F}_\alpha, \mathbf{L}_\beta)$  (4.84). La razón de ello es que los formalismos de los operadores  $\mathbf{F}$  y  $\mathbf{K}$  son más difíciles de representar debido a las dificultades para simular  $r^{-3}$  usando funciones CGTO cuya parte algebraica tiene sólo potencias positivas de  $r$  [5].

En las Tablas 4.6, 4.8, 4.10 y 4.12 aparecen los resultados teóricos de  $\chi^p$  en los dos formalismos previamente expuestos, (4.76) y (4.78), y la  $\chi^d$  calculada usando la aproximación RPA y expresada según los formalismos dados por las ecuaciones (4.66), (4.70), (4.71). En estas tablas también se informan los valores de  $\chi^d$  calculados como valor de expectación del estado fundamental para la medida de Coulomb. Del estudio de estas tablas surge que en esta medida la contribución diamagnética depende de la calidad de la base como ocurre con el término paramagnético, hecho ya mencionado en la sección precedente.

Las contribuciones totales para los distintos formalismos son comparados con los resultados tradicionales (medida de Coulomb) y con las mediciones experimentales, ver Tablas 4.7, 4.9, 4.11 y 4.13. Nótese que los resultados experimentales están bien descriptos para las bases III y IV. Comparando estos últimos con los resultados obtenidos a través de los distintos formalismos, los mejores resultados los reproducen los operadores velocidad (Geertsen) y fuerza (últimas dos columnas

Bases	Esquema de Contracción		Número de GTO	Número de CGTOS	SCF energía (a.u.)
	GTO	CGTO			
HF	I	(11s7p2d/7s1p)  5s3p2d/3s1p	54	32	100.0623165
	II	(13s8p4d/8s3p)  8s6p4d/6s3p	78	68	100.0687779
	III	(15s8p4d/10s3p) no contraída	82	82	--100.0688015
	IV	(15s8p3d1f/10s2p1d) no contraída	98	98	--100.0689133
H <sub>2</sub> O	I	(11s7p2d/5s1p)  6s5p2d/3s1p	60	45	--76.05228323
	II	(13s8p3d/8s2p)  8s6p3d/6s2p	83	68	--76.06454166
	III	(15s8p4d/10s3p) no contraída	101	101	--76.06528339
	IV	(15s8p4d1f/10s3p1d) no contraída	123	123	76.06579799
CH <sub>4</sub>	I	(11s7p2d/7s1p)  5s3p2d/3s1p	76	57	40.21361519
	II	(13s8p4d/8s3p)  8s6p4d/6s3p	129	110	-40.21575791
	III	(15s8p4d/10s3p) no contraída	139	139	-40.21580953
	VI	(15s8p4d1f/10s3p1d) no contraída	173	173	-40.21588685
NH <sub>3</sub>	I	(11s7p2d/5s1p)  6s5p1d/3s1p	68	45	56.2166937
	II	(13s8p4d/8s3p)  8s6p4d/6s3p	112	95	--56.2233781
	III	(15s8p4d/10s3p) no contraída	120	120	-56.2233509
	IV	(15s8p4d1f/10s3p1d) no contraída	148	148	--56.2235336

Tabla 4.1: Especificación de bases y energías SCF (a.u.).

Bases	$(F_x, L_y)_{-2}$	$(K_y, P_x)_{-2}$	$\langle R(\text{CM})_z \rangle$	$(R_x, L_y)_0$	$(P_x, L_y)_0$	$(\frac{1}{3})(R_\gamma, P_\gamma)_0$	$(\frac{1}{3})(P_\gamma, P_\gamma)_{-1}$
I	0.192	0.182	0.072	0.160	0.020	8.964	7.666
II	0.027	0.121	0.104	0.103	-0.102	9.843	9.781
III	0.044	0.068	0.069	0.063	0.089	9.752	9.309
IV	0.057	0.088	0.083	0.080	0.088	9.890	9.649

| Coordenadas en bohr: H<sub>1</sub> (0, 0, 1.64550), F (0, 0, 0.08730)

| por simetría

$$(F_x, L_y)_{-2} \quad (F_y, L_x)_{-2}$$

$$(K_x, P_y)_{-2} \quad (K_y, P_x)_{-2}$$

$$(R_x, L_y)_{11} \quad (R_y, L_x)_{11}$$

$$(P_x, L_y)_{-2} \quad (P_y, L_x)_{11}$$

Tabla 4.2: Reglas de suma† para la conservación de la carga y de la corriente e invariancia de medida de las propiedades magnéticas en la molécula de HF.

Bases	$(\frac{1}{3})(R_\gamma, P_\gamma)_0$	$(\frac{1}{3})(P_\gamma, P_\gamma)_{-1}$	$(F_x, L_y)_{-2}$	$(F_y, L_x)_{-2}$	$(K_x, P_y)_{-2}$	$(K_y, P_x)_{-2}$	$\langle R(\text{CM})_z \rangle$
I	9.024	9.043	0.046	0.037	0.175	0.145	0.210
II	9.872	9.813	0.125	0.137	0.203	0.196	0.193
III	9.985	9.968	0.166	0.165	0.190	0.190	0.197
IV	9.985	9.968	0.166	0.165	0.190	0.190	0.197

| Coordenadas en bohr: H<sub>1</sub> (0, 1.43153, 0.985266), O<sub>1</sub> (0, 0, 0.124114)

| por simetría

$$(F_x, L_x)_{-2} \quad (F_y, L_x)_{-2} \quad 0$$

$$(K_x, P_x)_{-2} \quad (K_y, P_x)_{-2} \quad 0$$

Tabla 4.3: Reglas de suma† para la conservación de la carga y de la corriente e invariancia de medida de las propiedades magnéticas en la molécula de H<sub>2</sub>O.

Bases	$(\frac{1}{3})(R_\gamma, P_\gamma)_0$	$(\frac{1}{3})(P_\gamma, P_\gamma)_{-1}$
I	9.172	8.294
II	9.931	9.928
III	9.982	9.954
IV	9.989	9.973

| Coordenadas en bohr:  $\text{H}_1$  (0, 1.6833963, 1.1903409),  $\text{C}_1$  (0, 0, 0)  
|por simetría  $(P_x, L_y)_{-2}$   $(P_y, L_x)_{-2}$  0  
 $(P_x, L_x)_{-2}$   $(P_x, L_x)_{-2}$  0  
 $(K_y, P_x)_{-2}$   $(K_x, P_y)_{-2}$  0  
 $(K_x, P_x)_{-2}$   $(K_x, P_x)_{-2}$  0

Tabla 4.4: Reglas de suma† para la conservación de la carga y de la corriente e invariancia de medida de las propiedades magnéticas en la molécula de  $\text{CH}_4$ .

Bases	$(\frac{1}{3})(R_\gamma, P_\gamma)_0$	$(\frac{1}{3})(P_\gamma, P_\gamma)_{-1}$	$(P_x, L_y)_{-2}$	$(P_x, K_y)_{-2}$	$(R_x, L_y)_0$	$(P_x, L_y)_{-1}$	$\langle R(\text{CM})_z \rangle$
I	9.398	9.230	0.153	-0.261	0.294	0.255	0.236
II	9.926	9.907	0.153	-0.233	0.251	0.244	0.246
III	9.963	9.927	0.206	-0.247	0.245	0.241	0.246
IV	9.969	9.941	0.208	-0.248	0.243	0.239	0.245

| Coordenadas en bohr:  $\text{N}_1$  (0, 0, 0.127799),  $\text{H}_1$  (1.770998, 0, 0.591964),  
 $\text{H}_2$  (-0.885499, 1.533729, 0.591964)  
|por simetría  
 $(P_x, L_y)_{-2}$   $(P_y, L_x)_{-2}$  0  
 $(P_x, L_y)_{-2}$   $(P_y, L_x)_{-2}$  0  
 $(P_x, L_x)_{-2}$   $(P_x, L_x)_{-2}$  0  
 $(K_y, P_x)_{-2}$   $(K_x, P_y)_{-2}$   
 $(R_x, L_y)_{-2}$   $(R_y, L_x)_{-2}$   
 $(P_x, L_y)_{-1}$   $(P_y, L_x)_{-1}$

Tabla 4.5: Reglas de suma† para la conservación de la carga y de la corriente e invariancia de medida de las propiedades magnéticas en la molécula de  $\text{NH}_3$ .

Bases	$\chi_{Av.}^{p(L,L)}$	$\chi_{Av.}^{p(K,L)}$	$\chi_{Av.}^{dC}$	$\chi_{Av.}^{d(R,G)}$	$\chi_{Av.}^{d(P,G)}$	$\chi_{Av.}^{d(F,G)}$
I	4.783	3.989	-121.409	-77.643	-61.354	-55.921
II	5.234	5.222	-121.781	121.661	-121.032	-121.538
III	5.334	5.276	121.594	110.898	100.249	99.081
IV	5.396	5.317	-121.634	-117.783	-110.638	-109.090

<sup>a</sup> El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

Tabla 4.6: Contribuciones diamagnética y paramagnética a la susceptibilidad magnética, para el HF, utilizando los formalismos descritos en la sección previa.

Bases	$\chi_{Av.}^C$	$\chi_{Av.}^{(R,L)}$	$\chi_{Av.}^{(P,L)}$	$\chi_{Av.}^{(F,L)}$
I	116.626	72.860	56.571	51.932
II	116.547	116.427	115.798	116.316
III	116.260	105.564	94.915	93.805
IV	116.240	112.387	105.242	103.773
Exp. <sup>b</sup>	115.4 ± 1			

<sup>a</sup> El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

<sup>b</sup> Ref.[83]

Tabla 4.7: Contribuciones totales a la susceptibilidad magnética, para el HF, utilizando los diferentes formalismos.

Bases	$\chi_{Av.}^{p(L,L)}$	$\chi_{Av.}^{p(K,L)}$	$\chi_{Av.}^{dC}$	$\chi_{Av.}^{d(R,G)}$	$\chi_{Av.}^{d(P,G)}$	$\chi_{Av.}^{d(F,G)}$
I	14.345	14.026	171.630	-166.446	-164.693	193.085
II	16.006	15.803	-171.953	-170.768	-168.783	173.876
III	16.085	15.919	172.234	-173.054	-171.484	171.183
IV	16.085	15.919	-172.234	-173.054	-171.483	171.183

<sup>a</sup> El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

Tabla 4.8: Contribuciones diamagnética y paramagnética a la susceptibilidad magnética, para el H<sub>2</sub>O, utilizando los formalismos descritos en la sección previa.

Bases	$\chi_{Av.}^C$	$\chi_{Av.}^{(R,L)}$	$\chi_{Av.}^{(P,L)}$	$\chi_{Av.}^{(F,L)}$
I	157.285	-152.101	-150.348	-179.059
II	155.947	-154.762	-152.777	-158.073
III	-156.149	-156.969	-155.399	-155.264
IV	156.149	156.969	-155.398	-155.264
Exp. <sup>b</sup>	147.120			

<sup>a</sup> El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

<sup>b</sup> Ref.[84]

Tabla 4.9: Contribuciones totales a la susceptibilidad magnética, para el H<sub>2</sub>O, utilizando los diferentes formalismos.

Bases	$\chi_{Av.}^{p(L,L)}$	$\chi_{Av.}^{p(R,L)}$	$\chi_{Av.}^{dC}$	$\chi_{Av.}^{d(R,G)}$	$\chi_{Av.}^{d(P,G)}$	$\chi_{Av.}^{d(F,G)}$
I	81.470	76.856	317.909	258.176	221.606	224.072
II	104.601	104.392	317.582	316.849	315.309	314.138
III	104.599	104.396	-317.575	316.832	315.287	-314.859
IV	104.972	104.876	-317.561	-317.479	316.859	316.119

<sup>a</sup> El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

Tabla 4.10: Contribuciones diamagnética y paramagnética a la susceptibilidad magnética, para el CH<sub>4</sub>, utilizando los formalismos descritos en la sección previa.

Bases	$\chi_{Av.}^C$	$\chi_{Av.}^{(R,L)}$	$\chi_{Av.}^{(P,L)}$	$\chi_{Av.}^{(F,L)}$
I	236.439	-176.706	140.136	147.216
II	212.981	212.248	210.708	209.746
III	212.976	212.233	210.688	214.463
IV	212.589	212.507	211.887	211.243
Exp. <sup>b</sup>	195.19			
Exp. <sup>c</sup>	210			

<sup>a</sup> El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

<sup>b</sup> Ref.[83]

<sup>c</sup> Ref.[52]

Tabla 4.11: Contribuciones totales a la susceptibilidad magnética, para el CH<sub>4</sub>, utilizando los diferentes formalismos.

Bases	$\chi_{Av.}^{p(L,L)}$	$\chi_{Av.}^{p(K,L)}$	$\chi_{Av.}^{dC}$	$\chi_{Av.}^{d(R,G)}$	$\chi_{Av.}^{d(P,G)}$	$\chi_{Av.}^{d(F,G)}$
I	38.134	37.894	235.372	-228.627	220.460	215.160
II	41.392	41.266	235.829	-234.673	234.617	231.991
III	41.507	40.993	235.975	239.980	237.526	234.340
IV	41.590	41.187	235.955	-262.263	234.555	234.555

Tabla 4.12: Contribuciones diamagnética y paramagnética a la susceptibilidad magnética, para el  $\text{NH}_3$ , utilizando los formalismos descriptos en la sección previa.

Bases	$\chi_{Av.}^C$	$\chi_{Av.}^{(R,L)}$	$\chi_{Av.}^{(P,L)}$	$\chi_{Av.}^{(F,L)}$
I	-197.238	-190.493	-182.326	-177.266
II	194.437	193.281	-193.225	-190.725
III	194.468	198.473	-196.019	193.347
IV	193.365	220.673	-192.965	193.368
Exp. <sup>b</sup>	185.0			
Exp. <sup>c</sup>	183.049			

<sup>a</sup> El factor de conversión de ppm a.u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

<sup>b</sup> Ref.[85]

<sup>c</sup> Ref.[86]

Tabla 4.13: Contribuciones totales a la susceptibilidad magnética, para el  $\text{NH}_3$ , utilizando los diferentes formalismos.

Bases	Esquema de contracción		Número de GTO	Número de CGTOS	SCF energía (a.u.)
	GTO	CGTO			
I	(14s10p4d/10s6p4d)	7s5p2d/5s3p2d	380	190	994.20047968
II	(13s10p2d1f/11s7p1d)	[6s5p2d1f/6s5p1d]	293	205	994.32227784
III	(13s10p2d1f/11s7p1d)	[6s5p2d1f/6s5p1d]	293	205	994.32947503
IV	(13s10p2d1f/11s7p1d)	[6s5p2d1f/6s5p1d]	293	205	994.30248808
V	(13s10p2d1f/11s7p1d)	[6s5p2d1f/6s5p2d]	329	244	994.31299024

Tabla 4.14: *Especificación de bases y energías SCF (a.u), en SF6.*

de las tablas recién mencionadas).

Como se ha dicho al principio, se ha estudiado también el hexa fluoruro de azufre. Se trata de una molécula grande comparada con las anteriores ya que en este caso hay que tratar con 70 electrones. La descripción de las bases utilizadas y las energías del cálculo SCF aparecen en la Tabla 4.14, el detalle de la construcción de las mismas se encuentra en la Ref. [80]. Se han optimizado previamente los exponentes CGTO, con el procedimiento detallado en el estudio de los compuestos fosforados tratados en el Capítulo 3. En la Tabla 4.15 se muestran los valores de susceptibilidad expresadas en las distintas representaciones. En ellas se observa que para las bases II y III los valores obtenidos son comparables a los obtenidos experimentalmente [81, 82] y son mejores que los obtenidos con la medida de Coulomb.

Para finalizar recordemos, fijando ideas, que los resultados no dependen del origen elegido para el potencial vector cuando utilizamos el formalismo del vector velocidad (4.76), pero cuando cambiamos de formalismo, además es necesario que se satisfagan las condiciones (4.84).

Bases	$\chi^p(L, L)$	$\chi^p(K, L)$	$\chi^d(R, G)$	$\chi^d(P, G)$	$\chi^d(F, G)$	$\chi^{dc}$
I	3469.2	3542.0	4104.3	-4045.1	4764.3	5036.4
II	3187.4	2987.3	4149.4	3391.3	3433.0	5050.2
III	3718.9	3557.5	4561.6	4075.6	4113.1	5038.4

Bases	Susceptibilidades Magnéticas Totales			
	$\chi^{cb}$	$\chi(R)^c$	$\chi(P)^e$	$\chi(P)^f$
I	1567.2	-635.1	-575.9	1222.3
II	1862.7	962.0	-203.9	445.7
III	1319.5	-842.7	356.7	555.6
Exp.			-493.06 <sup>g</sup>	
			-508.7 <sup>h</sup>	

<sup>a</sup> El factor de conversión de ppm a. u. molécula<sup>-1</sup> a ppm cgs mol<sup>-1</sup> es  $8.9238878 \times 10^{-2}$ .

<sup>b</sup> Susceptibilidad magnética en la medida de Coulomb para el mismo conjunto de bases.

<sup>c</sup> Susceptibilidad magnética empleando el método de Geertsen y el formalismo *posición* para la contribución diamagnética  $\chi(R) = \chi(R, G)^d + \chi(L, L)^p$  para el mismo conjunto de bases.

<sup>e</sup> Susceptibilidad magnética empleando el método de Geertsen y el formalismo *velocidad* para la contribución diamagnética  $\chi(P) = \chi(P, G)^d + \chi(L, L)^p$  para el mismo conjunto de bases.

<sup>f</sup> Susceptibilidad magnética empleando el método de Geertsen y el formalismo *fuerza* para la contribución diamagnética  $\chi(P) = \chi(P, G)^d + \chi(K, L)^p$  para el mismo conjunto de bases.

<sup>g</sup> Ref. [81] y [82].

<sup>h</sup> Ref. [81].

Tabla 4.15: *Susceptibilidad magnética para la molécula SF<sub>6</sub> en ppm a.u.<sup>a</sup>, para la medida de Coulomb usando los distintos formalismos derivados del método de Geertsen usando como origen de coordenadas el c.m.*

## 4.4 Aplicación de Condiciones Generales de Invariancia en la Medida del Potencial Vector para la Transformación de Landau

La transformación de Landau [27] provee expresiones muy simples para el Hamiltoniano y tiene las siguientes características:

i- la contribución diamagnética de la susceptibilidad es un tensor diagonal, independiente del sistema de coordenadas elegido,

ii- la contribución diamagnética del apantallamiento magnético está totalmente determinada por un máximo de seis componentes independientes en ausencia de simetría molecular.

Las mismas ya han sido estudiadas [20, 21] y se obtuvieron resultados muy interesantes, utilizando el método RPA y funciones de base CGTO para distintas moléculas, en los cuales se determinó que la contribución paramagnética a  $\chi$  es de la misma calidad que la obtenida con la medida de Coulomb, así como la del tensor apantallamiento magnético.

### 4.4.1 Reglas de Suma Generales

La transformación de Landau [27], está generada por la función

$$\lambda^{\zeta} = \frac{1}{2}(B_{xyz} + B_{yzx} + B_{zxy}) \quad (4.85)$$

Las componentes del potencial vector son:

$$A_x^{\zeta} = A_z^{\zeta} = 0, \quad A_y^{\zeta} = B_{z,x} \quad (4.86)$$

para un campo magnético en la dirección  $z$ ,  $\mathbf{B} = \mathbf{e}_z B_z$ , mientras que las mismas componentes en la medida de Coulomb son

$$A_x^C = \frac{1}{2} B_z y, \quad A_y^C = \frac{1}{2} B_z x, \quad A_z^C = 0. \quad (4.87)$$

La contribución diamagnética a la susceptibilidad, en esta medida, puede escribirse como [9].

$$\chi_{xx}^{dC} = \frac{\partial^2}{\partial B_z^2} \left\langle a \left| \frac{1}{2} H_C^{BB} \right| a \right\rangle = \frac{e^2}{m_e c^2} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n y_i^2 \right| a \right\rangle, \quad \chi_{xy}^{dC} = 0, \dots \quad (4.88)$$

las otras componentes del tensor se obtienen por permutación cíclica de los índices cartesianos. Obsérvese que las componentes diamagnéticas no diagonales se anulan para todo sistema de coordenadas en esta medida.

La contribución paramagnética es

$$\begin{aligned} \chi_{xx}^{pC} &= \frac{e^2}{m_e^2 c^2 h} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (y p_z)_i \right| j \right\rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (y p_z)_i \right| a \right\rangle \right), \\ \chi_{xy}^{pC} &= \frac{e^2}{m_e^2 c^2 h} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re} \left( \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (y p_z)_i \right| j \right\rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (z p_x)_i \right| a \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (4.89)$$

Por otra parte, la contribución diamagnética del apantallamiento magnético es:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^{dIC} &= \frac{\partial^2}{\partial m_{1x} \partial B_x} \left\langle a \left| H_C^{m_1 B} \right| a \right\rangle = \frac{e}{m_e c^2} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n y_i B_{1y}^i \right| a \right\rangle, \\ \sigma_{yx}^{dIC} &= \frac{\partial^2}{\partial m_{1y} \partial B_x} \left\langle a \left| H_C^{m_1 B} \right| a \right\rangle = \frac{e}{m_e c^2} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n y_i B_{1x}^i \right| a \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.90)$$

etc.<sup>4</sup> La contribución paramagnética a  $\sigma$ , es

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^{pIC} &= \frac{e^2}{m_e^2 c^2 h} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re} \left( \langle a | M_{1x}^n | j \rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (y p_z)_i \right| a \right\rangle \right), \\ \sigma_{yx}^{pIC} &= \frac{e^2}{m_e^2 c^2 h} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re} \left( \langle a | M_{1x}^n | j \rangle \left\langle j \left| \sum_{i=1}^n (z p_x)_i \right| a \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (4.91)$$

<sup>4</sup> para cualquier marco de referencia,  $\sigma_{xy}^{dIC} = \sigma_{yz}^{dIC} = \sigma_{zx}^{dIC} = 0$ .

etc, siendo  $M_{I\alpha}^n$  el operador del campo magnético de los electrones sobre el núcleo  $I$ , en ausencia de perturbación externa, definido por:

$$B_{I\alpha}^n = \frac{e}{cm_e} M_{I\alpha}^n, \quad M_{I\alpha}^n = c_{\alpha\beta\gamma} \sum_{i=1}^n \frac{r_{i\beta}}{|\mathbf{r}_i} \frac{R_{I\beta}}{|\mathbf{R}_I|^3} p_{i\gamma}. \quad (4.92)$$

Las condiciones de invariancia requeridas son:

$$\chi_{\alpha\beta}^{\mathcal{L}} = \chi_{\alpha\beta}^{\mathcal{C}} \quad (4.93)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{I\mathcal{L}} = \sigma_{\alpha\beta}^{I\mathcal{C}}. \quad (4.94)$$

Lo que indica que deben satisfacerse las siguientes reglas de suma, a partir de las ecuaciones generales (4.26-4.28),

$$(L_x, \mathcal{V}_{yz})_1 = \frac{m_e}{2} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (y_i^2 - z_i^2) \right| a \right\rangle, \quad (4.95)$$

$$(L_x, \mathcal{V}_{zx})_1 + (L_y, \mathcal{V}_{yz})_1 = 0 \quad (4.96)$$

$$\begin{aligned} (M_{I_x}^N, \mathcal{V}_{yz})_1 &= \frac{m_e}{2c} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (y_i L_{I_y}^i - z_i L_{I_z}^i) \right| a \right\rangle, \\ (M_{I_x}^N, \mathcal{V}_{zx})_1 &= \frac{m_e}{2e} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n x_i L_{I_y}^i \right| a \right\rangle, \\ (M_{I_y}^N, \mathcal{V}_{yz})_1 &= \frac{m_e}{2e} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n y_i L_{I_x}^i \right| a \right\rangle \end{aligned} \quad (4.97)$$

$$(4.98)$$

Para deducir estas ecuaciones se han utilizado las relaciones cuánticas dadas en la sección 2.3.2 y el operador virial definido por [10].

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (r_{\alpha} p_{\beta} + p_{\alpha} r_{\beta})_i = \frac{im_e}{2\hbar} [H_0, \sum_{i=1}^n (r_{\alpha} r_{\beta})_i] \\ &= \sum_{i=1}^n (r_{\alpha} p_{\beta})_i = c_{\alpha\beta\gamma} L_{\gamma} = \frac{i\hbar n}{2} \delta_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (4.99)$$

donde

$$(L_x, V_{yz})_{-1} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a}^2 \omega_{ja} \operatorname{Re}(\langle a | L_x | j \rangle \langle j | V_{yz} | a \rangle), \quad (4.100)$$

$$\begin{aligned} (V_{yz}, V_{yz})_{-1} &= \frac{m_e}{4} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (x_i^2 + z_i^2) \right| a \right\rangle, \\ (V_{yz}, V_{zx})_{-1} &= \frac{m_e}{4} \left\langle a \left| \sum_{i=1}^n (xy)_i \right| a \right\rangle \end{aligned} \quad (4.101)$$

etc... Para las otras componentes cartesianas, las reglas de suma correspondientes se obtiene por permutación cíclica de sus índices.

## 4.4.2 Resultados

Debido a que las propiedades magnéticas fueron tratadas por otros autores, con una muy buena concordancia entre los resultados obtenidos por medio de la medida de Coulomb y la medida de Landau, el interés de su tratamiento en esta tesis estuvo encauzado en encontrar criterios más generales para detectar la fiabilidad de los valores teóricos obtenidos en la medida de Landau, ec. (4.95, 4.98 y 4.101). Los resultados expuestos a continuación proveen una mejor información sobre la calidad de la autofunción de onda electrónica utilizada en cada conjunto de base para cada molécula.

De acuerdo con las restricciones recién mencionadas, un dado conjunto de funciones de base debe conducir a una acertada representación del operador virial (4.99) y de  $M_{I\alpha}^n$  ec. (4.92). En el primero, definido via posición y momento lineal, pesa la nube de electrones en las regiones alejadas del dominio molecular; el último, debido al factor  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-3}$ , depende de la distribución de carga en la cercanías de los núcleos. Es muy difícil incorporar ambos requerimientos con un sólo conjunto de bases Gaussianas, aún incluyendo funciones de polarización difusas.

Por ello, los resultados presentados en las Tablas 1 - 15 proveen información adicional completamente confiable sobre las facultades (aptitudes) de las funciones de onda usadas para predecir propiedades magnéticas en la medida de Landau.

Se detallan a continuación cuatro tablas para cada molécula ( $HF$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  y  $CH_4$ ), que muestran las estimaciones dadas por las reglas de suma obtenidas, utilizando el método RPA y un conjunto de bases Gaussianas (CGTO) de calidad creciente. Las geometrías y las bases utilizadas (Tabla 4.16) son las mismas que las empleadas por M.B.Ferraro *et al* en las Refs [20, 21].

Para todas las moléculas de la serie estudiada, la restricción (4.96) se satisface por simetría.

Los resultados relacionados con la regla de suma para la susceptibilidad magnética (4.95), evaluada tomando como origen el hidrógeno, Tablas 4.17, 4.21, 4.25 y 4.29, muestran que es necesario un conjunto de bases de alta calidad para garantizar la invariancia de medida con la transformación de Landau. Menor precisión se obtiene con la molécula de  $HF$  donde las discrepancias entre uno y otro miembro de la igualdad (4.95) son del orden del 10 %. Por otra parte la concordancia obtenida para la misma regla en las moléculas de  $NH_3$ ,  $CH_4$ , para la base IV, y en el  $H_2O$ , para la base VI, es muy buena.

Esta tendencia se confirma en el análisis numérico realizado para la regla (4.101), Tablas 4.18, 4.22, 4.26 y 4.30 (evaluada con origen en el hidrógeno), que involucra dos operadores viriales. Esta restricción para susceptibilidades magnéticas es quizás la más severa prueba para la confiabilidad en la función de onda utilizada (ver Tabla 4.18, para el  $HF$ ).

Las reglas (4.98) para el apantallamiento magnético fueron comprobadas para los distintos núcleos y se detallan en las Tablas 4.19, 4.23, 4.27 y 4.31 para el

Bases	Contracción		SCF energía (a.u.)	$\langle P, P \rangle$
	GTO	CGTO		
HF		6-31G/P	100.0228187	8.82
	(15s8p4d/10s3p)	no contraída	100.0688379	9.78
	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraída	100.0691011	9.79
H <sub>2</sub> O				
	(10s6p4d/6s4p)	[5s3p2d/3s1p]	76.054459277	8.03
	(15s8p4d/10s3p)	[10s6p3d/6s3p]	76.0644764	9.81
	(15s8p4d/10s3p)	no contraída	76.06528339	9.94
IV	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraída	76.06579799	9.97
NH <sub>3</sub>		6-31G/P	56.1963699	9.12
	(15s8p4d/10s3p)	no contraída	56.2233509	9.93
	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraída	56.2235336	9.94
CH <sub>4</sub>		6-31G/P	40.21575791	9.28
	(15s8p4d/10s3p)	no contraída	40.21580953	9.95
	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraída	40.21588685	9.97

Tabla 4.16: Especificación de bases y energías (a.u.).

Bases	$2(L_y, V_{xx})_{-1} \dagger$	$\langle z^2 - x^2 \rangle$
I	-437.4	--491.8
II	-484.4	--492.9
III	-482.7	--493.1
IV	-482.9	-493.1

| Componentes no nulas.

† Por simetría:

$$\begin{pmatrix} (L_x, V_{xy})_{-1} & 0 \\ (L_y, V_{yx})_{-1} & (L_x, V_{xx})_{-1} \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} (L_x, V_{zy})_{-1} & (L_y, V_{zx})_{-1} \\ (L_y, V_{yz})_{-1} & (L_x, V_{yy})_{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (L_x, V_{xx})_{-1} & 0 \\ (L_x, V_{yy})_{-1} & 0 \end{pmatrix}$$

Tabla 4.17: Condición de invariancia de medida (4.95) para la susceptibilidad magnética en la molécula de HF†, con origen en el H.

Bases	$4(V_{xy}, V_{xy})_{-1}$	$\langle x^2 + y^2 \rangle$	$4(V_{zx}, V_{zx})_{-1}$	$\langle z^2 + x^2 \rangle$
I	120.1	437.7	1536.3	1913.2
II	143.5	450.6	1741.4	1929.3
III	384.5	449.8	1856.0	1929.2
IV	385.0	450.1	1858.3	1929.5

† Por simetría:  
 $(V_{yz}, V_{yz})_{-1} = (V_{xz}, V_{xz})_{-1}$   
 $(V_{yz}, V_{xz})_{-1} = (V_{yz}, V_{xz})_{-1} = (V_{xy}, V_{yx})_{-1} = 0$   
‡ Componentes no nulas.

Tabla 4.18: Condición de invariancia de medida (4.101) para la susceptibilidad magnética en la molécula de  $\text{HF}^\ddagger$ , con origen en el átomo de H.

Bases	$2(M_{H,y}^n, V_{zx})_{-1}$	$\langle zE_z - xE_x \rangle$
I	179.6	192.9
II	206.7	193.1
III	194.6	193.1
IV	194.7	193.1

‡ Componentes no nulas.  
† Por simetría:  
 $(M_{H,x}^n, V_{zy})_{-1} = (M_{H,x}^n, V_{xz})_{-1} = (M_{H,x}^n, V_{yz})_{-1} = (M_{H,y}^n, V_{yx})_{-1}$   
 $(M_{H,x}^n, V_{zy})_{-1} = (M_{H,y}^n, V_{zy})_{-1} = (M_{H,z}^n, V_{zy})_{-1} = (M_{H,z}^n, V_{zx})_{-1} = 0$   
 $(M_{H,x}^n, V_{zy})_{-1} = (M_{H,y}^n, V_{zx})_{-1}$

Tabla 4.19: Condición de invariancia de medida para el apantallamiento magnético (4.98) en la molécula de  $\text{HF}^\ddagger$ , con origen en el átomo de H (0., 0., 0.164550).

Bases	$2(M_{F_{1,y}}^n, V_{zx})_{-1} \dagger$	$\langle zL_x - xL_z \rangle$
I	-61.6	0.2
II	-17.5	1.0
III	-3.0	1.2
IV	-10.0	1.2

† Componentes no nulas.

‡ Por simetría:

$$(M_{F_{1,x}}^n, V_{zy})_{-1} = (M_{F_{1,y}}^n, V_{xz})_{-1}$$

Tabla 4.20: Condición de invariancia de medida (4.98) para el apantallamiento magnético en la molécula de  $\text{HF}^\ddagger$ , con origen en el átomo de F (0., 0., -0.08730).

Bases	$2(L_x, V_{xy})_{-1} \dagger$	$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$2(L_y, V_{xz})_{-1} \dagger$	$\langle z^2 - x^2 \rangle$	$2(L_x, V_{xy})_{-1} \dagger$	$\langle y^2 - z^2 \rangle$	$2(L_y, V_{yz})_{-1} \dagger$	$\langle yz \rangle$
I	339.1	394.9	-164.5	-181.4	-185.5	-213.5	214.3	244.6
II	311.9	392.8	-138.5	-182.0	-179.1	-210.8	185.3	245.4
III	344.5	391.6	171.5	-181.8	-187.8	-209.8	224.7	246.2
IV	379.9	392.4	180.5	181.6	205.4	210.8	238.8	245.5
V	385.1	392.3	183.1	181.3	-208.0	-210.9	242.3	245.4
VI	390.2	392.8	-181.9	-182.1	-209.3	-210.7	244.0	245.4

‡ Por simetría:

$$(L_x, V_{xz})_{-1} = (L_x, V_{xy})_{-1} = 0, \quad \langle xy \rangle = \langle xz \rangle = 0$$

† Componentes no nulas.

Tabla 4.21: Condición de invariancia de medida (4.95) para la susceptibilidad magnética en la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , con origen en el núcleo de  $\text{H}^\ddagger$ .

Bases	$4(V_{xy}, V_{xy})^{-1}   (x^2 + y^2)$	$4(V_{xx}, V_{xx})^{-1}   (z^2 + x^2)$	$4(V_{yy}, V_{yy})^{-1}   (y^2 + z^2)$	$4(V_{yz}, V_{yz})^{-1}   (yz)$
I	1307.6	1768.9	758.5	1128.3
II	1350.9	1777.9	738.4	1145.4
III	1325.5	1774.6	775.6	1145.1
IV	1595.1	1775.7	895.8	1143.3
V	1632.4	1777.0	919.8	1144.2
VI	1737.2	1776.0	1095.1	1143.8

† Por simetría:  
 $(V_{xz}, V_{xz})^{-1} = (V_{yz}, V_{yz})^{-1} = 0$ ,  $(xy) = (xz)$   
 ‡ Componentes no nulas.

Tabla 4.22: Condición de invariancia de medida (4.101) para la susceptibilidad magnética en la molécula de  $H_2O^\ddagger$ , con origen en el núcleo de H.

Bases	$2(M_{H_{1z}, V_{1z}}^n)^{-1}   (xE_x - yE_y)$	$2(M_{H_{1y}, V_{1y}}^n)^{-1}   (zE_z - xE_x)$	$2(M_{H_{1x}, V_{1x}}^n)^{-1}   (yE_y - zE_z)$	$2(M_{H_{1z}, V_{1z}}^n)^{-1}   (yE_z)$	$2(M_{H_{1y}, V_{1y}}^n)^{-1}   (xE_z)$
I	98.8	109.0	55.8	58.9	44.3
II	78.8	109.2	42.7	58.6	35.7
III	111.0	109.1	60.8	58.5	43.1
IV	110.1	109.2	62.1	58.7	48.5
V	112.9	109.3	63.9	58.7	49.5
VI	111.0	109.1	60.1	58.8	50.6

† Por simetría:  $(xE_y) = (xE_x) = 0$   
 $(M_{H_{1z}, V_{1z}}^n)^{-1} = (M_{H_{1y}, V_{1y}}^n)^{-1} = (M_{H_{1x}, V_{1x}}^n)^{-1} = (M_{H_{1z}, V_{1z}}^n)^{-1} = 0$   
 En el límite HF:  
 $2(M_{H_{1z}, V_{1z}}^n)^{-1} | (yE_z) = 2(M_{H_{1z}, V_{1z}}^n)^{-1} | (xE_z)$

Tabla 4.23: Condición de invariancia de medida (4.98) para el apantallamiento magnético en la molécula de  $H_2O^\ddagger$ , con origen en el átomo de H.

Bases	$2(M_{O,x}^n, V_{yy})_{-1}$	$(xB_z - yB_y)$	$2(M_{O,y}^n, V_{xx})_{-1}$	$(zB_z - xB_x)$	$2(M_{O,z}^n, V_{yy})_{-1}$	$(yB_y - zB_z)$
I	19.1	2.8	32.4	2.2	23.3	0.6
II	24.5	3.6	25.0	2.6	8.8	1.0
III	55.8	3.1	58.0	2.2	21.6	0.9
IV	3.5	3.8	22.0	2.7	5.6	1.1
V	18.1	3.8	4.7	2.7	6.2	1.1
VI	5.2	4.1	2.9	3.1	1.8	1.1

$\dagger$  Por simetría:  $(xB_z - yB_y) = 0$   
 $(M_{O,x}^n, V_{xx})_{-1} = (M_{O,y}^n, V_{yy})_{-1} = (M_{O,y}^n, V_{xy})_{-1} = (M_{O,z}^n, V_{xy})_{-1} = 0$   
 En el límite HF:  
 $2(M_{O,y}^n, V_{yy})_{-1} = (yB_z - zB_x) = 2(M_{O,x}^n, V_{xx})_{-1}$

Tabla 4.24: Condición de invariancia de medida (4.98) para el apantallamiento magnético en la molécula de  $H_2O$ , con origen en el átomo de  $O = (0, 0, 0.124144)$ .

hidrógeno y las Tablas 4.20, 4.24 y 4.28 para los átomos pesados. En el caso del apantallamiento para el carbono, la regla de suma correspondiente se cumple idénticamente debido a la simetría de la molécula, por lo tanto no se presenta la tabla para este átomo.

Del análisis general de resultados se puede considerar que son muy satisfactorios los cálculos realizados para el hidrógeno. Para los átomos pesados, sin embargo, la restricción derivada de la condición (4.94) presenta signos opuestos. Este inconveniente también se había observado en el análisis de la dependencia con el origen del tensor  $(M_{I\alpha}^n, P_\beta)_{-1}$  para átomos pesados en la medida de Coulomb [20, 21]. Una posible explicación para esta desventaja parcial puede adjudicarse a que las funciones  $p$  no varíen suficientemente rápido alrededor del núcleo en las bases que se utilizaron.

Bases	$2(L_x, V_{xy})_{-1}$	$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$2(L_y, V_{xz})_{-1}$	$\langle z^2 - x^2 \rangle$	$2(L_x, V_{yz})_{-1}$	$\langle z^2 - y^2 \rangle$	$2(L_z, V_{xy})_{-1}$	$\langle xz \rangle$
I	517.1	556.7	465.0	527.9	34.5	28.8	168.4	177.7
II	556.0	556.7	511.6	523.9	36.1	32.9	178.2	178.4
III	555.9	556.7	515.0	524.0	34.3	32.8	178.3	178.3
IV	554.7	556.7	519.6	524.3	32.7	32.4	177.9	178.4

† Componentes no nulas.  
 ‡ Por simetría;  
 $(L_x, V_{xz})_{-1} = (L_y, V_{xy})_{-1} = 0$ ,  $\langle xy \rangle = \langle yz \rangle = 0$

Tabla 4.25: Condición de invariancia de medida (4.95)‡ para la susceptibilidad magnética en la molécula de  $\text{NH}_3$ , con origen en el átomo de N = ( 0.88550, 1.53373, 0.59196).

Bases	$4(V_{yz}, V_{xy})_{-1}$	$\langle x^2 + y^2 \rangle$	$4(V_{xz}, V_{xz})_{-1}$	$\langle z^2 + x^2 \rangle$	$4(V_{yz}, V_{yz})_{-1}$	$\langle y^2 + z^2 \rangle$	$4(V_{xy}, V_{yz})_{-1}$	$\langle xz \rangle$
I	2333.6	2658.2	2291.6	2744.5	793.0	1074.3	236.2	266.6
II	2561.2	2661.8	2582.1	2760.4	939.0	1090.2	265.8	267.5
III	2599.1	2662.6	2643.5	2760.9	995.4	1090.7	266.8	267.5
IV	2633.8	2663.3	2714.5	2760.5	1057.7	1090.3	267.3	267.6

† Componentes no nulas.  
 ‡ Por simetría;  
 $(V_{xz}, V_{xz})_{-1} = (V_{yz}, V_{yz})_{-1} = 0$ ,  $\langle xy \rangle = 0$

Tabla 4.26: Condición de invariancia de medida (4.101)‡ para la susceptibilidad magnética en la molécula de  $\text{NH}_3$ , con origen en el átomo de N.

Bases	$2(M_{H,x}^n, V_{xy})_{-1} \dagger$	$\langle xE_x - yE_y \rangle$	$2(M_{H,y}^n, V_{xz})_{-1} \dagger$	$\langle zE_z - xE_x \rangle$	$2(M_{H,x}^n, V_{yz})_{-1} \dagger$	$\langle yE_y - zE_z \rangle$	$2(M_{H,z}^n, V_{xy})_{-1} \dagger$	$\langle xE_x \rangle$	$2(M_{H,z}^n, V_{yz})_{-1} \dagger$
I	118.1	123.8	100.2	108.0	18.0	-15.8	43.4	45.5	47.4
II	127.9	124.0	109.1	108.4	-17.1	-15.6	45.8	45.3	-48.9
III	128.2	124.0	-109.5	-108.4	-17.1	-15.6	46.1	45.3	-48.6
IV	125.8	123.9	-108.9	-108.4	-16.0	-15.5	45.8	45.3	-46.4

† Por simetría;  
 $(M_{H,x}^n, V_{xz})_{-1} = (M_{H,y}^n, V_{xy})_{-1} = (M_{H,y}^n, V_{yz})_{-1} = (M_{H,x}^n, V_{xz})_{-1} = 0$   
 En el límite HF:  
 $2(M_{H,x}^n, V_{yz})_{-1} = \langle xE_x \rangle - 2(M_{H,z}^n, V_{xy})_{-1}$

Tabla 4.27: Condición de invariancia de medida (4.98) para el apantallamiento magnético en la molécula de  $\text{NH}_3$ , con origen en el átomo de H  $(-1.7710, 0., -0.59196)$ .

Bases	$2(M_{N,y}^n, V_{xz})_{-1} \dagger$	$\langle zE_z - xE_x \rangle$	$2(M_{N,x}^n, V_{yz})_{-1} \dagger$	$\langle yE_y - zE_z \rangle$	$2(M_{N,x}^n, V_{yx})_{-1} \dagger$	$\langle xE_x \rangle$
I	28.4	3.7	-28.4	3.7	-9.2	0.0
II	-1.1	4.4	1.1	4.4	2.3	0.0
III	2.9	4.4	-2.9	4.4	0.2	0.0
IV	0.2	4.6	0.1	4.6	0.4	0.0

†  $2(M_{N,x}^n, V_{yz})_{-1} = -0.01$ , sólo para la base IV.  
 ‡ Componentes no nulas.

Tabla 4.28: Condición de invariancia de medida (4.98) ‡ para el apantallamiento magnético en la molécula de  $\text{NH}_3$ , con origen en el átomo de N  $(0., 0., 0.12780)$ .

Bases	$2(L_z, V_{xy})_{-1} \dagger$	$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$2(L_y, V_{zx})_{-1} \dagger$	$\langle z^2 - x^2 \rangle$	$2(L_y, V_{yx})_{-1} \dagger$	$\langle yz \rangle$
I	466.6	503.0	-239.2	-251.5	330.0	-355.7
II	499.4	503.0	252.8	251.5	353.1	355.7
III	500.7	503.0	-253.5	-251.5	-354.1	-355.7
IV	501.7	503.0	-251.5	-251.5	354.7	-355.7

† Por simetría:  $\langle xy \rangle = \langle xz \rangle = 0$ ;  
 $(L_x, V_{xz})_{-1} = (L_x, V_{xy})_{-1} = 0$ ;  $(L_y, V_{zx})_{-1} = (L_x, V_{zy})_{-1}$   
‡ Componentes no nulas.

Tabla 4.29: Condición de invariancia de medida (4.95)† para la susceptibilidad magnética en la molécula de CH<sub>4</sub>, con origen en el átomo de H = (0., 1.683396, 1.190341).

Bases	$4(V_{xy}, V_{xy})_{-1} \dagger$	$\langle x^2 + y^2 \rangle$	$4(V_{xz}, V_{xz})_{-1} \dagger$	$\langle z^2 + x^2 \rangle$	$4(V_{yz}, V_{yz})_{-1} \dagger$	$\langle y^2 + z^2 \rangle$	$4(V_{yx}, V_{xz})_{-1} \dagger$	$\langle yz \rangle$
I	2501.0	2774.7	1826.4	2020.2	3155.9	3529.2	507.4	533.5
II	2682.2	2779.4	1929.0	2024.9	3389.7	3533.9	536.3	533.5
III	2686.1	2779.3	1931.7	2024.8	3395.8	3533.9	537.8	533.5
IV	2747.3	2779.3	2002.8	2024.8	3499.8	3533.8	533.5	533.5

† Por simetría:  
 $(V_{xz}, V_{xy})_{-1} = (V_{xy}, V_{yz})_{-1} = 0$ ,  $\langle xy \rangle = \langle xz \rangle$   
‡ Componentes no nulas.

Tabla 4.30: Condición de invariancia de medida (4.101) † para la susceptibilidad magnética en la molécula de CH<sub>4</sub>, con origen en el átomo de H.

Bases set	$2(M_{H,x}^n, V_{xy})_{-1}   (xE_x - yE_y)$	$2(M_{H,y}^n, V_{xz})_{-1}   (zE_z - xE_x)$	$2(M_{H,z}^n, V_{yx})_{-1}   (yE_y - zE_z)$	$2(M_{H,x}^n, V_{yz})_{-1}   (yE_y - zE_z)$	$2(M_{H,y}^n, V_{zx})_{-1}   (zE_z - xE_x)$	$2(M_{H,z}^n, V_{xy})_{-1}   (xE_x - yE_y)$	$2(M_{H,x}^n, V_{zz})_{-1}   (yE_z)$	$2(M_{H,y}^n, V_{zz})_{-1}   (zE_z)$	$2(M_{H,z}^n, V_{zz})_{-1}   (xE_x)$
I	-74.3	79.2	38.0	39.6	38.0	39.6	52.5	56.0	-56.0
II	-79.8	79.3	40.3	39.6	40.3	39.6	56.5	56.0	57.0
III	-80.3	79.3	40.5	39.6	40.5	39.6	56.7	56.0	57.3
IV	-79.7	79.3	39.8	39.6	39.8	39.6	56.4	56.0	-56.3

¡ Por simetría:

$$(M_{H,x}^n, V_{xz})_{-1} = (M_{H,z}^n, V_{xy})_{-1} = (M_{H,y}^n, V_{yz})_{-1} = (M_{H,z}^n, V_{yx})_{-1} = 0$$

! Componentes no nulas.

Tabla 4.31: Condición de invariancia de medida (4.98) † para el apantallamiento magnético en la molécula de  $\text{CH}_4$ , con origen en el átomo de H.



## Capítulo 5

### Estudio teórico de propiedades moleculares de origen magnético en un campo magnético no uniforme

## 5.1 Introducción

A partir del Hamiltoniano de interacción de una molécula con un campo electromagnético arbitrario, en el Capítulo 1 se dedujeron en la medida de Bloch las expresiones teóricas para los operadores correspondientes a los momentos magnéticos multipolares y al campo magnético producido por los electrones sobre los núcleos de la molécula. Se definieron asimismo las contribuciones a los tensores susceptibilidad magnética multipolar y apantallamiento magnético nuclear gradiente de orden arbitrario, para un campo magnético no uniforme. A partir de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo se encontraron finalmente las expresiones que permiten evaluar estas propiedades a partir del conocimiento de la función de onda del estado fundamental y de los estados excitados.

En este capítulo se estiman numéricamente, para diferentes moléculas, las contribuciones magnéticas de dichas propiedades en presencia de un campo magnético externo *con gradiente espacialmente uniforme e independiente del tiempo*, y se analizan en detalle sus respectivas dependencias con el origen. Así se evalúan tensores de tercer rango, como susceptibilidades mixtas cuadrupolo magnético-dipolo magnético y contribuciones cuadrupolares magnéticas al tensor apantallamiento nuclear, usando el método de Hartree-Fock [22] dependiente del tiempo en un marco de autofunciones electrónicas de calidad creciente.

El análisis cuantitativo se llevó a cabo en diferentes moléculas, agua, metano, amonio y hexafluoruro de azufre, utilizando el método RPA (random-phase approximation). Para ello se desarrollaron, en el marco del programa SYSMO, las subrutinas que permitieron llevar a cabo el cálculo de los tensores mencionados, así como el de otros de operadores relacionados con éstos a través de un con-

junto de reglas de suma de gran importancia, las cuales serán discutidas a lo largo del presente capítulo. Estos códigos fueron implementados tanto en la sección que trabaja con la función de onda del estado fundamental, llamada MO600, que evalúa las contribuciones *diamagnéticas* a los tensores, como en la que incluye el formalismo RPA, sección MO910, para las contribuciones *paramagnéticas*. El trabajo fue muy extenso, pero permitió un claro conocimiento del código utilizado así como una fina evaluación del método de aproximación empleado al trabajar con bases *incompletas*. Surgieron también varios algoritmos para corroborar minuciosa y coherentemente cada paso que conducía a la evaluación de la nueva propiedad.

## 5.2 Susceptibilidades magnéticas

Sea una molécula de capa cerrada con  $n$  electrones y  $N$  núcleos. Carga, masa, coordenadas, momentos lineal y angular del  $i$ -ésimo electrón se denotan por  $-e$ ,  $m_e$ ,  $r_{i\alpha}$ ,  $p_{i\alpha}$ ,  $l_{i\alpha} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} r_{i\beta} p_{i\gamma}$ , con  $i = 1, 2, \dots, n$ . Análogamente para el  $I$ -ésimo núcleo, las mismas cantidades son  $Z_I e$ ,  $M_I$ ,  $R_{I\alpha}$ , etc., donde los índices griegos repetidos indican suma sobre ellos.

En presencia de un campo magnético dependiente del tiempo,

$$B(\mathbf{r}, t)_\alpha = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \dots r_{\alpha_k} B(\mathbf{0}, t)_{\alpha_k \alpha_{k-1} \dots \alpha_1 \alpha}, \quad (5.1)$$

donde la derivada parcial en el origen se expresa como

$$B(\mathbf{0}, t)_{\alpha_k \alpha_{k-1} \dots \alpha_1 \alpha} \equiv \left[ \frac{\partial^k B(\mathbf{r}, t)_\alpha}{\partial r_{\alpha_k} \partial r_{\alpha_{k-1}} \dots \partial r_{\alpha_1}} \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{0}}, \quad (5.2)$$

el potencial vector de Bloch [13] se escribe

$$A(\mathbf{r}, t)_\alpha = \epsilon_{\beta\alpha\gamma} r_\beta \left[ \frac{1}{2} B(\mathbf{0}, t)_\gamma + \frac{1}{3} r_\delta B(\mathbf{0}, t)_{\delta\gamma} + \frac{1}{8} r_\delta r_\epsilon B(\mathbf{0}, t)_{\epsilon\delta\gamma} + \dots \right]. \quad (5.3)$$

Esta elección satisface la ecuación

$$B(\mathbf{r}, t)_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \nabla_\beta A(\mathbf{r}, t)_\gamma, \quad (5.4)$$

y otras relaciones fundamentales de la electrodinámica clásica. En la medida de Bloch, los operadores para momentos multipolares magnéticos permanentes de electrones, están dados por la expresión general (1.28):

$$\begin{aligned} m_\alpha &= -\frac{e}{2m_e c} \sum_{i=1}^n l_{i\alpha}, \\ m_{\alpha\beta} &= -\frac{e}{3m_e c} \sum_{i=1}^n (l_\alpha r_\beta + r_\beta l_\alpha)_i, \\ m_{\alpha\beta\gamma} &= -\frac{3e}{8m_e c} \sum_{i=1}^n (l_\alpha r_\beta r_\gamma + r_\beta r_\gamma l_\alpha)_i, \\ m_{\alpha\alpha_1 \dots \alpha_k} &= -\frac{e}{2m_e c} \frac{k+1}{(k+2)!} \sum_{i=1}^n (l_\alpha r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} + r_{\alpha_1} \dots r_{\alpha_k} l_\alpha)_i. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Es fácil mostrar que, si dos índices se repiten, el momento multipolar es nulo

$$m_{\alpha\alpha} = 0 = m_{\alpha\alpha\beta\dots}, \quad (5.6)$$

*etc..*

En presencia del potencial vector  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , el momento canónico es reemplazado por el momento mecánico

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{\Pi} = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\pi}_i, \quad \boldsymbol{\pi}_i = \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}_i, \quad (5.7)$$

y el momento angular de un electrón se transforma en

$$l_\alpha \rightarrow l'_\alpha = l_\alpha + \frac{e}{c}(r_\mu^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta) \times \left[ \frac{1}{2} B(0, t)_\beta + \frac{1}{3} r_\nu B(0, t)_{\nu\beta} + \frac{1}{8} r_\sigma r_\nu B(0, t)_{\sigma\nu\beta} + \dots \right] \quad (5.8)$$

De acuerdo a las ecs. (5.3), (5.5) y (5.8), en la medida de Bloch para el potencial, los operadores momentos multipolares magnéticos perturbados se reescriben

$$m'_\alpha = m_\alpha + \hat{\chi}_{\alpha\beta} B(\mathbf{0}, t)_\beta + \hat{\chi}_{\alpha\beta;\gamma} B(\mathbf{0}, t)_{\gamma\beta} + \hat{\chi}_{\alpha\beta;\gamma\delta} B(\mathbf{0}, t)_{\delta\gamma\beta} + \hat{\chi}_{\alpha\beta;\gamma\delta\epsilon} B(\mathbf{0}, t)_{\epsilon\delta\gamma\beta} + \dots, \quad (5.9)$$

$$m'_{\alpha\beta} = m_{\alpha\beta} + \hat{\chi}_{\alpha\gamma;\beta} B(\mathbf{0}, t)_\gamma + \frac{16}{9} \hat{\chi}_{\alpha\gamma;\beta\delta} B(\mathbf{0}, t)_{\delta\gamma} + \frac{5}{2} \hat{\chi}_{\alpha\gamma;\beta\delta\epsilon} B(\mathbf{0}, t)_{\epsilon\delta\gamma} + \dots, \quad (5.10)$$

$$m'_{\alpha\beta\gamma} = m_{\alpha\beta\gamma} + \hat{\chi}_{\alpha\delta;\beta\gamma} B(\mathbf{0}, t)_\delta + \frac{5}{2} \hat{\chi}_{\alpha\delta;\beta\gamma\epsilon} B(\mathbf{0}, t)_{\epsilon\delta} + \dots, \quad (5.11)$$

etc., donde los operadores  $\hat{\chi}$  fueron definidos en (1.33)

$$\hat{\chi}_{\alpha\beta} = -\frac{e^2}{4m_e c^2} \sum_{i=1}^n (r_\nu^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta)_i, \quad (5.12)$$

$$\hat{\chi}_{\alpha\beta;\gamma} = -\frac{e^2}{6m_e c^2} \sum_{i=1}^n [(r_\nu^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta) r_\gamma]_i, \quad (5.13)$$

$$\hat{\chi}_{\alpha\beta;\gamma\delta} = -\frac{e^2}{16m_e c^2} \sum_{i=1}^n [(r_\nu^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta) r_\gamma r_\delta]_i, \quad (5.14)$$

$$\hat{\chi}_{\alpha\beta;\gamma\delta\epsilon} = -\frac{e^2}{60m_e c^2} \sum_{i=1}^n [(r_\nu^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta) r_\gamma r_\delta r_\epsilon]_i, \quad (5.15)$$

etc.. Se debe observar que el punto y coma separa diferentes conjuntos de índices; índices contiguos para un dado conjunto son simétricos y pueden permutarse libremente.

La contribución diamagnética para la susceptibilidad magnética en el estado

de referencia  $|a\rangle$  está definida como valor medio de operadores (5.15),

$$\chi_{\alpha\beta}^d = \langle a | \hat{\chi}_{\alpha\beta} | a \rangle, \quad (5.16)$$

$$\chi_{\alpha\beta;\gamma}^d = \langle a | \hat{\chi}_{\alpha\beta;\gamma} | a \rangle, \quad (5.17)$$

*etc.* La contribución paramagnética se obtiene empleando teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, como se discutió en el Cap. 2, sección (1.3.4):

$$\chi_{\alpha\beta}^p(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle a | m_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | a \rangle), \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha,\beta\gamma}^p(\omega) &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle a | m_\alpha | j \rangle \langle j | m_{\beta\gamma} | a \rangle) \\ &= \chi_{\beta\gamma,\alpha}^p(\omega), \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha,\beta\gamma\delta}^p(\omega) &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle a | m_\alpha | j \rangle \langle j | m_{\beta\gamma\delta} | a \rangle) \\ &= \chi_{\beta\gamma\delta,\alpha}^p(\omega), \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta,\gamma\delta}^p(\omega) &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle a | m_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | m_{\gamma\delta} | a \rangle), \\ &= \chi_{\gamma\delta,\alpha\beta}^p(\omega) \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta,\gamma\delta\epsilon}^p(\omega) &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle a | m_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | m_{\gamma\delta\epsilon} | a \rangle) \\ &= \chi_{\gamma\delta\epsilon,\alpha\beta}^p(\omega), \end{aligned} \quad (5.22)$$

donde de (5.6),

$$\chi_{\alpha,\beta\beta}^p(\omega) = 0 = \chi_{\alpha\beta,\gamma\gamma}^p(\omega), \quad (5.23)$$

*etc.* En las ecuaciones anteriores los índices están divididos en grupos (separados por comas) que pueden permutarse libremente pues se refieren a diferentes multipolos. Por ejemplo el mismo tensor  $\chi_{\alpha,\beta\gamma}^p$  puede usarse para describir las contribuciones paramagnéticas de un dipolo magnético inducido por un gradiente

de campo y un cuadrupolo inducido por un campo magnético. Se pueden definir susceptibilidades totales dependientes de la frecuencia como<sup>1</sup>

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \chi_{\alpha\beta}^p(\omega) + \chi_{\alpha\beta}^d, \quad (5.24)$$

$$\chi_{\alpha,\beta\gamma}(\omega) = \chi_{\alpha,\beta\gamma}^p(\omega) + \chi_{\alpha\beta;\gamma}^d \quad (5.25)$$

$$\chi_{\beta\gamma,\alpha}(\omega) = \chi_{\beta\gamma,\alpha}^p(\omega) + \chi_{\beta\alpha;\gamma}^d \neq \chi_{\alpha,\beta\gamma}(\omega) \quad (5.26)$$

$$\chi_{\alpha,\beta\gamma\delta}(\omega) = \chi_{\alpha,\beta\gamma\delta}^p(\omega) + \chi_{\alpha\beta;\gamma\delta}^d \quad (5.27)$$

$$\chi_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega) = \chi_{\alpha\beta,\gamma\delta}^p(\omega) + \frac{16}{9}\chi_{\alpha\gamma;\beta\delta}^d \equiv \chi_{\gamma\delta,\alpha\beta}(\omega), \quad (5.28)$$

$$\chi_{\alpha\beta,\gamma\delta\epsilon}(\omega) = \chi_{\alpha\beta,\gamma\delta\epsilon}^p(\omega) + \frac{5}{2}\chi_{\alpha\gamma;\beta\delta\epsilon}^d \neq \chi_{\gamma\delta\epsilon,\alpha\beta}(\omega), \quad (5.29)$$

Las contribuciones para los momentos magnéticos electrónicos inducidos por un campo magnético no uniforme se escriben

$$\begin{aligned} \Delta\langle m'_\lambda \rangle &= \chi_{\lambda\alpha} B(\mathbf{0}, t)_\alpha + \chi_{\lambda,\alpha\beta} B(\mathbf{0}, t)_{\beta\alpha} \\ &\quad + \chi_{\lambda,\alpha\beta\gamma} B(\mathbf{0}, t)_{\gamma\beta\alpha} + \dots, \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$\begin{aligned} \Delta\langle m'_{\lambda\mu} \rangle &= \chi_{\lambda\mu,\alpha} B(\mathbf{0}, t)_\alpha + \chi_{\lambda\mu,\alpha\beta} B(\mathbf{0}, t)_{\beta\alpha} \\ &\quad + \chi_{\lambda\mu,\alpha\beta\gamma} B(\mathbf{0}, t)_{\gamma\beta\alpha} + \dots, \end{aligned} \quad (5.31)$$

*etc..*

### 5.3 Apantallamientos magnéticos nucleares

Los operadores para la energía de interacción entre un dipolo magnético  $m_I$  sobre el núcleo  $I$  y los electrones perturbados por un campo magnético no uniforme son

$$-m_{I\alpha} B_{I\alpha}^{n'} + \frac{e^2}{m_e c^2} \sum_{i=1}^n (A_\alpha A_\alpha^{m_I})_i$$

<sup>1</sup>en estas definiciones para las susceptibilidades totales diferentes grupos de índices separados por una coma no pueden, en general, conmutarse.

donde

$$A_{i\alpha}^{mI} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} m_{I\beta} \frac{r_{i\gamma} - R_{I\gamma}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3}, \quad (5.32)$$

y

$$B_{I\alpha}^n = -\frac{e}{cm_e} M_{I\alpha}^n, \quad M_{I\alpha}^n = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{i=1}^n \frac{r_{i\beta} - R_{I\beta}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} p_{i\gamma}. \quad (5.33)$$

es el operador campo magnético de los electrones sobre el núcleo  $I$  en ausencia de una perturbación externa [6]. En un campo magnético no uniforme el operador perturbado se obtiene de (5.3) y (5.32) <sup>2</sup>:

$$B_{I\alpha}^{n'} = B_{I\alpha}^n - \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^I B(0, t)_\beta - \hat{\sigma}_{\alpha,\beta\gamma}^I B(0, t)_{\gamma\beta} - \hat{\sigma}_{\alpha,\beta\gamma\delta}^I B(0, t)_{\delta\gamma\beta} + \dots, \quad (5.34)$$

Introduciendo el operador campo eléctrico del electron  $i$  sobre el núcleo  $I$ ,

$$\mathbf{E}_I^i = e \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3}, \quad (5.35)$$

los operadores para la contribución diamagnética, como en (1.41) son

$$\hat{\sigma}_{\alpha\beta}^I = \frac{e}{2m_e c^2} \sum_{i=1}^n (r_{i\lambda} E_{I\lambda}^i \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} E_{I\beta}^i), \quad (5.36)$$

$$\hat{\sigma}_{\alpha,\beta\gamma}^I = \frac{e}{3m_e c^2} \sum_{i=1}^n (r_{i\lambda} E_{I\lambda}^i \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} E_{I\beta}^i) r_{i\gamma}, \quad (5.37)$$

$$\hat{\sigma}_{\alpha,\beta\gamma\delta}^I = \frac{e}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^n (r_{i\lambda} E_{I\lambda}^i \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} E_{I\beta}^i) r_{i\gamma} r_{i\delta}, \quad (5.38)$$

Las contribuciones diamagnéticas al tensor apantallamiento son

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^{dI} &= \langle a | \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^I | a \rangle \\ \sigma_{\alpha,\beta\gamma}^{dI} &= \langle a | \hat{\sigma}_{\alpha,\beta\gamma}^I | a \rangle, \end{aligned} \quad (5.39)$$

<sup>2</sup>la coma separa índices de una componente del momento magnético nuclear y un grupo de índices relativos al campo magnético y sus derivadas espaciales

etc.. Las contribuciones paramagnéticas son obtenidas via teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, sección 1.3.4:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{pI}}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle a | B_{I\alpha}^n | j \rangle \langle j | m_{\beta} | a \rangle), \quad (5.40)$$

$$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^{\text{pI}}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle a | B_{I\alpha}^n | j \rangle \langle j | m_{\beta\gamma} | a \rangle), \quad (5.41)$$

$$\sigma_{\alpha,\beta\gamma\delta}^{\text{pI}}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle a | B_{I\alpha}^n | j \rangle \langle j | m_{\beta\gamma\delta} | a \rangle). \quad (5.42)$$

Así el campo magnético inducido sobre el núcleo  $I$  por los electrones de una molécula en un campo magnético no uniforme es

$$\Delta \langle B_{I\alpha}^n \rangle = -\sigma_{\alpha\beta}^I B(0, t)_{\beta} - \sigma_{\alpha,\beta\gamma}^I B(0, t)_{\gamma\beta} - \sigma_{\alpha,\beta\gamma\delta}^I B(0, t)_{\delta\gamma\beta} + \dots, \quad (5.43)$$

donde los apantallamientos dinámicos magnéticos totales son [6]

$$\sigma_{\alpha\beta}^I(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}^{\text{pI}}(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}^{\text{dI}}, \quad (5.44)$$

$$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^I(\omega) = \sigma_{\alpha,\beta\gamma}^{\text{pI}}(\omega) + \sigma_{\alpha,\beta\gamma}^{\text{dI}}, \quad (5.45)$$

$$\sigma_{\alpha,\beta\gamma\delta}^I(\omega) = \sigma_{\alpha,\beta\gamma\delta}^{\text{pI}}(\omega) + \sigma_{\alpha,\beta\gamma\delta}^{\text{dI}}. \quad (5.46)$$

## 5.4 Dependencia con el origen de las propiedades magnéticas

Los tensores moleculares que describen las propiedades magnéticas no están unívocamente definidos: ellos dependen del origen del sistema de coordenadas; así para un cambio en el origen,

$$\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' + \mathbf{d}, \quad (5.47)$$

las contribuciones a la susceptibilidades diamagnéticas dipolo-cuadrupolo se transforman de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
\chi_{\gamma\alpha;\beta}^d(\mathbf{r}'') &= \chi_{\gamma\alpha;\beta}^d(\mathbf{r}') - \frac{2}{3}\chi_{\gamma\alpha}^d(\mathbf{r}')d_\beta + \frac{e}{6m_e c^2} \\
&\times [2(\langle a|\mu_{\alpha\beta}(\mathbf{r}')|a\rangle d_\gamma + \langle a|\mu_{\beta\gamma}(\mathbf{r}')|a\rangle d_\alpha \\
&- 2\langle a|\mu_{\beta\nu}(\mathbf{r}')|a\rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma}) \\
&- (\langle a|\mu_\alpha(\mathbf{r}')|a\rangle d_\gamma + \langle a|\mu_\gamma(\mathbf{r}')|a\rangle d_\alpha \\
&- 2\langle a|\mu_\nu(\mathbf{r}')|a\rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma})d_\beta \\
&+ (\langle a|\mu_\beta(\mathbf{r}')|a\rangle + ned_\beta)(d_\nu^2 \delta_{\alpha\gamma} - d_\alpha d_\gamma)]. \quad (5.48)
\end{aligned}$$

siendo  $\mu_\nu$  y  $\mu_{\alpha\beta}$  los momentos multipolares eléctricos.

La correspondiente transformación de las contribuciones paramagnéticas estáticas se establecen a partir de las ecuaciones de dependencia con el origen de los momentos magnéticos cuadrupolares y dipolares, es decir:

$$m_\gamma(\mathbf{r}'') = m_\gamma(\mathbf{r}') + \frac{e}{2m_e c} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\lambda P_\mu, \quad (5.49)$$

$$\begin{aligned}
m_{\alpha\beta}(\mathbf{r}'') &= m_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') + \frac{e}{6m_e c} \sum_{i=1}^n [p_\delta(r_\beta - r'_\beta) + (r_\beta - r'_\beta)p_\delta]_i \epsilon_{\alpha\gamma\delta} d_\gamma \\
&+ \frac{e}{3m_e c} \sum_{i=1}^n [(r_\gamma - r'_\gamma)p_\delta]_i \epsilon_{\alpha\gamma\delta} d_\beta - \frac{e}{3m_e c} \epsilon_{\alpha\gamma\delta} d_\beta d_\gamma P_\delta. \quad (5.50)
\end{aligned}$$

A su vez , la susceptibilidad paramagnética se transforma

$$\chi_{\gamma,\alpha\beta}^p(\mathbf{r}'') = \chi_{\gamma,\alpha\beta}^p(\mathbf{r}') + \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3 + \mathcal{A}_4 + \mathcal{A}_5 + \mathcal{A}_6 + \mathcal{A}_7, \quad (5.51)$$

con,

$$\mathcal{A}_1 = \frac{e}{2m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Re}(\langle a|m_{\alpha\beta}(\mathbf{r}')|j\rangle \langle j|P_\mu|a\rangle) \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\lambda$$

$$= \frac{e}{3m_e c^2} (\langle a | \mu_{\beta\nu}(\mathbf{r}') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma} - \langle a | \mu_{\beta\gamma}(\mathbf{r}') | a \rangle d_\alpha) \quad (5.52)$$

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{e}{6m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \\ &\quad \times \text{Re}(\langle a | \sum_{i=1}^n [p_\delta(r_\beta - r'_\beta) + (r_\beta - r'_\beta)p_\delta]_i | j \rangle \langle j | m_\gamma(\mathbf{r}') | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} d_\sigma \\ &= \frac{1}{3} (\chi_{\nu\gamma} d_\nu \delta_{\alpha\beta} - \chi_{\alpha\gamma}) d_\beta \\ &\quad + \frac{e}{3m_e c^2} (\langle a | \mu_{\beta\nu}(\mathbf{r}') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma} - \langle a | \mu_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') | a \rangle d_\gamma) \end{aligned} \quad (5.53)$$

$$\begin{aligned} A_3 &= \frac{e^2}{12m_e^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Re}(\langle a | \sum_{i=1}^n [p_\delta(r_\beta - r'_\beta) + (r_\beta - r'_\beta)p_\delta]_i | j \rangle \\ &\quad \times \langle j | P_\mu | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\sigma d_\lambda \\ &= -\frac{e}{6m_e c^2} \langle a | \mu_\beta(\mathbf{r}') | a \rangle (d_\nu^2 \delta_{\alpha\gamma} - d_\alpha d_\gamma) \end{aligned} \quad (5.54)$$

$$\begin{aligned} A_4 &= \frac{e}{3m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Re}(\langle a | \sum_{i=1}^n [(r_\sigma - r'_\sigma) p_\delta]_i | j \rangle \langle j | m_\gamma(\mathbf{r}') | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} d_\beta \\ &= -\frac{2}{3} \chi_{\alpha\gamma}^p(\mathbf{r}') d_\beta \end{aligned} \quad (5.55)$$

$$\begin{aligned} A_5 &= \frac{e^2}{6m_e^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Re}(\langle a | \sum_{i=1}^n [(r_\sigma - r'_\sigma) p_\delta]_i | j \rangle \langle j | P_\mu | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\beta d_\lambda \\ &= \frac{e}{6m_e c^2} (\langle a | \mu_\gamma(\mathbf{r}') | a \rangle d_\alpha - \langle a | \mu_\nu(\mathbf{r}') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma}) d_\beta, \end{aligned} \quad (5.56)$$

$$\begin{aligned} A_6 &= -\frac{e}{3m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Re}(\langle a | P_\delta | j \rangle \langle j | m_\gamma(\mathbf{r}') | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} d_\beta d_\sigma \\ &= \frac{e}{6m_e c^2} (\langle a | \mu_\alpha(\mathbf{r}') | a \rangle d_\gamma - \langle a | \mu_\nu(\mathbf{r}') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma}) d_\beta \end{aligned} \quad (5.57)$$

$$\begin{aligned} A_7 &= -\frac{e^2}{6m_e^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Re}(\langle a | P_\delta | j \rangle \langle j | P_\mu | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\beta d_\lambda d_\sigma \\ &= -\frac{e^2}{6m_e c^2} n d_\beta (d_\nu^2 \delta_{\alpha\gamma} - d_\alpha d_\gamma), \end{aligned} \quad (5.58)$$

donde se han utilizado relaciones hiperviriales fuera de la diagonal para relacionar la suma sobre los estados excitados con los valores medios, ecs. (2.36)-(2.38). Sumando las siete expresiones, en el caso estático, la dependencia con el origen de la susceptibilidad magnética total mixta dipolo-cuadrupolo es descrita a través

de una expresión simple:

$$\chi_{\gamma,\alpha\beta}(\mathbf{r}'') = \chi_{\gamma,\alpha\beta}(\mathbf{r}') - \chi_{\gamma\alpha}d_{\beta} + \frac{1}{3}\chi_{\gamma\delta}d_{\delta}\delta_{\alpha\beta}. \quad (5.59)$$

Mientras la ec. (5.48) es exacta para cualquier conjunto de funciones de bases, la relación (5.59) para la dependencia con el origen de la magnetizabilidad dipolo-cuadrupolo es cierta *sólo* si  $|a\rangle$  y  $|j\rangle$  son los autoestados exactos del Hamiltoniano modelo (por ejemplo los *verdaderos* autoestados de Hartree-Fock), como se desprende del cumplimiento de los teoremas hiperviriales (ver sección 2.3.2).

Expresiones similares se obtienen para las contribuciones diamagnéticas del tensor apantallamiento magnético que surgen de los cuadrupolos magnéticos

$$\begin{aligned} \sigma_{\gamma,\alpha\beta}^{dI}(\mathbf{r}'') &= \sigma_{\gamma,\alpha\beta}^{dI}(\mathbf{r}') - \frac{2}{3}\sigma_{\gamma\alpha}^{dI}(\mathbf{r}')d_{\beta} \\ &+ \frac{e}{3m_e c^2} [(\langle a|E_{I\nu}^n|a\rangle d_{\nu}\delta_{\gamma\alpha} - \langle a|E_{I\alpha}^n|a\rangle d_{\gamma})d_{\beta} \\ &- \langle a|\sum_{i=1}^n (r_{i\beta} - r'_{\beta})E_{I\nu}^i|a\rangle d_{\nu}\delta_{\gamma\alpha} \\ &+ \langle a|\sum_{i=1}^n (r_{i\beta} - r'_{\beta})E_{I\alpha}^i|a\rangle d_{\gamma}]. \end{aligned} \quad (5.60)$$

Para la componente paramagnética estática se encuentra una expresión que involucra tres nuevos términos

$$\sigma_{\gamma,\alpha\beta}^{pI}(\mathbf{r}'') = \sigma_{\gamma,\alpha\beta}^{pI}(\mathbf{r}') + B_1 + B_2 + B_3, \quad (5.61)$$

donde

$$\begin{aligned} B_1 &= -\frac{e}{6m_e c\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re}(\langle a|B_{I\gamma}^n|j\rangle \langle j|\sum_{i=1}^n [p_{\delta}(r_{\beta} - r'_{\beta}) + (r_{\beta} - r'_{\beta})p_{\delta}]_i|a\rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} d_{\sigma} \\ &= -\frac{1}{3}(\sigma_{\gamma\alpha}^I d_{\beta} - \sigma_{\gamma\nu}^I d_{\nu}\delta_{\alpha\beta}) + \frac{e}{3m_e c^2} [\langle a|\sum_{i=1}^n (r_{i\beta} - r'_{\beta})E_{I\nu}^i|a\rangle d_{\nu}\delta_{\alpha\gamma} \end{aligned}$$

$$-\langle a | \sum_{i=1}^n (r_{i\beta} - r'_\beta) E_{I\alpha}^i | a \rangle d_\gamma], \quad (5.62)$$

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{e}{3m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re}(\langle a | B_{I\gamma}^n | j \rangle \langle j | \sum_{i=1}^n [(r_\nu - r'_\nu) p_\delta]_i | a \rangle) \epsilon_{\alpha\nu\delta} d_\beta \\ &= -\frac{2}{3} \sigma_{\gamma\alpha}^I(\mathbf{r}') d_\beta, \end{aligned} \quad (5.63)$$

$$\begin{aligned} B_3 &= \frac{e}{3m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re}(\langle a | B_{I\gamma}^n | j \rangle \langle j | P_\delta | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} d_\beta d_\sigma \\ &= -\frac{e}{3m_e c^2} (\langle a | E_{I\nu}^n | a \rangle d_\nu \delta_{\gamma\alpha} - \langle a | E_{I\alpha}^n | a \rangle d_\gamma) d_\beta. \end{aligned} \quad (5.64)$$

También en este caso las identidades se satisfacen si  $|a\rangle$  y  $|j\rangle$  son autofunciones del Hamiltoniano de Hartree-Fock. Así la expresión para la contribución cuadrupolar magnética total es

$$\sigma_{\gamma,\alpha\beta}^I(\mathbf{r}'') = \sigma_{\gamma,\alpha\beta}^I(\mathbf{r}') - \sigma_{\gamma\alpha}^I d_\beta + \frac{1}{3} \sigma_{\gamma\delta}^I d_\delta \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.65)$$

## 5.5 Cálculo de $\chi_{\alpha,\beta\gamma}^p$ en el formalismo torque

Si se realizan transformaciones infinitesimales canónicas en el Hamiltoniano [6], los tensores moleculares pueden definirse en diferentes formalismos, que puede entenderse como un cambio de medida. Esto se logra empleando la relación hipervirial fuera de la diagonal deducida en la sección 2.3.1, ec. (2.38)

$$\langle a | R | j \rangle = \frac{i}{\omega_{ja}} \langle a | K_n^N | j \rangle \quad (5.66)$$

donde los operadores  $F_n^N$  y  $K_n^N$ , definidos en (2.32), corresponden respectivamente a la fuerza y el torque ejercidos por los núcleos sobre los electrones en ausencia de perturbación magnética. Si se cumple el teorema del hipervirial para los autoestados  $|j\rangle$ , ambos lados de la igualdad (5.66) son equivalentes, correspondiendo a medidas diferentes que deberán conducir a resultados similares.

Así, la contribución paramagnética a utilizar en este formalismo, aplicando la condición (5.66) a la susceptibilidad paramagnética mixta dipolo-cuadrupolo  $\chi_{\gamma,\beta\alpha}^p$ , definida por la ecuación (5.19) es

$$\chi_{\gamma,\beta\alpha}^{p(k)}(\omega) = \frac{-e}{2m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle a | K_{n\gamma}^N | j \rangle \langle j | m_{\alpha\beta} | a \rangle)$$

y se cumple

$$\chi_{\gamma,\beta\alpha}^{(k)}(\omega) = \chi_{\gamma,\beta\alpha}^{p(k)}(\omega) + \chi_{\gamma,\beta\alpha}^d \quad (5.67)$$

que es equivalente a la ec. (5.26).

### Dependencia con el origen

La contribución diamagnética de la susceptibilidad dipolo-cuadrupolo se transforma como en (5.48) ante un cambio de origen dado por la ec. (5.47), asimismo la transformación de los momentos magnéticos dipolares y cuadrupolares, para la misma traslación, la expresan las ecuaciones (5.49) y (5.50). El operador torque a su vez toma la forma

$$K_{n\gamma}^N(\mathbf{r}'') = K_{n\gamma}^N(\mathbf{r}') + \epsilon_{\gamma\lambda\mu} F_{n\mu}^N d_\lambda, \quad (5.68)$$

Por su parte la susceptibilidad paramagnética en (5.67) se transforma en:

$$\chi_{\gamma,\alpha\beta}^{p(k)}(\mathbf{r}'') = \chi_{\gamma,\alpha\beta}^{p(k)}(\mathbf{r}') + T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6 + T_7, \quad (5.69)$$

con,

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{e}{2m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Im}(\langle a | m_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') | j \rangle \langle j | F_{n\mu}^N | a \rangle) \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\lambda \\ &= \frac{e}{3m_e c^2} (\langle a | \mu_{\beta\nu}(\mathbf{r}') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma} - \langle a | \mu_{\beta\gamma}(\mathbf{r}') | a \rangle d_\alpha) \end{aligned} \quad (5.70)$$

$$\begin{aligned}
T_2 &= \frac{e}{6m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Im}(\langle a | \sum_{i=1}^n [p_\delta(r_\beta - r'_\beta) + (r_\beta - r'_\beta)p_\delta]_i | j \rangle \langle j | K_{n\gamma}^N(r') | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} d_\sigma \\
&= \frac{1}{3} (\chi_{\nu\gamma} d_\nu \delta_{\alpha\beta} - \chi_{\alpha\gamma}) d_\beta \\
&\quad + \frac{e}{3m_e c^2} (\langle a | \mu_{\beta\nu}(r') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma} - \langle a | \mu_{\alpha\beta}(r') | a \rangle d_\gamma) \quad (5.71)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_3 &= \frac{e^2}{6m_e^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Im}(\langle a | \sum_{i=1}^n [p_\delta(r_\beta - r'_\beta) + (r_\beta - r'_\beta)p_\delta]_i | j \rangle \\
&\quad \times \langle j | F_{n\mu}^N | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\sigma d_\lambda \\
&= -\frac{e}{6m_e c^2} \langle a | \mu_\beta(r') | a \rangle (d_\nu^2 \delta_{\alpha\gamma} - d_\alpha d_\gamma) \quad (5.72)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_4 &= \frac{e}{3m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Im}(\langle a | \sum_{i=1}^n [(r_\sigma - r'_\sigma) p_\delta]_i | j \rangle \langle j | K_{n\gamma}^N(r') | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} d_\beta \\
&= -\frac{2}{3} \chi_{\alpha\gamma}^p(r') d_\beta \quad (5.73)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_5 &= \frac{e^2}{3m_e^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Im}(\langle a | \sum_{i=1}^n [(r_\sigma - r'_\sigma) p_\delta]_i | j \rangle \langle j | F_{n\mu}^N | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\beta d_\lambda \\
&= \frac{e}{6m_e c^2} (\langle a | \mu_\gamma(r') | a \rangle d_\alpha - \langle a | \mu_\nu(r') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma}) d_\beta, \quad (5.74)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_6 &= -\frac{e}{3m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Im}(\langle a | P_\delta | j \rangle \langle j | K_{n\gamma}^N(r') | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} d_\beta d_\sigma \\
&= \frac{e}{6m_e c^2} (\langle a | \mu_\alpha(r') | a \rangle d_\gamma - \langle a | \mu_\nu(r') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma}) d_\beta \quad (5.75)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_7 &= -\frac{e^2}{3m_e^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \text{Im}(\langle a | P_\delta | j \rangle \langle j | F_{n\mu}^N | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\beta d_\lambda d_\sigma \\
&= -\frac{e^2}{6m_e c^2} n d_\beta (d_\nu^2 \delta_{\alpha\gamma} - d_\alpha d_\gamma). \quad (5.76)
\end{aligned}$$

Bajo los mismos conceptos que para un cambio de origen en el *formalismo impulso angular*, se obtiene para la susceptibilidad magnética mixta total en el *formalismo torque* una relación análoga a las ecs. (5.59) y (5.65), y como éstas sólo será válida si  $|a\rangle$  y  $|j\rangle$  son los *verdaderos* autoestados de Hartree-Fock [10].

$$\chi_{\gamma,\alpha\beta}^{(k)}(r'') = \chi_{\gamma,\alpha\beta}^{(k)}(r') - \chi_{\gamma\alpha}^{(k)} d_\beta + \frac{1}{3} \chi_{\gamma\delta}^{(k)} d_\delta \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.77)$$

## 5.6 Aplicaciones

### 5.6.1 Introducción

Como se ha dicho anteriormente las expresiones de transformación se cumplen exactamente para las componentes diamagnéticas para cualquier cálculo efectuado con un conjunto al azar de funciones gaussianas de base; las ecuaciones para la contribución paramagnética<sup>3</sup> son válidas sólo si  $|a\rangle$  y  $|j\rangle$  son los autoestados exactos en el hamiltoniano modelo, lo que significa que el teorema hipervirial se verifica exactamente [10]. Por lo tanto las ecs. (5.59) y (5.65) pueden ser usadas como chequeo de la calidad de los cálculos presentados en este trabajo (involucrando diferentes orígenes) que deben, en el límite Hartree-Fock, dar resultados coincidentes.

### 5.6.2 Molécula de Agua

Se utilizaron siete conjuntos de bases gaussianas de calidad creciente para evaluar la susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo y la contribución del cuadrupolo magnético al apantallamiento magnético nuclear en la molécula de agua en presencia de un campo magnético estático con gradiente espacialmente uniforme. El armado y descripción de las bases se muestran en la Tabla 5.1.

La base I, denominada 6-31G\*, se obtuvo de la referencia [99]. La base II [98], es una base pequeña que fue explícitamente desarrollada para calcular polarizabilidades moleculares eléctricas. La base III se obtuvo a partir de la base 6-31G [99], agregándole funciones de polarización, con la *idea* discutida en el capítulo 3. La base IV se construyó a partir del sustrato (11s7p/5s) dado por las Tablas de van

<sup>3</sup>y consecuentemente las ecs. (5.59) y (5.65) que relacionan la magnetizabilidad total dipolo-cuadrupolo y los efectos de cuadrupolo magnético en el apantallamiento nuclear cuando realizamos un cambio de origen de coordenadas.

Bases	Esquema de contracción		Número de	Número de	SCF energía (a.u.)
	GTO	CGTO	GTO	CGTOS	
I	6-31G*		42	25	-76.023088
II	(10s6p4d/6s4p)	[5s3p2d/3s2p]	88	44	-76.054459
III	6-31G POL		108	44	-76.028243
IV	(11s7p2d/5s1p)	[6s5p2d/3s1p]	60	45	-76.052283
V	(13s8p3d/8s2p)	[8s6p3d/6s2p]	83	68	-76.064476
VI	(15s8p4d/10s3p)	no contraída	101	101	-76.065283
VII	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraída	123	123	-76.065798

Tabla 5.1: Especificación de bases y energías SCF, para la molécula de agua.

Duijneveldt [51], y adicionándole dos conjuntos de funciones 3- $d$  con exponentes 0.77003 y 0.22809 sobre el oxígeno y un conjunto 1- $p$  sobre el hidrógeno con exponente 0.361. La base V se formó a partir del sustrato (13s8p/8s) obtenido de la Ref. [22] con exponentes para las funciones 3- $d$  sobre el oxígeno de 1.59018, 0.47727, y 0.1754; y exponentes para las funciones 2- $p$  sobre el hidrógeno de 1.11051 y 0.25834.

En la base VI se utilizó el mismo sustrato (13s8p/8s) que para la base V aumentándolo con dos funciones  $s$  difusas sobre el oxígeno, con exponentes 0.076666 y 0.030666 para mejorar la descripción en las regiones externas del dominio molecular. Los exponentes de funciones 3- $d$  para el oxígeno son 4.0, 1.21887, 0.36102 y 0.1, y los exponentes para el conjunto 2- $p$  sobre el hidrógeno son 1.5, 0.4, y 0.1.

La base VII es idéntica a la base VI, con el agregado de un set de funciones 4f sobre el oxígeno, con exponente 0.41, y un set de funciones 3d sobre el hidrógeno,

con exponente 0.235.

La calidad global de los conjuntos de bases Gaussianas utilizadas puede juzgarse a partir de las energías del cálculo autoconsistente SCF presentadas en la Tabla 5.1.

En la Tabla 5.2 se informan las susceptibilidades teóricas mixtas dipolo-cuadrupolo en el agua, calculadas asumiendo el origen de coordenadas en el centro de masa de la molécula. Como puede verse la contribución diamagnética (contrariamente a lo que sucedía con la susceptibilidad dipolar) es sensible a la calidad de la base, aún siendo un valor medio sobre la función de onda no perturbada. Las contribuciones paramagnéticas son aún más dependientes de la calidad de la función de onda electrónica. Si bien, en esta tabla, los signos de algunas componentes son incorrectos para la base I, se observa que a medida que se extiende la base los resultados se acercan al límite Hartree-Fock.

En la Tabla 5.3 se muestran las susceptibilidades magnéticas con origen en el átomo de hidrógeno, las evaluadas directamente a partir de la ec. (5.26) y aquellas obtenidas a partir de las susceptibilidades informadas en la Tabla 5.2, utilizando la ec (5.59) que sólo tiene validez en el límite de base completa. Observando la Tabla 5.3, se ve que las diferencias, que son grandes para las bases más pequeñas, se achican y casi desaparecen para la base VII, confirmando la presunción de que esta base prácticamente converge al límite Hartree-Fock.

Es remarcable que en la base II, tanto para la contribución diamagnética como para la paramagnética de la susceptibilidad mixta evaluadas con origen en el *c.m.*, se observen valores muy próximos a los obtenidos con bases más extensas. Este resultado resultará útil en el estudio de moléculas más grandes, pudiendo ayudar a la construcción del conjunto de bases no muy extensas necesarias para evaluar (5.26). Sin embargo observando la Tabla 5.3 se pone de manifiesto que la

Comp. †		Bases						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
113	$\chi^d$	32.167	35.335	41.441	37.055	35.083	35.718	35.586
	$\chi^p$	1.474	-7.668	-6.658	-5.951	-7.617	-7.864	-7.752
	$\chi$	33.641	27.667	34.783	31.104	27.467	27.854	27.834
131	$\chi^d$	-0.247	-1.373	-3.014	-2.271	-1.375	-1.645	-1.789
	$\chi^p$	-0.859	1.841	2.594	2.179	1.887	1.976	2.053
	$\chi$	-1.106	0.468	-0.420	-0.092	0.512	0.331	0.264
223	$\chi^d$	11.162	15.525	21.263	18.084	15.296	16.101	16.322
	$\chi^p$	2.005	-3.306	-2.993	-2.197	-3.019	-3.252	-3.516
	$\chi$	13.167	12.219	18.270	15.887	12.278	12.849	12.805
232	$\chi^d$	-21.252	-21.182	-23.192	-21.242	-21.162	-21.262	-21.053
	$\chi^p$	-1.923	3.673	3.165	2.408	3.597	3.693	3.856
	$\chi$	-23.175	-17.509	-20.028	-18.834	-17.565	-17.569	-17.197
311	$\chi^d$	-0.247	-1.373	-3.014	-2.271	-1.375	-1.645	-1.789
	$\chi^p$	-0.012	-0.859	-1.123	-0.789	-0.804	-0.859	-0.930
	$\chi$	-0.259	-2.232	-4.137	-3.060	-2.179	-2.504	-2.718
322	$\chi^d$	-21.252	-21.182	-23.192	-21.242	-21.162	-21.262	-21.053
	$\chi^p$	-2.570	1.691	1.240	0.493	1.636	1.772	1.878
	$\chi$	-23.822	-19.492	-21.952	-20.749	-19.526	-19.489	-19.175
333	$\chi^d$	21.499	22.555	26.206	23.513	22.537	22.907	22.841
	$\chi^p$	2.582	-0.832	-0.117	0.296	-0.833	-0.914	-0.948
	$\chi$	24.082	21.723	26.090	23.809	21.704	21.993	21.893

† Componentes no nulas.

Tabla 5.2: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del H<sub>2</sub>O con origen en el c.m†.

Comp.†		Bases						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
112	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	384.088	304.296	272.147	267.119	230.990	224.883	226.020
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	225.504	227.114	225.568	226.680	224.376	224.590	225.226
	Diff.	158.584	77.182	46.579	40.438	6.614	0.293	0.794
113	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	-234.471	-185.576	-143.506	-140.445	-127.870	-123.456	-126.982
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	-121.565	-128.647	-120.467	-124.911	-126.963	-126.722	-127.180
	Diff.	-112.906	-56.929	-23.040	-15.534	-0.907	3.266	0.198
121	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	-28.051	-0.648	-5.064	0.763	0.078	0.863	-0.081
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-28.051	-0.648	-5.064	0.763	0.078	0.863	-0.081
131	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	14.819	2.145	6.179	5.505	2.624	1.799	0.460
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	-1.106	0.468	-0.420	-0.092	0.512	0.331	0.264
	Diff.	15.926	1.677	6.599	5.597	2.112	1.469	0.195
211	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	-69.394	-74.731	-73.645	-77.636	-74.776	-75.024	-73.854
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	-70.685	-74.112	-72.367	-73.886	-73.563	-73.722	-73.621
	Diff.	1.291	-0.619	-1.278	-3.751	-1.213	-1.301	-0.233
222	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	196.257	180.625	159.393	162.158	150.306	148.759	147.834
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	141.369	148.225	144.734	147.771	147.126	147.445	147.242
	Diff.	54.888	32.400	14.659	14.387	3.180	1.314	0.592
223	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	-200.230	-166.584	-145.914	-148.692	-143.053	-140.468	-139.648
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	-132.782	-140.807	-131.152	-136.671	-139.614	-139.372	-139.206
	Diff.	-67.449	-25.777	-14.762	-12.022	-3.439	-1.096	-0.442

Tabla 5.3: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del H<sub>2</sub>O con origen en el H<sub>1</sub>†, evaluada via las ecs. (5.26)<sup>a</sup> y (5.59)<sup>b</sup>.

(Continuación)

Comp.		Bases						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
232	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	84.720	27.039	8.522	8.042	-11.146	-14.457	-15.945
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-23.175	-17.509	-20.028	-18.834	-17.565	-17.569	-17.197
	Diff.	107.896	44.548	28.549	26.876	6.419	3.112	1.251
233	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-126.863	-105.893	-85.748	-84.522	-75.530	-73.735	-73.981
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-70.685	-74.112	-72.367	-73.886	-73.563	-73.722	-73.621
	Diff.	-56.178	-31.781	-13.381	-10.636	-1.967	-0.013	-0.360
311	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	45.613	46.890	39.790	41.195	45.880	45.792	48.170
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	49.918	49.547	47.302	49.049	49.364	49.147	48.789
	Diff.	-4.305	-2.657	-7.512	-7.854	-3.485	-3.354	-0.619
322	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	106.947	75.747	53.883	53.615	37.389	34.868	33.407
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	26.355	32.287	29.487	31.361	32.018	32.161	32.332
	Diff.	80.592	43.460	24.396	22.254	5.372	2.707	1.075
323	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-94.326	-33.756	-19.688	-16.741	-4.328	-1.134	-0.597
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-94.326	-33.756	-19.688	-16.741	-4.328	-1.134	-0.597
332	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	376.705	285.166	270.195	268.149	235.086	230.815	226.639
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	218.713	225.693	224.215	227.137	224.667	225.134	224.508
	Diff.	157.992	59.473	45.980	41.012	10.419	5.680	2.131
333	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-152.560	-122.637	-93.672	-94.810	-83.269	-80.660	-81.577
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-76.273	-81.834	-76.789	-80.410	-81.382	-81.308	-81.120
	Diff.	-76.288	-40.804	-16.883	-14.400	-1.887	0.648	-0.456

† Componentes no nulas.

‡ Coordenadas en bohr:  $H_1 = (0, 1.43153, -0.985265576)$ .

base II no garantiza un buen grado de independencia con el origen.

Para el caso del apantallamiento cuadrupolar magnético se observa que las componentes paramagnéticas varían fuertemente con la calidad de la base tanto para el oxígeno como para el hidrógeno. Igual comportamiento se manifiesta para las contribuciones diamagnéticas en el átomo de oxígeno, no así para las contribuciones diamagnéticas en el hidrógeno, las cuales dependen muy poco de la calidad de la función de onda electrónica. En las Tablas 5.4 y 5.5 sólo mostramos cómo convergen las estimaciones teóricas para las bases más extensas (VI y VII). Las contribuciones al apantallamiento cuadrupolar magnético fueron evaluadas en el *c.m* y en el núcleo en cuestión. Estos valores no son los mismos sino, que como se ha visto, se hallan relacionados a través de la ec. (5.65) y como se ve en las Tablas 5.4 y 5.5 los valores son muy cercanos, lo cual es una prueba de la muy buena calidad de la función de onda utilizada.

	Comp.	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(O_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(O_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(O_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^a(C.M.)$
VI	113	11.038	-278.904	62.695	-292.964	-267.866	-230.270	-230.116
	131	-1.007	15.570	-1.007	15.570	14.563	14.563	14.563
	223	6.595	-273.212	58.095	-279.403	-266.616	-221.308	-221.267
	232	-5.450	253.453	-5.450	253.453	248.003	248.003	248.003
	311	-1.007	24.296	-18.133	28.971	23.289	10.838	10.379
	322	-5.450	255.365	-22.732	259.280	249.915	236.547	237.006
	333	6.457	-279.661	40.865	-288.250	-273.204	-247.385	-247.385
VII	113	11.029	-280.077	62.700	-294.033	-269.048	-231.333	-231.271
	131	-1.020	14.058	-1.020	14.058	13.038	13.038	13.038
	223	6.624	-273.908	58.123	-279.905	-267.284	-221.781	-221.901
	232	-5.425	252.602	-5.425	252.602	247.177	247.177	247.177
	311	-1.020	25.326	-18.136	29.724	24.306	11.588	11.395
	322	-5.425	253.814	-22.712	257.998	248.389	235.285	235.478
	333	6.445	-279.140	40.848	-287.722	-272.696	-246.874	-246.874

† Coordenadas en bohr:  $O_1 = (0, 0.0, 0.124144424)$ .

‡ Componentes no nulas.

Tabla 5.4: Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el oxígeno  $O_1$ †,  $\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^O$ ‡ ec. ( 5.45) y  $\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^a(C.M.)$  ec. ( 5.65) para las bases VI y VII.

	Comp.	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^a(C.M.)$
VI	112	107.377	102.593	219.516	21.322	209.970	240.838	244.908
	113	-74.843	-71.880	-155.104	-10.550	-146.723	-165.654	-170.770
	121	-9.507	-14.696	-9.507	-13.820	-24.204	-23.328	-24.204
	131	6.754	8.872	6.754	10.145	15.626	16.899	15.626
	211	-9.507	3.823	-31.658	3.702	-5.684	-27.954	-26.865
	222	42.478	19.020	102.948	-8.450	61.497	94.498	96.655
	223	-44.363	-24.765	-102.760	-3.550	-69.128	-106.309	-107.903
	232	37.234	54.801	57.496	19.588	92.035	77.084	81.569
	233	-32.970	-22.843	-71.292	4.748	-55.813	-66.544	-69.790
	311	6.754	1.505	21.998	-1.944	8.259	20.054	22.882
	322	37.234	39.856	74.343	4.013	77.090	78.356	79.220
	323	-32.970	-40.472	-49.084	-14.148	-73.442	-63.232	-64.843
	332	83.914	59.965	179.881	6.368	143.879	186.249	189.468
333	-43.988	-41.361	-96.341	-2.069	-85.349	-98.410	-102.102	
VII	112	107.402	101.966	219.556	21.513	209.368	241.069	243.428
	113	-74.858	-69.409	-155.130	-10.549	-144.268	-165.679	-167.709
	121	-9.482	-14.295	-9.482	-14.181	-23.777	-23.663	-23.777
	131	6.731	10.015	6.731	10.181	16.746	16.912	16.746
	211	-9.482	3.130	-31.588	3.518	-6.352	-28.070	-27.570
	222	42.454	18.657	102.892	-8.434	61.111	94.459	95.806
	223	-44.369	-24.456	-102.781	-3.836	-68.825	-106.617	-107.307
	232	37.220	54.405	57.418	19.776	91.625	77.194	80.379
	233	-32.972	-21.787	-71.305	4.916	-54.759	-66.389	-68.236
	311	6.731	-0.604	21.945	-2.203	6.127	19.742	20.663
	322	37.220	39.659	74.294	4.042	76.879	78.336	78.328
	323	-32.972	-39.722	-49.036	-14.867	-72.694	-63.903	-63.686
	332	83.913	60.071	179.839	6.719	143.984	186.558	188.329
333	-43.951	-39.055	-96.239	-1.839	-83.006	-98.078	-98.991	

† Coordenadas en bohr:  $H_1 = (0, 1.43153, -0.985285576)$ .

‡ Componentes no nulas.

Tabla 5.5: Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el hidrógeno  $H_1$ †, evaluada según las ecs. (5.45) y (5.65)<sup>a</sup>, sólo para las bases VI y VII, para la molécula de agua.

### 5.6.3 Molécula de Metano

En este caso se utilizó un conjunto de seis bases de funciones Gaussianas, de calidad creciente, para evaluar susceptibilidades magnéticas mixtas y tensores de apantallamiento magnético mixto dipolo-cuadrupolo para la molécula de metano en presencia de un campo magnético estático con gradiente espacialmente uniforme (Tabla 5.6).

Bases	Esquema de contracción		Número de	Número de	SCF energía (a.u.)
	GTO	CGTO	GTO	CGTOS	
I	(11s7p2d/5s3p)	[6s5p1d/3s1p]	76	51	-40.21301771
II	(11s7p2d/5s2p)	[6s4p1d/3s1p]	88	48	-40.21175161
III	6-31G POL		140	60	-40.19873868
IV	(13s8p4d/8s3p)	[8s6p4d/6s3p]	129	110	-40.21575791
V	(15s8p4d/10s3p)	no contraída	139	139	-40.21580953
VI	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraída	173	173	-40.21588685

Tabla 5.6: Especificación de bases y energías SCF, para la molécula de metano.

Los conjuntos de bases I y II (calidad triple-zeta más funciones de polarización) fueron tomadas de la Ref. [46], y tienen igual sustrato ( $s, p$ ) pero caracterizados por diferentes exponentes para las funciones de polarización. Los resultados relativos fueron publicados, eligiendo un gran conjunto de datos similares para documentar la fuerte dependencia con estos exponentes cuando la extensión del conjunto de base es limitada.

Los conjuntos de bases III-VI son los mismos que se utilizaron en la Ref [21]. Estas bases de calidad creciente fueron exhaustivamente testeadas para estimar la convergencia en el límite Hartree-Fock de numerosas propiedades, en particular

en la base VI se incluyen funciones  $3d$  y  $4f$  sobre el carbono y funciones  $2p$  y  $3d$  sobre el hidrógeno (ver Tabla 5.6).

Los resultados teóricos para la susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo en el metano, asumiendo el origen de coordenadas en el carbono, se presentan en la Tabla 5.7, donde puede observarse que las contribuciones diamagnéticas, calculadas como valores medios sobre la función de onda no perturbada, se ven poco afectadas por la calidad de la base, a diferencia con lo que ocurría en la molécula de agua. Por otro lado las contribuciones paramagnéticas dependen fuertemente de cómo se construye la función de onda. Aún pequeñas variaciones de los exponentes en la funciones de polarización (ver resultados de bases I y II, que son esencialmente del mismo tamaño), producen grandes diferencias en las propiedades calculadas. Sin embargo, observando la Tabla 5.7, se puede concluir que las bases grandes convergen al límite Hartree-Fock.

Comp.†		Bases					
		I	II	III	IV	V	VI
113	$\chi^d$	-51.438	-51.137	-51.472	-51.036	-51.011	-50.986
	$\chi^p$	4.499	25.368	22.754	26.345	26.323	26.381
	$\chi$	-46.939	-25.769	-28.718	-24.691	-24.688	-24.605

† Por simetría:  $\chi_{x,xz}(C_1) = \chi_{z,xz}(C_1)$  y  $\chi_{y,yz}(C_1) = \chi_{z,yz}(C_1)$   
 ‡ Componentes no nulas.

Tabla 5.7: *Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo para la molécula de metano con origen en el carbono†.*

Los mismos comentarios pueden hacerse respecto a la Tabla 5.9, donde las susceptibilidades fueron evaluadas con origen en el hidrógeno en forma directa via la ec. (5.26), y comparadas con la obtenida via la ec. (5.59). Para bases pequeñas

la diferencia entre ambos cálculos es grande mientras que si se mejora la calidad de la base las discrepancias disminuyen hasta hacerse casi despreciables, como en el caso de las bases IV - VI.

	Comp.†	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(C)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(C)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(C)$
I	113	-6.619	32.463	25.843
II	113	-6.604	33.833	27.229
III	113	-6.528	39.960	33.432
IV	113	-6.626	36.779	30.153
V	113	-6.626	36.842	30.216
VI	113	-6.632	36.903	30.272

† Componentes no nulas.

‡ Por simetría:

$$\sigma_{x,zz}(C) = \sigma_{z,xx}(C) = \sigma_{z,zz}(C) = -\sigma_{x,yy}(C) = -\sigma_{y,yz}(C) = -\sigma_{y,zy}(C)$$

Tabla 5.8: *Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el átomo de carbono  $C_1$ †,  $\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^C$ ‡.*

Las componentes paramagnéticas calculadas a través de las contribuciones cuadrupolares magnéticas para el apantallamiento están significativamente afectadas por las características del conjunto de bases. Esto se ve tanto para el apantallamiento del carbono como para el del hidrógeno, observando que para las mejores bases se tiende al límite HF (Tablas 5.8, 5.10).

Comp. †		Bases					
		I	II	III	IV	V	VI
112	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	553.023	418.318	427.381	361.757	360.059	359.495
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	400.203	361.055	373.133	358.530	358.522	357.871
	Diff.	152.820	56.663	54.249	3.227	1.537	1.624
113	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	375.294	273.305	278.721	233.903	232.759	230.206
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	236.048	229.959	235.127	228.828	228.825	228.448
	Diff.	139.247	43.345	43.594	5.075	3.934	1.758
121	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	-77.529	-6.014	-15.701	-2.630	-2.683	-0.793
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-77.529	-6.014	-15.701	-2.630	-2.683	-0.793
131	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	-70.573	-26.743	-34.586	-23.757	-23.744	-24.562
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	-46.939	-25.769	-28.718	-24.691	-24.689	-24.604
	Diff.	-23.634	-0.974	-5.868	0.934	0.945	0.042
211	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	-148.103	-122.097	-126.845	-120.827	-120.842	-119.573
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	-133.401	-120.522	-124.378	-119.510	-119.508	-119.291
	Diff.	-14.702	-1.546	-2.467	-1.317	-1.335	-0.283
222	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	306.601	259.532	264.072	240.536	239.978	239.143
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	266.802	241.103	248.755	239.020	239.015	238.581
	Diff.	39.799	18.429	15.317	1.516	0.963	0.562
223	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{H_1})$	392.097	296.595	311.006	279.279	278.883	278.211
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{H_1})$	329.925	281.498	292.563	278.210	278.203	277.654
	Diff.	62.172	15.098	18.443	1.069	0.680	0.556

Tabla 5.9: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo, para  $\text{CH}_4$ , con origen en el  $\text{H}_1^\dagger$ ; evaluada via las ecs. (5.26)<sup>a</sup> y (5.59)<sup>b</sup>.

(Continuación).

Comp.†		Bases					
		I	II	III	IV	V	VI
232	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-53.770	-3.453	-2.301	21.618	22.382	23.446
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	46.939	25.769	28.718	24.691	24.689	24.608
	Diff.	-100.709	-29.222	-31.019	-3.073	-2.308	-1.163
233	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-158.498	-137.435	-137.227	-119.709	-119.136	-119.570
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-133.401	-120.552	-124.378	-119.510	-119.508	-119.291
	Diff.	-25.097	-16.883	-12.849	-0.199	0.371	-0.280
311	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-120.477	-108.826	-113.177	-107.335	-107.306	-108.559
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-141.268	-111.012	-116.666	-109.197	-109.194	-108.956
	Diff.	20.791	2.186	3.489	1.862	1.888	0.397
322	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-103.674	-85.536	-80.892	-61.959	-61.179	-60.547
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-47.390	-59.474	-59.230	-59.815	-59.815	-59.746
	Diff.	-56.284	-26.062	-21.661	-2.144	-1.363	-0.800
323	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-87.924	-21.352	-26.083	-1.512	-0.962	-0.792
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-87.924	-21.352	-26.083	-1.512	-0.962	-0.792
332	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	542.628	402.980	417.000	362.875	361.788	359.523
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	400.203	361.655	373.133	358.530	358.523	357.872
	Diff.	142.424	41.326	43.867	4.345	3.265	1.651
333	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	224.150	194.362	194.068	169.294	168.485	169.105
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	188.658	170.486	175.896	169.013	169.009	168.702
	Diff.	35.493	23.876	18.172	0.281	-0.524	0.403

† Componentes no nulas.

‡ Coordenadas en bohr:  $H_1 = (0, 1.68340, 1.19034)$

	Comp.	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(C)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(C)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(C)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^n(C)$
V	112	99.085	95.666	212.558	28.645	194.751	241.204	242.974
	113	67.857	64.567	148.094	17.411	132.424	165.505	166.523
	121	-10.625	-15.975	-10.625	-16.085	-26.599	-26.709	-26.599
	131	-9.720	-14.374	-9.720	-14.218	-24.094	-23.938	-24.094
	211	-10.625	-0.953	-37.483	4.423	-11.578	-33.060	-32.950
	222	40.112	27.516	104.794	-0.236	67.627	104.558	105.074
	223	45.596	34.504	110.325	10.924	80.100	121.249	121.692
	232	-31.981	-44.437	-47.489	-20.705	-76.418	-68.194	-68.925
	233	-29.487	-26.563	-67.311	-4.186	-56.050	-71.497	-72.124
	311	-9.720	-3.751	-28.711	0.283	-13.471	-28.428	-28.584
	322	-31.981	-33.814	-66.481	-6.203	-65.795	-72.684	-73.415
	323	-29.487	-41.586	-40.453	-24.695	-71.073	-65.148	-65.775
	332	80.223	70.054	182.730	20.035	150.277	202.765	203.798
	333	41.701	37.566	95.192	5.920	79.267	101.113	101.999
VI	112	99.084	95.377	212.554	28.809	194.461	241.363	242.313
	113	67.850	64.532	148.085	17.450	132.382	165.535	166.219
	121	-10.622	-16.101	-10.622	-16.095	-26.722	-26.717	-26.722
	131	-9.724	-14.293	-9.724	-14.301	-24.017	-24.025	-24.017
	211	-10.622	-1.070	-37.480	4.441	-11.692	-33.038	-33.044
	222	40.109	27.495	104.790	-0.203	67.604	104.587	104.908
	223	45.596	34.491	110.324	11.017	80.087	121.341	121.564
	232	-31.978	-44.333	-47.485	-20.734	-76.311	-68.219	-68.673
	233	-29.487	-26.425	-67.311	-4.238	-55.912	-71.549	-72.864
	311	-9.724	-3.665	-28.715	0.219	-13.389	-28.496	-28.488
	322	-31.978	-33.705	-66.477	-6.213	-65.683	-72.690	-73.143
	323	-29.487	-41.454	-40.453	-24.773	-70.941	-65.226	-65.541
	332	80.218	70.018	182.723	20.128	150.236	202.851	203.493
	333	41.702	37.370	95.192	5.994	79.072	101.186	101.631

† Coordenadas en bohr:  $H_1 = (0, 1.683396287, 1.1903493)$ .

‡ Componentes no nulas.

Tabla 5.10: *Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el hidrógeno  $H_1$ †, evaluada según las ecs. (5.45) y (5.65)<sup>a</sup>, sólo para las bases V y VI.*

## 5.6.4 Molécula de Amonio

En este caso se emplean cinco conjuntos de bases Gaussianas, cuyas descripciones y energías se detallan en la Tabla 5.11.

Bases	Esquema Contracción		Número de GTO	Número de CGTOS	SCF energía (a.u.)	1/3(P <sub>α</sub> , P <sub>α</sub> )	n
	GTO	CGTO					
I	6-31G POL		124	52	-56.19637	9.12	10
II	(11s7p2d/5s1p)	[6s5p1d/3s1p]	68	45	-56.21472	9.23	10
III	(13s8p4d/8s3p)	[8s6p4d/6s3p]	112	95	-56.22338	9.90	10
IV	(15s8p4d/10s3p)	no contraída	120	120	-56.22335	9.93	10
V	(15s8p4d1f/10s3p1d)	no contraída	148	148	-56.22353	9.94	10

Tabla 5.11: Especificación de bases y energías SCF, para la molécula de amonio.

La base I es la 6-31G\* extraída de la Ref. [28] y polarizada de acuerdo a los métodos previamente descritos en las Refs. [45, 46]. El sustrato (s/p) para la base II fue tomado de las Tablas de van Duijneveldt (los exponentes que se listan en estas tablas se obtuvieron buscando optimización de energías) [51], y las funciones de polarización son dos conjuntos de funciones 3d sobre el átomo de nitrógeno con exponentes 0.471168 y 0.139565 y un conjunto de funciones 2p sobre el hidrógeno con exponente 1.0.

La base III se construye con el sustrato (13s8p/8s) obtenido también de la Ref. [51]; los exponentes de las funciones 3d sobre el nitrógeno son 1.67, 0.45, 0.16 y 0.065 y los de las funciones 2p sobre el hidrógeno son 4.84, 1.15 y 0.354.

Para la base IV se incrementó el sustrato (s/p) con dos funciones s difusas sobre el nitrógeno con exponentes 0.0564372 y 0.02257488 para lograr una mejor descripción de las regiones externas del dominio molecular. Esto se realizó con el fin de obtener una significativa contribución a la matriz de transición del operador

dipolar. Los exponentes  $3d$  para el nitrógeno son los mismos que en la base III y los exponentes  $2p$  sobre el hidrógeno son 1.50, 0.40 y 0.10.

La base V es igual a la base IV a la que se adiciona un conjunto de funciones  $4f$  sobre el nitrógeno con exponente 0.315 más un conjunto de funciones  $3d$  sobre el hidrógeno con exponente 0.15.

La calidad de cada una de estas bases está reflejada en la representación de la energía SCF y en la verificación de la Regla de Suma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK), ambas expuestas en la Tabla 5.11. Se observa que la predicción TRK mejora hasta un 99% desde la base III a la V.

Las susceptibilidades magnéticas mixtas dipolo-cuadrupolo para esta molécula, fueron calculadas asumiendo el origen de coordenadas tanto en el *c.m* (Tabla 5.12) como en diferentes átomos de hidrógeno (Tablas 5.13 y 5.14).

Como ya fue remarcado, para las moléculas tratadas en las secciones precedentes, aquí también se observa que una base de baja calidad, si bien provee valores prácticamente convergentes para las susceptibilidades diamagnéticas dipolares, afecta sensiblemente a los valores de susceptibilidades diamagnéticas mixtas dipolo-cuadrupolo. Esta dependencia se hace más notable para las contribuciones paramagnéticas.

Observando las Tablas mencionadas vemos que para las bases III - V parece haberse alcanzado el límite HF. Por inspección de las mismas notamos pequeñas diferencias entre los valores de susceptibilidades obtenidas via la ec. (5.26) y la ec. (5.59).

Conclusiones similares se obtuvieron a partir de los cálculos realizados de las contribuciones cuadrupolares magnéticas a las componentes paramagnéticas del apantallamiento magnético (que son severamente afectadas por el cambio de base).

Comp.†		Bases				
		I	II	III	IV	V
111	$\chi^d$	25.981	24.172	24.933	24.934	24.877
	$\chi^p$	-1.166	-0.405	-2.024	-2.114	-2.126
	$\chi$	24.815	23.767	22.909	22.819	22.751
113	$\chi^d$	27.323	25.170	20.930	20.982	21.007
	$\chi^p$	-4.018	-3.696	-4.074	-4.201	-4.353
	$\chi$	23.305	21.474	16.906	16.781	16.654
131	$\chi^d$	-18.634	-17.571	-17.022	-17.090	-17.003
	$\chi^p$	9.234	9.605	9.970	9.957	9.791
	$\chi$	-9.400	-7.966	-7.052	-7.133	-7.212
311	$\chi^d$	-18.634	-17.571	-17.022	-17.090	-17.003
	$\chi^p$	5.370	5.425	6.567	6.597	6.610
	$\chi$	-13.264	-12.146	-10.455	-10.493	-10.393
333	$\chi^d$	37.268	35.143	34.043	34.180	34.005
	$\chi^p$	-10.740	-10.850	-13.135	-13.192	-13.219
	$\chi$	26.528	24.293	20.908	20.988	20.786

† Por simetría

$$\begin{aligned} \chi_{x,xz}(\text{C.M}) &= \chi_{y,yz}(\text{C.M}) & ; & \quad \chi_{x,xz}(\text{C.M}) = \chi_{y,yz}(\text{C.M}), \\ \chi_{x,yy}(\text{C.M}) &= \chi_{y,xy}(\text{C.M}) = \chi_{y,yz}(\text{C.M}_1) = -\chi_{x,xz}(\text{C.M}) \\ \chi_{z,xz}(\text{C.M}) &= \chi_{z,yy}(\text{C.M}) \end{aligned}$$

‡ Componentes no nulas.

Tabla 5.12: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del amonio con origen en el c.m.†.

Comp.		Bases				
		I	II	III	IV	V
111	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	260.845	267.180	257.201	256.997	256.752
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	258.351	261.457	257.163	257.029	256.647
	Diff.	2.494	5.723	0.037	-0.032	0.105
113	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-96.466	-99.165	-100.175	-100.520	-100.677
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-93.787	-97.700	-100.547	-100.649	-100.617
	Diff.	-2.679	-1.465	0.371	0.129	-0.060
122	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-144.993	-148.466	-141.352	-140.516	-139.853
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-141.583	-142.612	-140.036	-139.924	-139.699
	Diff.	-3.410	-5.854	-1.316	-0.592	-0.154
131	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	4.527	10.132	-6.272	-6.678	-6.512
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-9.399	-7.967	-7.051	-7.132	-7.212
	Diff.	13.926	18.099	0.780	0.454	0.700
133	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-115.853	-118.714	-115.849	-116.480	-116.900
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-116.768	-118.845	-117.128	-117.105	-116.948
	Diff.	0.915	0.131	1.279	0.625	0.048
212	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-36.907	-33.768	-24.429	-23.752	-23.228
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-24.815	-23.768	-22.908	-22.823	-22.749
	Diff.	-12.092	-10.000	-1.521	-0.929	-0.479
221	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	397.218	411.781	340.315	337.186	332.969
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	325.489	332.766	328.475	328.498	328.089
	Diff.	71.731	79.015	11.840	8.688	4.880

Tabla 5.13: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del  $\text{NH}_3$  con origen en el  $\text{H}_1^\dagger$ , evaluada via las ecs. (5.26)<sup>a</sup> y (5.59)<sup>b</sup>.

(Continuación)

Comp.		Bases				
		I	II	III	IV	V
223	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-103.369	-105.626	-97.717	-98.919	-101.239
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-93.787	-97.700	-100.547	-100.650	-100.614
	Diff.	-9.582	-7.926	2.829	1.731	-0.625
232	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	0.714	2.498	-3.535	-4.702	-6.414
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-9.399	-7.967	-7.051	-7.133	-7.212
	Diff.	10.113	10.465	3.516	2.431	0.798
311	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	34.410	40.068	26.512	26.403	26.964
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	24.299	25.321	26.343	26.339	26.483
	Diff.	10.111	14.747	0.169	0.064	0.481
313	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-11.918	-8.436	-0.074	-0.103	-0.423
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-11.918	-8.436	-0.074	-0.103	-0.423
322	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	23.129	22.310	25.895	25.866	26.593
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	24.299	25.321	26.343	26.339	26.483
	Diff.	-1.170	-3.011	-0.448	-0.473	-0.110
331	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	386.725	383.313	332.766	332.408	333.559
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	337.135	336.271	330.263	330.569	330.967
	Diff.	49.590	47.042	2.504	1.839	2.592
333	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-57.539	-62.378	-52.407	-52.269	-53.557
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-48.599	-50.642	-52.687	-52.675	-52.966
	Diff.	-8.940	-11.736	0.280	0.406	-0.591

† Componentes no nulas. ‡ Coordenadas en bohr:  $H_1 = (1.77099799, 0.0, -0.591964363)$ .

Comp.		Bases				
		I	II	III	IV	V
111	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-113.352	-119.479	-97.602	-96.968	-95.799
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-91.954	-95.078	-94.221	-94.286	-94.197
	Diff.	-21.398	-24.401	-3.381	-2.682	-1.602
112	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-353.862	-364.765	-312.622	-310.217	-307.163
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-303.375	-308.770	-304.309	-304.250	-303.842
	Diff.	-50.487	-55.995	-8.313	-5.967	-3.321
113	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-101.643	-104.011	-98.332	-99.319	-101.102
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-93.787	-97.700	-100.547	-100.649	-100.617
	Diff.	-7.856	-6.311	2.215	1.330	-0.485
121	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	22.106	21.097	3.258	2.365	1.311
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	22.106	21.097	3.258	2.365	1.311
122	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	55.425	60.122	39.677	38.730	37.349
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	33.569	35.655	35.656	35.734	35.723
	Diff.	21.856	24.467	4.021	2.996	1.626
123	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-2.089	-2.798	1.064	0.693	-0.244
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-2.989	-2.798	1.064	0.693	-0.244
131	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	1.668	4.406	-4.219	-5.197	-6.438
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-9.399	-7.967	-7.051	-7.133	-7.212
	Diff.	11.067	12.373	2.832	1.936	0.774
132	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-1.651	-3.306	1.185	0.873	0.036
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-1.651	-3.306	1.185	0.873	0.036
133	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	57.927	59.357	57.925	58.237	58.450
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	58.385	59.423	58.564	58.552	58.474
	Diff.	-0.458	-0.065	-0.639	-0.315	-0.024

Tabla 5.14: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del  $NH_3$  con origen en el  $H_2^\dagger$  evaluada via las ecs. (5.26)<sup>a</sup> y (5.59)<sup>b</sup>.

(Continuación)

Comp.		Bases				
		I	II	III	IV	V
211	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	115.712	120.429	104.517	103.489	102.311
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	101.125	102.923	101.436	101.417	101.280
	Diff.	14.587	17.506	3.081	2.072	1.031
212	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	1.382	2.773	-18.785	-19.655	-20.963
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-24.815	-23.768	-22.908	-22.823	-22.749
	Diff.	26.197	26.541	4.123	3.167	-1.786
221	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-215.683	-220.005	-201.159	-200.126	-199.062
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-199.969	-202.036	-198.601	-198.478	-198.172
	Diff.	-15.714	-17.969	-2.558	-1.648	-0.890
222	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-216.044	-223.239	-204.847	-204.365	-203.546
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-202.250	-205.847	-202.873	-202.834	-202.559
	Diff.	-13.794	-17.392	-1.974	-1.531	-0.987
223	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-98.192	-100.780	-99.561	-100.120	-100.812
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-93.787	-97.700	-100.547	-100.650	-100.614
	Diff.	-4.405	-3.080	0.986	0.530	-0.198
232	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	3.574	8.224	-5.587	-6.180	-6.495
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-9.399	-7.967	-7.051	-7.133	-7.212
	Diff.	12.973	16.191	1.464	0.953	0.717
233	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	100.332	102.810	100.329	100.876	101.234
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	101.125	102.923	101.436	101.417	101.280
	Diff.	-0.793	-0.113	-1.107	-0.541	-0.046

(Continuación)

Comp.		Bases				
		I	II	III	IV	V
311	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	25.949	26.749	26.049	25.999	26.680
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	24.299	25.321	26.343	26.338	26.483
	Diff.	1.650	1.428	-0.294	-0.339	0.197
312	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	4.885	7.690	0.267	0.215	0.170
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	4.885	7.690	0.267	0.215	0.170
313	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	5.959	4.218	0.037	0.050	0.211
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	5.959	4.218	0.037	0.050	0.211
321	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	4.885	7.700	0.267	0.236	0.164
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	4.885	7.700	0.267	0.236	0.164
322	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	31.590	35.629	26.358	26.272	26.868
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	24.299	25.321	26.343	26.337	26.482
	Diff.	7.291	10.308	0.014	-0.065	0.386
323	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	10.321	7.306	0.064	0.090	0.363
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	10.321	7.306	0.064	0.090	0.363
331	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-193.365	-191.659	-166.385	-166.195	-166.776
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-168.569	-168.137	-165.133	-165.281	-165.486
	Diff.	-24.796	-23.522	-1.252	-0.914	-1.290
332	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-334.918	-331.963	-288.187	-287.863	-288.853
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-201.970	-291.222	-286.019	-286.281	-286.629
	Diff.	-42.948	-40.741	-2.168	-1.582	-2.224
333	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-57.539	-62.378	-52.407	-52.271	-53.548
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-48.599	-50.642	-52.687	-52.675	-52.966
	Diff.	-8.940	-11.736	0.280	0.404	-0.582

† Componentes no nulas.

$$\chi_{y,zx} (H_2) = \chi_{x,yz} (H_2) \quad ; \quad \chi_{x,zy} (H_2) = \chi_{y,zx} (H_2)$$

‡ Coordenadas en bohr:  $H_2 = (-0.885499, 1.53372025, -0.501964363)$ .

En las Tablas 5.15, 5.16 y 5.17 se muestra sólo la convergencia para las bases más extensas. Es remarcable la convergencia de los valores teóricos obtenidos a través de las ecs. (5.45) y (5.65) (observar las dos últimas columnas de dichas Tablas).

	Comp.	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(N_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(N_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(N_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^a(C.M.)$
IV	111	4.244	-122.784	4.244	-122.780	-118.540	-118.536	-118.540
	113	7.946	-161.909	52.924	-171.866	-153.964	-118.942	-118.779
	131	-4.189	50.293	-4.189	50.293	46.104	46.104	46.104
	311	-4.189	45.337	-19.337	50.430	41.148	31.093	31.092
	333	8.379	-90.703	38.674	-100.885	-82.325	-62.212	-62.212
V	111	4.241	-122.991	4.241	-122.981	-118.749	-118.740	-118.749
	113	7.942	-160.899	52.914	-170.808	-152.957	-117.894	-117.787
	131	-4.181	51.211	-4.181	51.211	47.029	47.029	47.029
	311	-4.181	45.492	-19.331	50.582	41.310	31.251	31.251
	333	8.363	-90.985	38.663	-101.166	-82.622	-62.503	-62.503

† Coordenadas en bohr:  $N_1 = (0, 0, 0.127799337)$ .

‡ Componentes no nulas

$$\begin{aligned} \sigma_{x,xx}(N_1) = -\sigma_{x,yy}(N_1) &= -\sigma_{y,xy}(N_1) = \sigma_{y,yz}(N_1) \\ \sigma_{x,xz}(N_1) &= \sigma_{y,yz}(N_1) \end{aligned}$$

Tabla 5.15: Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el nitrógeno  $N_1$ †,  $\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^N$ ‡, evaluada según las ecs. (5.45) y (5.65)<sup>a</sup>.

Por último, como una manera de chequear los valores teóricos de susceptibilidades mixtas obtenidas, cambiamos de formalismo para la contribución paramagnética utilizando el *formalismo torque* ecs. (5.67,5.77). Las Tablas 5.18, 5.19 y 5.20 muestran muy buenos resultados con esta *nueva* medida, como lo evidencian las pequeñas diferencias documentadas en las mismas. Por otra parte, comparando las Tablas 5.12 y 5.18 con origen en el *c.m.* y las Tablas 5.13 y 5.19 y Tablas 5.14 y 5.20 con origen en los diferentes hidrógenos, se observa un muy buen acuerdo entre ellas.

	Comp.	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(H_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^A(C.M.)$
IV	111	33.576	2.783	96.126	-12.390	36.360	83.736	84.217
	113	-18.547	-12.547	-49.209	-6.034	-31.095	-55.243	-55.502
	122	-13.888	6.349	-42.821	9.658	-7.540	-33.163	-32.702
	131	25.710	36.663	38.983	14.071	62.373	53.055	54.996
	133	-19.688	-9.132	-53.305	2.732	-28.820	-50.573	-51.516
	212	-13.888	-18.814	-13.888	-18.525	-32.702	-32.413	-32.702
	221	116.735	101.677	245.379	19.202	218.411	264.581	269.094
	223	-40.836	-37.213	-86.211	-5.560	-78.049	-91.772	-94.990
	232	3.421	3.443	3.421	4.308	6.864	7.730	6.864
	311	25.710	31.713	50.095	6.872	57.423	56.967	57.561
	313	-19.688	-26.384	-25.372	-17.679	-46.072	-43.052	-43.355
	322	3.421	-3.112	13.092	-5.329	0.309	7.763	8.576
	331	110.935	104.907	234.896	27.551	215.842	262.446	265.721
	333	-29.131	-28.601	-63.187	-1.543	-57.732	-64.730	-66.137
V	111	33.567	2.750	96.122	-12.462	36.317	83.660	84.037
	113	-18.557	-12.634	-49.215	-6.189	-31.192	-55.404	-55.539
	122	-13.897	6.040	-42.852	9.675	-7.857	-33.177	-32.976
	131	25.722	36.581	38.994	14.130	62.304	53.124	54.770
	133	-19.670	-8.789	-53.269	2.787	-28.460	-50.483	-51.061
	212	-13.897	-18.987	-13.897	-18.907	-32.884	-32.804	-32.884
	221	116.717	101.603	245.329	19.572	218.320	264.901	267.869
	223	-40.850	-35.522	-86.228	-5.338	-76.372	-91.565	-92.934
	232	3.429	4.161	3.429	4.402	7.591	7.831	7.591
	311	25.722	31.627	50.121	6.941	57.349	57.062	57.349
	313	-19.670	-26.544	-25.365	-18.025	-46.215	-43.390	-43.437
	322	3.429	-3.653	13.108	-5.393	-0.223	7.715	8.085
	331	110.944	104.027	234.912	27.366	214.971	262.278	264.683
	333	-29.152	-27.974	-63.229	-1.548	-57.126	-64.777	-65.434

† Coordenadas en bohr:  $H_1 = (1.77099799, 0, -0.59196436)$ .

‡ Componentes no nulas.

Tabla 5.16: Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el hidrógeno  $H_1$ †,  $\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^{H_1}$ ‡ para las bases IV y V, evaluada según las ecs. (5.45) y (5.65)<sup>a</sup>.

	Comp.	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d (H_2)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p (H_2)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d (C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p (C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma} (H_2)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma} (C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^a (C.M.)$
	111	-37.556	-33.802	-82.767	-2.327	-71.358	-85.094	-86.911
	112	89.105	69.342	192.469	11.709	158.446	204.177	207.176
	113	-35.264	-31.046	-76.961	-5.678	-66.310	-82.639	-85.118
	121	-24.018	-35.004	-32.064	-20.962	-59.022	-53.026	-51.186
	122	27.712	29.236	56.114	3.693	56.948	59.807	61.153
	123	-9.651	-10.680	-16.023	0.206	-20.331	-15.817	-17.099
	131	8.993	11.748	12.312	6.749	20.741	19.060	18.897
	132	-9.651	-14.386	-15.399	-4.228	-24.038	-19.627	-20.842
	133	9.844	4.566	26.652	-1.366	14.410	25.287	25.758
	211	-24.018	-13.214	-57.121	3.444	-37.232	-53.676	-32.702
	212	-27.712	41.817	41.648	17.784	69.529	59.432	61.154
	213	-9.651	-10.680	-16.023	0.206	-20.331	-15.817	-17.099
	221	-37.599	-18.427	-87.986	-1.078	-56.026	-89.064	-89.744
	222	41.068	21.122	103.284	-5.810	62.191	97.474	98.802
	223	-24.119	-18.714	-58.459	-5.916	-42.833	-64.375	-65.374
IV	232	20.138	28.360	30.093	11.630	48.497	41.723	42.966
	233	-17.050	-7.909	-46.163	2.366	-24.959	-43.798	-44.615
	311	8.993	5.595	22.343	-2.279	14.588	20.064	20.822
	312	-9.651	-15.080	-16.023	-5.283	-24.732	-21.306	-21.211
	313	9.844	13.192	12.686	8.840	23.036	21.526	21.677
	321	-9.651	-15.079	-16.023	-5.283	-24.730	-21.306	-21.210
	322	20.138	23.006	40.844	3.822	43.144	44.666	45.314
	323	-17.050	-22.849	-21.973	-15.311	-39.899	-37.284	-37.546
	331	-55.467	-52.454	-117.448	-13.775	-107.922	-131.223	-132.861
	332	96.072	90.855	203.426	23.859	186.927	227.285	230.122
	333	-29.131	-28.601	-63.187	-1.543	-57.732	-64.730	-66.137

Tabla 5.17: Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el hidrógeno  $H_2^\dagger$ ,  $\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^{H_2^\dagger}$  para las bases IV y V, evaluada según las ecs. (5.45) y (5.65)<sup>a</sup>.

Comp.†		Bases		
		III	IV	V
111	$\chi^d$	24.933	24.934	24.877
	$\chi^p$	-2.177	-2.121	-2.098
	$\chi$	22.756	22.813	22.779
113	$\chi^d$	20.980	20.982	21.007
	$\chi^p$	-4.263	-4.114	-4.326
	$\chi$	16.717	16.868	16.681
131	$\chi^d$	-17.022	-17.090	-17.003
	$\chi^p$	10.042	9.697	9.645
	$\chi$	-6.979	-7.393	-7.357
311	$\chi^d$	-17.022	-17.090	-17.003
	$\chi^p$	6.558	6.496	6.553
	$\chi$	-10.463	-10.594	-10.449
333	$\chi^d$	34.043	34.180	34.005
	$\chi^p$	-13.116	-12.991	-13.106
	$\chi$	20.927	21.190	20.900

†Por simetría

$$\begin{aligned} \chi_{x,xx}(\text{C.M}) &= \chi_{y,yz}(\text{C.M}) & ; & \chi_{x,zz}(\text{C.M}) = \chi_{y,yy}(\text{C.M}), \\ \chi_{x,yy}(\text{C.M}) &= \chi_{y,xy}(\text{C.M}) = \chi_{y,yz}(\text{C.M}_1) = -\chi_{x,zz}(\text{C.M}) \\ \chi_{x,zz}(\text{C.M}) &= \chi_{z,yy}(\text{C.M}) \end{aligned}$$

† Componentes no nulas.

Tabla 5.18: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del amonio con origen en el c.m† utilizando formalismo torque.

Comp.		Bases		
		III	IV	V
111	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	256.695	258.124	257.783
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	257.108	257.423	257.009
	Diff.	-0.413	0.700	0.775
113	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-101.582	-100.717	-100.814
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-100.784	-100.761	-100.757
	Diff.	-0.798	0.044	-0.056
122	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-140.730	-140.777	-140.238
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-139.932	-140.117	-139.894
	Diff.	-0.798	-0.659	-0.344
131	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-7.021	-4.732	-4.427
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-6.979	-7.392	-7.358
	Diff.	-0.042	2.661	2.930
133	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-115.965	-117.347	-117.546
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-117.176	-117.306	-117.115
	Diff.	1.211	-0.041	-0.431
212	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-28.094	-21.638	-21.186
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-22.756	-22.816	-22.776
	Diff.	-5.338	1.177	1.590
221	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	338.325	340.438	337.098
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	328.773	329.106	328.563
	Diff.	9.552	11.332	8.535

Tabla 5.19: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del amonio con origen en el  $H_1 \uparrow$  utilizando formalismo torque, evaluada via las ecs. (5.67)<sup>a</sup> y (5.77)<sup>b</sup>.

Comp.		Bases		
		III	IV	V
223	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-95.456	-101.821	-104.571
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-100.784	-100.762	-100.753
	Diff.	5.327	-1.059	-3.818
232	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-2.162	-5.161	-6.833
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-6.979	-7.394	-7.357
	Diff.	4.817	2.233	0.525
311	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	25.394	28.412	28.709
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	26.378	26.409	26.553
	Diff.	-0.984	2.003	2.156
313	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-3.410	-0.208	-0.402
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-3.410	-0.208	-0.402
322	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	26.801	25.552	26.394
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	26.378	26.406	26.553
	Diff.	0.423	-0.854	-0.159
331	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	331.266	339.765	340.365
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	330.661	332.108	332.110
	Diff.	0.605	7.657	8.255
333	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_1})$	-52.196	-53.964	-55.103
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_1})$	-52.756	-52.816	-53.106
	Diff.	0.561	-1.148	-1.997

† Componentes no nulas. ‡ Coordenadas en bohr:  $II_1 = (1.77099799, 0.0, -0.591964363)$ .

Comp.		Bases		
		III	IV	V
111	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	-95.653	-99.024	-98.100
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	-94.420	-94.492	-94.336
	Diff.	-1.233	-4.532	-3.764
112	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	-311.884	-312.176	-309.715
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	-304.433	-304.768	-304.273
	Diff.	-7.451	-7.408	-5.442
113	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	-96.989	-101.546	-103.636
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	-100.784	-100.761	-100.757
	Diff.	3.795	-0.785	-2.879
121	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	5.454	1.398	0.575
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	0.0	0.0	0.0
	Diff.	5.454	1.398	0.575
122	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	37.670	40.354	39.327
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	35.832	35.841	35.778
	Diff.	1.838	4.513	3.548
123	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	-2.652	0.479	1.629
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-2.652	0.479	1.629
131	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	-3.377	-5.055	-6.232
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	-6.979	-7.394	-7.357
	Diff.	3.603	2.339	1.125
132	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	-2.104	0.169	1.048
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	0.0	-0.001	0.0
	Diff.	-2.104	0.170	1.048
133	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(\text{RH}_2)$	57.983	58.671	58.773
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(\text{RH}_2)$	58.588	58.652	58.557
	Diff.	-0.605	0.019	0.216

Tabla 5.20: Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del amonio con origen en el  $\text{H}_2^\dagger$  utilizando el formalismo torque, evaluada via las ecs. (5.67)<sup>a</sup> y (5.77)<sup>b</sup>.

Comp.		Bases		
		III	IV	V
211	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	103.000	104.576	103.675
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	101.478	101.590	101.423
	Diff.	1.523	2.988	2.252
212	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-18.648	-19.218	-20.198
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-22.756	-22.816	-22.776
	Diff.	4.108	3.598	2.578
221	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-201.863	-200.261	-199.346
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-198.520	-198.770	-198.448
	Diff.	-3.343	-1.491	-0.898
222	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-203.429	-206.203	-205.469
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-202.955	-203.180	-202.847
	Diff.	-0.474	-3.024	-2.623
223	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-100.051	-100.994	-101.748
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-100.784	-100.762	-100.753
	Diff.	0.733	-0.232	-0.994
232	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-5.806	-4.836	-5.037
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-6.979	-7.394	-7.357
	Diff.	1.173	2.558	2.320
233	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	100.429	101.627	101.794
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	101.478	-101.417	101.423
	Diff.	-1.048	0.037	0.370

Comp.		Bases		
		III	IV	V
311	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	26.450	26.266	26.968
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	26.378	26.408	26.554
	Diff.	0.072	-0.142	0.414
312	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-0.609	1.222	1.012
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	-0.001	0.0
	Diff.	-0.609	1.223	1.012
313	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	1.706	0.104	0.201
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0
	Diff.	1.706	0.104	0.201
321	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-0.609	1.242	1.007
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-0.609	1.242	1.007
322	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	25.747	27.702	28.128
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	26.378	26.407	26.553
	Diff.	-0.631	1.295	1.575
323	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	2.955	0.183	0.346
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	0.0	0.0	0.0
	Diff.	2.955	0.183	0.346
331	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-165.638	-169.877	-170.182
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-165.330	-166.049	-166.055
	Diff.	-0.307	-3.828	-4.127
332	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-286.893	-294.239	-294.753
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-286.361	-287.611	-287.616
	Diff.	-0.532	-6.628	-7.137
333	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{H_2})$	-52.197	-53.968	-55.096
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{H_2})$	-52.756	-52.815	-53.106
	Diff.	0.559	-1.153	-1.989

† Componentes no nulas.

$$\chi_{y,zz} (H_2) = \chi_{x,yz} (H_2),$$

$$\chi_{x,zy} (H_2) = \chi_{y,zz} (H_2)$$

‡ Coordenadas en bohr:  $H_2 = (-0.885499, 1.53372925, -0.591964363)$ .

### 5.6.5 Molécula de Hexafluoruro de Azufre

Para esta molécula se han utilizado cinco conjunto de bases Gaussianas cuyas especificaciones, energías y el número de electrones, *calculados* via la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn, se detallan en la Tabla 5.21.

Bases	Esquema de contracción		Número de GTO	Número de CGTOS	SCF energía (a.u.)	$1/3(\mathbf{P}_\alpha, \mathbf{P}_\alpha)^n$	n
	GTO	CGTO					
I	(14s10p4d/10s6p4d)	[7s5p2d/5s3p2d]	380	190	-994.200480	48.7	70
II	(13s10p2d1f/11s7p1d)	[6s5p2d1f/6s5p1d]	293	205	-994.322278	56.3	70
III	(13s10p2d1f/11s7p1d)	[6s5p2d1f/6s5p1d]	293	205	-994.329475	55.7	70
IV	(13s10p2d1f/11s7p1d)	[6s5p2d1f/6s5p1d]	293	205	-994.302488	55.8	70
V	(13s10p2d1f/11s7p1d)	[6s5p2d1f/6s5p2d]	329	241	-994.312990	60.4	70

<sup>a</sup> Regla de suma de Thomas-Reiche-Khun [6].

Tabla 5.21: *Especificación de bases y energías SCF, para la molécula de hexafluoruro de azufre.*

El conjunto de base I, construido por Sadlej [101], fue especialmente diseñado para obtener propiedades de origen eléctricos pero han demostrado dar muy buenos resultados de propiedades moleculares con poco esfuerzo computacional. La base II es la empleada por Lazzeretti [92], formada a partir de las tablas de McLean y Chandler [50] para azufre y de las de Van Duijneveldt [51] para el fósforo. Las funciones 3d sobre el S tienen exponentes 1.5 y 0.5 [93] y sobre el flúor 1.0 [94] y el conjunto de funciones 4f sobre el S tienen también exponente 1.0 [93].

Como se verá en las siguientes Tablas, estas bases no reproducen los resultados con la precisión deseada; es por ello que se ha utilizando el método de optimización de exponentes, ya sea minimizando la energía SCF (base III) o maximizando la contribución paramagnética de la susceptibilidad, bases IV y V (método descripto

en capítulos anteriores).

Los exponentes determinados son 0.65 para las funciones  $3d$  sobre el  $S$  y 0.90 para las funciones  $4f$  sobre el  $F$ , para la base III método de búsqueda del mínimo de energía). Para la base IV ( método de búsqueda del máximo  $\chi^p$ ) los exponentes fueron 0.15 para las funciones  $3d$  sobre  $S$  y 0.90 para las  $4f$  sobre el  $F$ . Por último la base V se obtuvo expandiendo el conjunto de funciones  $3d$  de la base IV para el flúor en dos conjuntos con exponentes 2.210 y 0.656, empleando el método de Dunning [16].

Para esta molécula no fue posible utilizar su simetría máxima,  $O_h$ , debido a que el grupo Abelian más grande implementado en el programa SYSMO en la aproximación RPA es el  $D_{2h}$ . Ello trajo aparejado un particionamiento de los archivos de salida debido al incremento de tamaño en los mismos ( por ejemplo el de integrales bielectrónicas en la base molecular ocupaba del orden de 2 Giga). La geometría usada fue la obtenida experimentalmente por Herzberg [102]. Los esquemas de contracción y las energías autoconsistentes para cada base se describen en la Tabla 5.21.

El número de electrones predicho por la regla de suma de Thomas-Reiche-Khun oscila entre el 70 y el 85 % del valor exacto. Este resultado si bien es satisfactorio comparándolo con los de las otras moléculas anteriormente citadas (cuyo número de electrones es 7 veces menor), no alcanza, como se verá, para una descripción realista de la distribución de carga.

En las Tablas 5.22 y 5.23 se han volcado los valores no nulos para las susceptibilidades mixtas dipolo-cuadrupolo, tanto en el *formalismo momento angular* como en el *formalismo torque*, respectivamente. En ambas tablas el origen fue tomado en el átomo de fluor, debido a que el azufre se halla en el *c.m* y por la

Comp.†		Bases				
		I	II	III	IV	V
113	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{F_1})$	10535.8	7976.9	7893.7	7544.9	4996.5
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{F_1})$	4632.0	3899.9	3762.9	3531.6	2454.0
	Diff.	5903.8	4077.0	4130.8	4013.3	2542.5
131	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{F_1})$	-1013.8	-936.2	-863.1	-762.1	-347.9
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{F_1})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	-1013.8	-936.2	-863.1	-762.1	-347.9
311	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{F_1})$	-1544.0	-1300.0	-1254.3	-1177.2	-818.0
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{F_1})$	-1544.0	-1300.0	-1254.3	-1177.2	-818.0
	Diff.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
333	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a(R_{F_1})$	3088.0	2600.0	2508.6	2354.4	1636.0
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b(R_{F_1})$	3088.0	2600.0	2508.6	2354.4	1636.0
	Diff.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

$$\chi_{x,xz}(F_1) = \chi_{y,yz}(F_1)$$

$$\chi_{x,zz}(F_1) = \chi_{y,zy}(F_1)$$

$$\chi_{z,xx}(F_1) = \chi_{z,yy}(F_1)$$

(1)

† Coordenadas en bohr:  $F_1 = (0, 0, 2.99555314)$ .

‡ Componentes no nulas.

Tabla 5.22: Susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo‡, con origen en el átomo de F†, evaluadas via las ecs. (5.26)<sup>a</sup> y (5.59)<sup>b</sup> en el formalismo momento angular.

Comp.†		Bases				
		I	II	III	IV	V
113	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{F_1})$	10232.7	9411.2	9310.7	8890.7	6671.1
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{F_1})$	4416.6	4376.8	4228.2	3977.3	3091.2
	Diff.	5816.1	5034.4	5082.5	4913.4	3579.9
131	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{F_1})$	259.7	-690.9	-521.1	-351.7	-50.3
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{F_1})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Diff.	259.7	-690.9	-521.1	-351.7	-50.3
311	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{F_1})$	-1472.2	-1458.9	-1409.5	-1325.8	-1030.4
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{F_1})$	-1472.2	-1458.9	-1409.5	-1325.8	-1030.4
	Diff.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
333	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^a (R_{F_1})$	2944.4	2917.8	2819.0	2651.5	2060.8
	$\chi_{\alpha,\beta\gamma}^b (R_{F_1})$	2944.4	2917.8	2819.0	2651.5	2060.8
	Diff.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

$$\chi_{x,xx}(F_1) = \chi_{y,yz}(F_1)$$

$$\chi_{x,xx}(F_1) = \chi_{y,zy}(F_1)$$

$$\chi_{x,xx}(F_1) = \chi_{z,yz}(F_1)$$

(1)

† Coordenadas en bohr:  $F_1 = (0, 0, 2.99555314)$ .

‡ Componentes no nulas.

Tabla 5.23: Susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo‡, con origen en el átomo de  $F^\dagger$ , evaluadas via las ecs. (5.67)<sup>a</sup> y (5.77)<sup>b</sup> en el formalismo del torque.

simetría de la molécula todas las componentes de la susceptibilidad son nulas si se elige ese punto como origen. Ambos formalismos dan resultados similares y son por lo tanto igualmente confiables. Dado que por el momento la única manera de controlar la confiabilidad de los resultados es a través de la comparación de las ecuaciones (5.26) y (5.59) para cada componente, se efectúa esta comparación en las Tablas 5.22 y 5.23 .

Se debe notar que debido a la simetría de la molécula las componentes 311 y 333 son idénticas (el átomo de flúor considerado se halla sobre el eje  $z$ ); por otra parte la componente 131 parece estar mejor lograda ( $Diff=0$ ) que la 113. Se ve claramente que la calidad de la base no es buena y su discrepancia no es aceptable (difieren en un 50 %) si bien hay mejoras a medida que se incrementa el número de funciones de base.

Para poder entender más claramente cual es la razón de esta diferencia, se analizan por separado las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas de la susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo (ver Tabla 5.24). Es interesante remarcar que ambas contribuciones son del mismo orden pero de signos opuestos, de modo que el resultado final para  $\chi_{113}$  es un número pequeño obtenido como diferencia de dos números muy grandes. Obsérvese además, que  $\chi_{113}^d$ , como ya se mencionó, es casi insensible a la calidad de la base y cumple *exactamente* con la transformación (5.59) cualquiera sea la misma. Para el estudio de la contribución paramagnética se ha evaluado  $\chi_{113}^{p(TF)}$  (componente paramagnética 113 asumiendo que los teoremas hiperviriales se cumplen exactamente) y se ha calculado la  $\chi_{113}^p$  en la aproximación RPA. Ambas aparecen en la Tabla 5.24. El grado de discrepancia entre ambas susceptibilidades va desde un 19 % a un 8 %, a medida que mejora la calidad de la base. Además la confiabilidad del test que se propone,

Comp.	Contribución	Bases				
		I	II	III	IV	V
113	$(\mathcal{A}_1)_{7,\alpha\beta}$	-3947.8	-4027.0	-4099.0	-4200.0	-4611.0
y	$(\mathcal{D}_1)_{\alpha\beta;7}$	-4961.7	-4964.0	-4962.0	-4962.0	-4959.0
131 <sup>a</sup>	<i>Diff 1</i> <sup>b</sup>	1013.8	937.0	863.0	762.0	348.0
113 <sup>c</sup>	$(\mathcal{A}_7)_{7,\alpha\beta}$	-11149	-12898	-12771	-12788	-13844
	$(\mathcal{D}_7)_{\alpha\beta;7}$	-16039	-16039	-16039	-16039	-16039
	<i>Diff 2</i> <sup>d</sup>	4890	3140	3268	3251	2195

<sup>a</sup>  $(\mathcal{A}_1)_{1,13} = -(\mathcal{A}_1)_{1,31} = (\mathcal{A}_1)_{2,23} = (\mathcal{A}_1)_{2,32}$

<sup>b</sup> *Diff 1* es la diferencia entre  $(\mathcal{A}_1)_{7,\alpha\beta}$  y  $(\mathcal{D}_1)_{\alpha\beta;7}$ .

<sup>c</sup>  $(\mathcal{A}_7)_{1,13} = (\mathcal{A}_7)_{2,23}$      $(\mathcal{A}_7)_{1,31} = (\mathcal{A}_7)_{2,32} = 0$

<sup>d</sup> *Diff 2* es la diferencia entre  $(\mathcal{A}_7)_{7,\alpha\beta}$  y  $(\mathcal{D}_7)_{\alpha\beta;7}$ .

Tabla 5.24: Dependencia de las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas (esta última calculada a través de la ec. (5.26)<sup>a</sup> y de la ec. (5.59)<sup>b</sup>) de la susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo, con origen en el átomo de F†, evaluada para la componente  $\chi_{1,113}(R_{F_1})$  presentada en la Tabla 5.22.

Comp.		Bases				
		I	II	III	IV	V
113	$\chi_{11,3}^d(R_{F_1})$	35886	35887	35888	35888	35875
	$\chi_{1,13}^p(R_{F_1})^a$	-25350	-27910	-27995	-28343	-30879
	$\chi_{1,13}^{pTF}(R_{F_1})^b$	-31254	-31987	-32125	-32356	-33422
	<i>Diff</i> <sup>c</sup>	5904	4077	4130	4013	2543

<sup>a</sup> Contribución paramagnética evaluada via RPA†.

<sup>b</sup> Contribución paramagnética esperada †.

<sup>c</sup> *Diff.* =  $\chi_{1,13}^p(R_{F_1}) - \chi_{1,13}^{pTF}(R_{F_1})$

Tabla 5.25: Incidencia cuantitativa de las condiciones (5.78)<sup>b</sup> y (5.79)<sup>d</sup> sobre las condiciones de invariancia generales dada por la ec. (5.59).

cc. (5.59), es el mismo tanto para la Tabla 5.22 como para la Tabla 5.23 (observar por ejemplo el número 2543 para la Base V), y observándose que el 8 % de diferencia que muestra la Tabla 5.23 aparecía previamente como un 50 % de discrepancia en la Tabla 5.22, puesto que se estaba sumando a ambos términos paramagnéticos la misma gran contribución diamagnética.

Para entender más claramente esta discrepancia se procede a desglosar la ecuación (5.59) para ambas componentes, como se realizó en la sección precedente, ecuaciones (5.48) y (5.51). A través de un análisis numérico, para cada base involucrada, de cada una de las relaciones que se desprenden de este desglose, ver ecuaciones (5.52) a (5.58), se observó que las ecuaciones responsables de las diferencias presentadas en las Tablas 5.22 y 5.23 son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{e}{2m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re}(\langle a | m_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') | j \rangle \langle j | P_\mu | a \rangle) \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\lambda \\
 &= \frac{e}{3m_e c^2} (\langle a | \mu_{\beta\nu}(\mathbf{r}') | a \rangle d_\nu \delta_{\alpha\gamma} - \langle a | \mu_{\beta\gamma}(\mathbf{r}') | a \rangle d_\alpha) \\
 &= D_1
 \end{aligned} \tag{5.78}$$

$$\begin{aligned}
 A_7 &= -\frac{e^2}{6m_e^2 c^2 \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}} \operatorname{Re}(\langle a | P_\delta | j \rangle \langle j | P_\mu | a \rangle) \epsilon_{\alpha\sigma\delta} \epsilon_{\gamma\lambda\mu} d_\beta d_\lambda d_\sigma \\
 &= -\frac{e^2}{6m_e c^2} n d_\beta (d_\nu^2 \delta_{\alpha\gamma} - d_\alpha d_\gamma) \\
 &= D_7
 \end{aligned} \tag{5.79}$$

siendo  $n_e$  el número de electrones.

En la Tabla 5.25 se detalla la incidencia de estas ecuaciones sobre las componentes 113 y 131 evaluadas en el *formalismo impulso angular* para el átomo de fluor. Es evidente que la condición (5.79) varía más lentamente que la condición (5.78). En efecto, a medida que progresamos desde la base I a la V la

condición (5.78) difiere desde un 21 % a un 7 % de su valor *esperado* mientras que la condición (5.79) lo hace desde un 30 % a un 14 %. En el presente trabajo se toman como referencia los valores medios evaluados sobre el estado fundamental  $|a\rangle$ , puesto que éstos no se ven fuertemente afectados por la calidad de las bases empleadas (ver Tabla 5.25). Puesto que la ecuación (5.79) se halla relacionada con  $n_e$ , las observaciones señaladas son coherentes con la pobre representación de la regla de Thomas-Reiche-Kuhn previamente observada al tratar la Tabla 5.21.

Observando ahora los resultados para las distintas contribuciones al apantallamiento magnético cuadrupolar (sólo para el átomo de flúor por la simetría de la molécula), presentados en la Tabla 5.26, se ve que a medida que se mejora la base los valores obtenidos a través de las ecuaciones (5.45) y (5.65) convergen. Como ya se ha señalado, no existen valores experimentales para verificar esta propiedad, sin embargo la buena concordancia entre las dos últimas columnas de la Tabla 5.26 indica que la función de onda utilizada es de una calidad suficiente como para describir correctamente este tensor ( $\sigma_{\alpha,\beta\gamma}$ ).

Por lo tanto, de los cálculos realizados con esta molécula, de características diferentes a las tratadas anteriormente, se puede concluir que los buenos resultados obtenidos para el tensor apantallamiento cuadrupolar magnético muestran que la carga cerca del núcleo está bien reproducida por la función de onda, no así la distribución de carga lejana al núcleo como se vió en el caso del tensor susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo. Para mejorar estos últimos resultados se debería optimizar y ampliar el conjunto de funciones de polarización, lo cual conduce a un esfuerzo y capacidad computacional mucho mayor que la ya comentada.

	Comp.	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(F_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(F_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^d(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^p(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(F_1)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}(C.M.)$	$\sigma_{\alpha,\beta\gamma}^n(C.M.)$
I	113	739.6	516.2	2802.0	-1220.8	1255.8	1581.2	1809.5
	131	-121.3	-221.8	-121.3	-221.8	-343.1	-343.1	-343.1
	311	-121.3	-124.4	-724.6	70.4	-245.7	-654.2	-654.2
	333	242.6	248.8	1449.2	-140.8	491.3	1308.4	1308.4
II	113	739.6	630.7	2798.8	-1031.2	1370.4	1767.5	1810.1
	131	-121.2	-224.8	-121.2	-224.8	-345.9	-345.9	-345.9
	311	-121.2	-127.6	-724.1	63.3	-248.7	-660.9	-660.9
	333	242.3	255.1	1448.3	-126.6	497.4	1321.7	1321.7
III	113	739.6	610.0	2800.0	-1050.1	1349.6	1749.9	1833.5
	131	-121.2	-222.2	-121.2	-222.2	-343.4	-343.4	-343.4
	311	-121.2	-125.8	-724.1	65.9	-247.0	-658.2	-658.1
	333	242.3	251.6	1448.2	-131.9	493.9	1316.2	1316.2
IV	113	739.1	623.8	2798.3	-1066.5	1362.9	1731.8	1794.5
	131	-121.2	-224.9	-121.2	-224.9	-346.1	-346.1	-346.1
	311	-121.2	-130.0	-724.4	66.4	-251.2	-658.0	-658.0
	333	242.4	260.1	1448.8	-132.8	502.5	1316.0	1316.0
V	113	738.8	669.7	2795.3	-1049.4	1408.5	1745.9	1793.8
	131	-121.2	-237.1	-121.2	-237.1	-358.4	-358.4	-358.4
	311	-121.2	-139.8	-724.4	69.1	-261.0	-655.3	-655.4
	333	242.5	279.6	1448.9	-138.1	522.0	1310.7	1310.7

† Coordenadas en bohr:  $F_1 = (0, 0, 2.99555314)$ .

‡ Componentes no nulas.

$$\begin{aligned}\sigma_{x,xx}(F_1) &= \sigma_{y,yz}(F_1), \\ \sigma_{x,zz}(F_1) &= \sigma_{y,zy}(F_1) \quad y \\ \sigma_{z,zz}(F_1) &= \sigma_{z,yy}(F_1)\end{aligned}$$

Tabla 5.26: Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético <sup>b</sup> para el átomo de  $F^a$ , los apantallamientos en el c.m se evaluaron a través de las ecs. (5.45) y (5.65)<sup>c</sup> en el formalismo del torque.



# Conclusiones

En este capítulo se resumirán los resultados obtenidos en los capítulos 3 a 5, los cuales han sido publicados en las referencias [77,80,103–108].

La experiencia con la serie isoelectrónica del  $^{31}\text{P}$  fue el punto de partida de todo el trabajo aquí expuesto. Permitió familiarizarse con un nuevo código que calcula funciones de onda *ab initio* de muy buena calidad, proveyó una herramienta fundamental para cálculos futuros como es la optimización y expansión de los exponentes que se utilizan para generar las funciones de onda atómicas, y condujo a resultados en excelente acuerdo con los datos experimentales (Tablas 3.6 a 3.14).

Al tratar propiedades magnéticas, un requerimiento esencial es la invariancia ante transformaciones de medida de los potenciales electromagnéticos. Aún cuando se utilicen bases muy extensas ésta no resulta siempre garantizada, especialmente para los tensores susceptibilidad. En esos casos una eventual concordancia con los datos experimentales puede ser completamente fortuito.

En esta tesis se obtuvieron condiciones de invariancia muy generales a partir del cumplimiento del teorema del hipervirial, generalizando la propuesta de Geertsens [19] a distintos formalismos, donde se debió recurrir a bases muy extensas para garantizar la invariancia de la corriente y de la carga. Las Tablas 4.2 a 4.5, muestran la calidad de la función de onda obtenida a partir de un extenso conjunto de bases, previamente optimizado.

Las reglas de suma que se desarrollaron en la transformación de Landau, muestran la concordancia entre invariancia de medida y ecuación de continuidad [5]. Observando las Tablas 4.17 a 4.31, se muestra que la incorporación del operador virial,  $\mathcal{V}_{\alpha\beta}$ , incrementa la severidad de los exámenes realizados a la función de onda. De este modo, los resultados presentados son alentadores y permitirán en el futuro, para otros sistemas, evaluar la flexibilidad, calidad y confiabilidad de

las autofunciones obtenidas utilizando RPA o cualquier otro método de cálculo aproximado.

Lo anteriormente expuesto permitió la posibilidad de investigar otras medidas, aquí no explicitadas, como es el caso de la Tesis de Licenciatura de la Srta. Pía Béccar Varela donde se ha implementado la medida *Longitudinal*, y se han verificado el cumplimiento de dichas condiciones utilizando diferentes formalismos.

En un futuro muy cercano se planea trabajar con otras medidas pero esta vez incluyendo el método de transformaciones continuas del origen de la densidad de corriente (CTODZ) originado en una sugerencia de Keith y Bader [109, 110] y perfeccionado y puesto a punto por Lazzeretti [87]. Con este método (que incluye al de Geertsen) se asegura automáticamente la invariancia de corriente y carga, requerimiento físico fundamental.

Por último, del análisis de las propiedades magnéticas de distintas moléculas en un campo magnético *estático no uniforme*, calculadas en el capítulo 5, observamos que la convergencia entre los valores teóricos evaluados y el cumplimiento de las reglas de suma obtenidas para un cambio de origen, deducidas en este trabajo, dan cuenta clara de la calidad de las bases con las que se trabaja y la precisión de los resultados obtenidos. Además, la convergencia de las estimaciones teóricas proveyeron funciones de onda crecientes en tamaño y en calidad, como es el caso de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ . Las predicciones obtenidas para las contribuciones paramagnéticas en los formalismos *torque y momento angular*, las cuales sólo son *exactas* para una expansión en un conjunto completo de funciones de base, son prácticamente idénticas en el caso de las bases extensas, sugiriendo que la saturación en dicho conjunto ha sido virtualmente encontrada, para ello basta comparar las Tablas 5-12 con la 5-18, la 5-13 con la 5-19 y la 5-14 con la 5-20,

para la molécula de amonio. Se debe destacar que los requerimientos de invariancia para el caso de propiedades magnéticas derivadas de la inhomogeneidad de los campos son mucho más estrictas que para el caso de campos uniformes. Por esa razón, para la molécula de hexafluoruro de azufre aún no se ha llegado, con las bases construídas, a obtener una función de onda que posea la precisión deseada para nuestros resultados. En particular, la no saturación de la regla de suma de Thomas-Reiche-Khun, en el formalismo velocidad, da cuenta que aún no se alcanza una descripción realista de la distribución de la carga (Tabla 5-21).

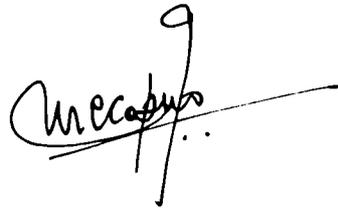
En esta tesis, si bien se ha desarrollado la teoría para los operadores multipolares de orden arbitrario, sólo se han implementado, computacionalmente, las susceptibilidades mixta dipolo-cuadrupolo y apantallamiento cuadrupolar magnético. Aún restan estudiar varios operadores de gran interés como por ejemplo la contribución cuadrupolar al poder rotatorio óptico y al apantallamiento electromagnético, proyecto que se abordará en un futuro cercano.

Es de esperar que las contribuciones a las propiedades moleculares magnéticas que surgen de la no uniformidad del campo magnético, sean muy pequeñas y por lo tanto difícilmente medibles en una escala macroscópica. Para tener una idea del orden de magnitud de las cantidades evaluadas, dado que se trabajó en unidades atómicas, el factor de conversión a cgs e.m.u para el  $\sigma_{\alpha,\beta\gamma}$  es el radio de Bohr  $a_0 \approx 0.52917 \times 10^{-8} \text{ cm}$ . Para pasar a SI, debe además multiplicarse por  $10^{-2}$ . Así, para  $\chi_{\alpha,\beta\gamma}$  el factor de conversión de a.u. por molécula a cgs e.m.u. por mol es  $a_0^4 N \approx 4.723 \times 10^{-10}$  y el factor de conversión de cgs e.m.u. por mol a SI para la susceptibilidad mixta es 0.1. Por esta razón, la predicción de estas pequeñas cantidades no puede por el momento tener una corroboración experimental, debido que hasta el presente no se han podido construir electroimanes suficientemente

potentes. Los progresos en los diseños y construcción de los mismos ha hecho posible alcanzar campos continuos de hasta 50 T, simultáneamente estos imanes ya en régimen pueden pulsar campos alrededor de 1000 T (Los Alamos, Ref. [111]). Este fantástico avance nos alienta a pensar que en un futuro próximo pueden llegar a medirse susceptibilidades y apantallamientos multipolares.



Pedro Pfeffer



M. Casado

## Lista de Tablas

3.1	Serie isoelectrónica del $^{31}\text{P}$ : Geometrías . . . . .	70
3.2	Especificación de bases y energías para cada geometría	72
3.3	Reglas de suma par la conservación de la carga y la corriente: $\text{PH}_2^-$	74
3.4	Reglas de suma par la conservación de la carga y la corriente: $\text{PH}_3$	75
3.5	Reglas de suma par la conservación de la carga y la corriente: $\text{PH}_4^+$	75
3.6	Susceptibilidad magnética, molécula: $\text{PH}_2^-$	76
3.7	Susceptibilidad magnética, molécula: $\text{PH}_3$	77
3.8	Susceptibilidad magnética, molécula: $\text{PH}_4^+$	78
3.9	Apantallamiento magnético para $^{31}\text{P}$ en $\text{PH}_2^-$	79
3.10	Apantallamiento magnético para $^1\text{H}$ en $\text{PH}_2^-$	81
3.11	Apantallamiento magnético para $^{31}\text{P}$ en $\text{PH}_3$	83
3.12	Apantallamiento magnético para $^1\text{H}$ en $\text{PH}_3$ . . . . .	84
3.13	Apantallamiento magnético para $^{31}\text{P}$ en $\text{PH}_4^+$	85
3.14	Apantallamiento magnético para $^1\text{H}$ en $\text{PH}_4^+$	85
4.1	Moléculas: $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HF}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CH}_4$ . Especificación de bases y energías	105
4.2	Reglas de suma e invariancia de medida: $\text{HF}$ . . . . .	106
4.3	Reglas de suma e invariancia de medida: $\text{H}_2\text{O}$	106
4.4	Reglas de suma e invariancia de medida: $\text{CH}_4$	107

4.5	Reglas de suma e invariancia de medida: $\text{NH}_3$	107
4.6	Contribuciones diamagnética y paramagnética a la susceptibilidad magnética para los diferentes formalismos propuestos por Geertsen: Molécula de $\text{HF}$ . . . . .	108
4.7	Susceptibilidad magnética total en los diferentes formalismos propuestos por Geertsen: Molécula de $\text{HF}$ . . . . .	108
4.8	Contribuciones diamagnética y paramagnética a la susceptibilidad magnética para los diferentes formalismos propuestos por Geertsen: Molécula de $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	109
4.9	Susceptibilidad magnética total en los diferentes formalismos propuestos por Geertsen: Molécula de $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	109
4.10	Contribuciones diamagnética y paramagnética a la susceptibilidad magnética para los diferentes formalismos propuestos por Geertsen: Molécula de $\text{CH}_4$	110
4.11	Susceptibilidad magnética total en los diferentes formalismos propuestos por Geertsen: Molécula de $\text{CH}_4$ . . . . .	110
4.12	Contribuciones diamagnética y paramagnética a la susceptibilidad magnética para los diferentes formalismos propuestos por Geertsen: Molécula de $\text{NH}_3$	111
4.13	Susceptibilidad magnética total en los diferentes formalismos propuestos por Geertsen: Molécula de $\text{NH}_3$ . . . . .	111
4.14	Especificación de bases y energías en $\text{SF}_6$	112
4.15	Susceptibilidad magnética, en $\text{SF}_6$ , para la medida de Coulomb usando los formalismos derivados del método de Geertsen, origen de coordenadas: <i>c.m</i>	113

4.16	Especificación de las bases que se utilizaron para verificar las restricciones derivadas de la medida de Landau . . . . .	119
4.17	Condición de invariancia de medida, $(L_\alpha, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ , para la susceptibilidad magnética en la molécula de HF, con origen en el H . . . .	119
4.18	Condición de invariancia de medida $(\nu_{\beta\gamma}, \nu_{\gamma\alpha})_{-1}$ para la susceptibilidad magnética en la molécula de HF, con origen en el átomo de H . . . . .	120
4.19	Condición de invariancia de medida para $(M_{I\alpha}^N, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ el apantallamiento magnético en la molécula de HF, con origen en el átomo de H . . . . .	120
4.20	Condición de invariancia de medida para $(M_{I\alpha}^N, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ el apantallamiento magnético en la molécula de HF, con origen en el átomo de F . . . . .	121
4.21	Condición de invariancia de medida, $(L_\alpha, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ , para la susceptibilidad magnética en la molécula de H <sub>2</sub> O, con origen en el H . . . .	121
4.22	Condición de invariancia de medida $(\nu_{\beta\gamma}, \nu_{\gamma\alpha})_{-1}$ para la susceptibilidad magnética en la molécula de H <sub>2</sub> O, con origen en el átomo de H . . . . .	122
4.23	Condición de invariancia de medida para $(M_{I\alpha}^N, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ el apantallamiento magnético en la molécula de H <sub>2</sub> O, con origen en el átomo de H . . . . .	122
4.24	Condición de invariancia de medida para $(M_{I\alpha}^N, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ el apantallamiento magnético en la molécula de H <sub>2</sub> O, con origen en el átomo de O . . . . .	123

4.25	Condición de invariancia de medida, $(L_{\alpha}, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ , para la susceptibilidad magnética en la molécula de $\text{NH}_3$ , con origen en el H	124
4.26	Condición de invariancia de medida $(\nu_{\beta\gamma}, \nu_{\gamma\alpha})_{-1}$ para la susceptibilidad magnética en la molécula de $\text{NH}_3$ , con origen en el átomo de H	124
4.27	Condición de invariancia de medida para $(M_{I\alpha}^N, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ el apantallamiento magnético en la molécula de $\text{NH}_3$ , con origen en el átomo de H	125
4.28	Condición de invariancia de medida para $(M_{I\alpha}^N, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ el apantallamiento magnético en la molécula de $\text{NH}_3$ , con origen en el átomo de N	125
4.29	Condición de invariancia de medida, $(L_{\alpha}, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ , para la susceptibilidad magnética en la molécula $\text{CH}_4$ , con origen en el H	126
4.30	Condición de invariancia de medida $(\nu_{\beta\gamma}, \nu_{\gamma\alpha})_{-1}$ para la susceptibilidad magnética en la molécula de $\text{CH}_4$ , con origen en el átomo de H	126
4.31	Condición de invariancia de medida para $(M_{I\alpha}^N, \nu_{\beta\gamma})_{-1}$ el apantallamiento magnético en la molécula de $\text{CH}_4$ , con origen en el átomo de H	127
5.1	Especificación de bases y energías SCF, para la molécula de agua	145
5.2	Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del $\text{H}_2\text{O}$ con origen en el <i>c.m.</i>	147
5.3	Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del $\text{H}_2\text{O}$ con origen en el $\text{H}_1$	148

5.4	Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el oxígeno $O_1$	151
5.5	Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el hidrógeno $H_1$	152
5.6	Especificación de bases y energía, molécula de metano	153
5.7	Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo para la molécula de metano con origen en el carbono	154
5.8	Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el átomo de carbono $C_1$	155
5.9	Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo, para $CH_4$ , con origen en el $H_1$	156
5.10	Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo, para $CH_4$ , con origen en el $H_1$	158
5.11	Especificación de bases y energías SCF, para la molécula de amonio	159
5.12	Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del amonio con origen en el $c.m$	161
5.13	Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del $NH_3$ con origen en el $H_1$	162
5.14	Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del $NH_3$ con origen en el $H_2$	164
5.15	Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el nitrógeno $N_1$	167
5.16	Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el hidrógeno $H_1$	168

5.17 Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético nuclear en el hidrógeno $H_2$ . . . . .	169
5.18 Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del amonio con origen en el <i>c.m</i> . . . . .	170
5.19 Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del amonio con origen en el $H_1$ . . . . .	171
5.20 Susceptibilidad magnética mixta dipolo-cuadrupolo del amonio con origen en el $H_2$ . . . . .	173
5.21 Especificación de bases y energías SCF, para la molécula de hexafluoruro de azufre. . . . .	176
5.22 Susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo‡, con origen en el átomo de F, formalismo momento angular . . . . .	178
5.23 Susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo‡, con origen en el átomo de F, formalismo del torque . . . . .	179
5.24 Dependencia de las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas de la susceptibilidad mixta dipolo-cuadrupolo con las bases empleadas . . . . .	181
5.25 Incidencia cuantitativa de las condiciones de invariancia . . . . .	181
5.26 Contribución cuadrupolar magnética al apantallamiento magnético para el átomo de F . . . . .	184

## Referencias

- [1] J.H.Van Vleck, *The Theory of the electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, 1932.
- [2] N.F. Ramsey, *Phys. Rev*, 78 (1950) 699; 86 (1952) 243.
- [3] N.F. Ramsey, *Phys. Rev A* 1 (1970) 1320.
- [4] M.Zaucer, A Azman, *Phys. Rev. A* 16 (1977) 475
- [5] P.Lazzeretti, R.Zanassi, *Phys. Rev. A* 32 (1985) 2607
- [6] P.Lazzeretti; *Adv. Chem. Phys.*, 75 (1987) 507.
- [7] H.M.McConnell, em *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 226.
- [8] A.D.Buckingham, P.J.Stiles, *Mol. Phys.* 24 (1972) 99
- [9] T.Herr, *Tesis de Doctorado* (1992), Depto de Físico-Química, FCEyN, UBA.
- [10] S.T.Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1974.
- [11] P.Lazzeretti, M.Malagoli y R.Zanassi, *Theoretica Chimica Acta* 89 (1994) 181.
- [12] P.Lazzeretti, R.Zanassi, *Molecular Physics* 89 (1996) 157.

- [13] F.Bloch, *W.Heisenberg und die Physik unserer Zeit*, Friedr. Vieweg and Sohn, Braunschweig, 1961, p.93.
- [14] P.Lazzeretti, R.Zanassi;*J. Chem. Phys.* 72 (1980) 6768.
- [15] S.Huzinaga,*J. Chem. Phys* 2 (1960) 1595.
- [16] T.H.Dunning,*J. Chem. Phys*,55 (1971) 3958.
- [17] S.Huzinaga,*J.Chem.Phys.*, 42 (1965) 1293.
- [18] T.H.Dunning Jr.,*J. Chem. Phys* 72 (1977) 716.
- [19] J.Geertsen,*J.Chem.Phys.* 90 (1989) 4892.
- [20] M.B.Ferraro, T.Herr, *etal* ,*Phys. Rev. A* 45 (1992) 6272.
- [21] M.B.Ferraro, T.Herr, *etal* ,*J.Chem. Phys.* 98 (1993) 4030.
- [22] D.J.Rowe,*Rev. Mod. Phys.*, 40 (1968) 153.
- [23] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 2nd ed., Wiley, New York, 1983.
- [24] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed., Wiley, New York, 1978.
- [25] P.Lazzeretti, R.Zanassi;*Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 217
- [26] C.Cohen-Tannoudji,B.Diu,F.Laloë, *Quantum Mechanics*, J.Wiley, New York, 1977.
- [27] L.Landau, E.Lifshitz, *Teoría de Campos*, 3rd. ed.; MIR , Moscú.
- [28] W.J.Hehre, L.Radom, *etal* , *Ab-initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.

- [29] M. Ruiz de Azúa, *Tesis de Doctorado* (1988), Depto de Física, FCEyN, UBA.
- [30] G. Scuseria, *Tesis de Doctorado* (1983), Depto de Física, FCEyN, UBA.
- [31] M. Ferraro, *Tesis de Doctorado*(1985), Depto de Física, FCEyN, UBA.
- [32] E.Dalgaard y P.Jorgensen, *J. Chem. Phys* **69**, 3833 (1978).
- [33] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed.; Academic Press, New York, 1992
- [34] P.Jorgensen y J. Simons, *Second Quantization-based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1981.
- [35] J.C. Slater *Phys. Rev*; 35 (1930) 509; 36 (1930) 57.
- [36] J.Frenkel, *Lehrbuch der Elektrodynamik*, Vol. 1, Springer, Berlin 1926.
- [37] P. Jorgensen y J. Linderberg, *Int. Jour. Quant. Chem.* IV, 587 (1970).
- [38] L.Clementi, *J.Comput. Phys.*, 1 (1966) 223.
- [39] W.M.Huo, *J. Chem. Phys*, 43 (1965) 624
- [40] P.E. Cade, K.D Sales, A.C.Wahl; *J. Chem. Phys* 44 (1966) 1973
- [41] W.Kutzelnigg, *etal* , *J.Chem. Phys.*, 86 (1987) 6337
- [42] W.Kutzelnigg, *Irs. J. Chem.*, 19 (1980) 193.
- [43] J.A.Tossell, P.Lazzeretti, *J.Chem.Phys.*, 86(1987) 4066
- [44] P.Lazzeretti, J.A.Tossell, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 800

- [45] P.Lazzeretti, R.Zanassi; *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 3916
- [46] P.Lazzeretti, R.Zanassi; *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 5924
- [47] P.Lazzeretti, R.Zanassi, *Phys. Rev. A* 33 (1986) 3727
- [48] M.W.Schmidt, *QCPE Bull.*; 7 (1987/1989) 115
- [49] P.Lazzeretti, E.Rossi, F.Taddei y R.Zanassi; *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 408
- [50] A.D.Mc.Lean, G.S.Chandler; *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639
- [51] F.B.Van Duijneveldt; *IBM Res. Rep.*; RJ 945 (1971) 4592.
- [52] P.Lazzeretti, R.Zanassi, B.Cadioli; *J. Chem. Phys.*, 67 (1977) 382
- [53] U.Fleicher, M.Schinder, W.Kutzelnigg; *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 6337.
- [54] G.P.Arrighini, M.Maestro, R.Moccia; *J. Chem. Phys.*; 49 (1968) 882.
- [55] T.D.Gierke y W.H.Flygare; *J. Am. Chem Soc.*, 94 (1972) 7277.
- [56] P.B. Davies, R.M. Neumann, S.C. Wolsky y W. Klemperer; *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 3564.
- [57] S.P. Belov, A.V. Burenin, O.L. Polyansky y S.M. Shapin; *J. Mol. Spectrosc.*, 90 (1981) 579.
- [58] S. Rothenberg, R.H. Young y H.F. Schaeffer III; *J. Am. Chem Soc.*; 92 (1970) 3243.
- [59] N.Zumbulyadis y B.P. Dailey; *Mol. Phys.*, 27(1974) 633.
- [60] R.M.Stevens, R.M.Pitzer, W.N.Lipscomb; *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 550.

- [61] P.Lazzeretti, R.Zanassi, *J. Chem. Phys* 67 (1987) 382.
- [62] P.Lazzeretti, R.Zanassi, *J. Chem. Phys* 68 (1978) 1523.
- [63] G.P.Arrighini, M.Maestro, R.Moccia; *J. Chem. Phys.* 49 (1963) 550]
- [64] S.J.Chan, T.P.Das, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1527
- [65] R.Moccia, *Chem. Phys. Lett.* 5 (1970) 260
- [66] A. Sadlej, *Chem Phys. Lett.* 26 (1975) 129;
- [67] R.Yaris, *Chem. Phys. Lett* 38 (1976) 460
- [68] F.London, *J. Phys. Radium* 8 (1937)
- [69] H.F.Hameka, *Advances Quantum Chemistry*, MA 1965
- [70] R.Ditchfield, *Mol.Phys.* 27 (1974) 789
- [71] S.T.Epstein, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 1592
- [72] J.Linderberg, Y.Ohrm, *Propagators in Quantum Chemistry*, London 1973.
- [73] J.Geertsen, J.Oddershede, *Chem. Phys* 90 (1984) 301
- [74] J.Oddershede, P.Jorgensen, D.L.Yeager, *Comp. Phys. Rep.* 2 (1984) 33
- [75] J.Oddershede, *Adv.Chem.Phys.* 69 (1987) 201
- [76] J.Geertsen, J.Oddershede, G.E.Scuseria, *Int.J.Q.Chem.Symp* 21 (1987) 475.
- [77] M.B.Ferraro, M.C.Caputo, *J. Molec. Struc.*, 335 (1995) 69
- [78] P.I.Richards, *Phys. Rev.* 73 (1948) 254

- [79] P.Lazzeretti, R.Zanassi, *J.Chem. Phys.* 89 (1986) 3916
- [80] M.C. Caputo y M.B. Ferraro *J. Molec. Struc.* 365 (1996) 1.
- [81] P.Henkel, W.Klemm, *Z Anorg.Allg. Chem.*, 222 (1935) 70
- [82] *Handbook of Chemistry and Physics*, 65 th ed. CRC Pres Boca Raton, Fl., 1984/1985.
- [83] B.R. Appelmany B.P Dailey; *Adv. Magn. Reson.*, 7 (1974) 23.
- [84] J. Oldenzeil y B.J. Trappeinier, *Physica (Utrecht) A*, 82 (1976) 565.
- [85] S.G. Kukobick *Chem. Phys. Lett.* 5 (1974) 401.
- [86] S.G. Kukobick y K.II. Casleton; *Chem. Phys. Lett.* 18 (1973) 408.
- [87] P.Lazzeretti, M.Malagoli, R.Zanassi; *Chem. Phys. Lett.* 220 (1994) 299.
- [88] P.Lazzeretti, M.Malagoli, R.Zanassi; *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, New York, (1996).
- [89] J.Geertsen, *Chem.Phys. Letters* 179 (1991) 479.
- [90] J.Geertsen, *Chem.Phys. Letters* 188 (1992) 326.
- [91] A.J.Sadlej, *Collect. Czech. Commun.*; 53 (1988) 1995.
- [92] P.Lazzeretti, U.Pincelli, E.Rossi, R.Zanasi; *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 4085.
- [93] W.von Niessen, W.P.Kraemer y G.H.F.Diercksen; *Chem Phys. Lett*; 89 (1979) 65.

- [94] J.G.C.M. Van Duijneveldt-Van de Rijdt y F.B. Van Duijneveldt; *J. Molec. Struc.*; 89 (1982) 185.
- [95] L.D. Barron, C.G. Gray, *J. Phys. A, Math. Nucl. Gen.* 6 (1973) 59.
- [96] R.G. Woolloey, *J. Phys. B*; 6 (1973) L97.
- [97] L. Jansen, *Physica*; 23 (1957) 599.
- [98] S. Kiclich, *Proc. Phys. Soc.*, London 86 (1970) 709.
- [99] H.S. Radt, R.P. Hurst, *Phys. Rev. A*, 2 (1970) 696.
- [100] R.E. Raab, *Mol. Phys.*, 29 (1975) 1323.
- [101] A.J. Sadlej, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 53 (1988) 1995.
- [102] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structures of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1966.
- [103] M.C. Caputo, M.B. Ferraro, *et al* ; *J. Molec. Struc.*, 287 (1993) 77.
- [104] M.C. Caputo, M.B. Ferraro, *et al* ; *J. Molec. Struc.*, 305 (1994) 89.
- [105] M.C. Caputo, M.B. Ferraro, *et al* ; *Phys. Rev. A*, 49 (1994) 3445.
- [106] P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi, M.C. Caputo y M.B. Ferraro ; *J. Chem Phys.*, 103 (1995) 1852.
- [107] M.C. Caputo y M.B. Ferraro; *J. Molec. Struc.*, 364 (1996) 69.
- [108] M.C. Caputo , M.B. Ferraro y P. Lazzeretti; *Theor. Chim. Acta*, 85 (1996).
- [109] T.A. Keith y RFW Bader, *Chem. Phys. Letters*; 194 (1992) 1.

[110] T.A. Keith y RFW Bader, *Chem. Phys. Letters*; 220 (1992) 223.

[111] R. K. Sabin Jr. ; Preliminary report to the Thirty-Sixth Sanibel Symposium  
(1996).

## Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a Marta Ferraro, mi amiga y directora de tesis, por el esfuerzo realizado en estos años de trabajo en común, por su constante disponibilidad, por los cientos de horas de discusiones (muchas veces, a causa de mi *tozudez*, sobre el mismo tema), por su apoyo (sin el cual no hubiese podido realizarse este trabajo), por su aliento y sobre todo por su *paciencia*.

Quiero agradecer también al Dr. Paolo Lazzeretti, los consejos y las siempre bienvenidas discusiones sobre los temas que nos interesaban. Fue un orgullo el haber realizado trabajos juntos e invaluable lo que con él he aprendido .

Ahora quiero agradecer muy *especialmente* a quien pudo soportar y acompañar mi locura de los últimos meses... y para ser honesta, de más de trece años. Gracias Ricardo!, por todo..., por las enormes ayudas, por facilitar siempre mi trabajo, tanto aquí como en el cualquier otro lugar, por colaborar en todas las tareas que estaban a tu alcance, y un poco más. Has sido pilar de este trabajo, y sé que deseabas más que yo concluir esta etapa.

A mis padres les agradezco el aliento permanente que recibí de ellos y lo más importante su enorme cariño, que tanto bien me hace. Su colaboración *diaria* ha hecho posible que pudiese trabajar sin muchos cargos de conciencia.

Falta aún agradecer a mi familia, especialmente a mis tíos, por compartir cada momento de mi vida, por estar...

A mis amigos, quienes saben lo importantes que son para mí, les agradezco *todo*, desde

una llamada de teléfono para continuar (Lizzy), un e-mail para retarme (Perla), las ayudas inestimables y el “dale *che*, vos podés” (Miguel), y a los otros que con su cariño cercano (Ana) o la distancia (Marlies y Gerardo) me han ayudado tanto, tanto....

Y quien me conoce, sabe que falta el broche para esta tesis... Gracias ALE!!, sé que muchos hijos, como vos, entendiendo o no, ayudan a sus papás a su manera. La tuya ha sido siempre con ese par de manitos acariciándome, abrazándome, o distendiéndome con uno de tus bailes o una canción, o diciendo “no importa mamá, trabaja vos... después disfrutamos *juntas...*”, y quiero justamente rescatar ese JUNTAS! dado que es la mejor tesis de mi vida....

*Cristina*