



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Efectos Relativistas en Parámetros Espectrales de RMN

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos
Aires en el área Física

Juan Ignacio Melo

Director de Tesis: Dr. Martín César Ruiz de Azúa

Lugar de Trabajo: Departamento de Física, FCEyN, UBA

Buenos Aires, 2006

Resumen

El trabajo consiste en el estudio de efectos relativistas en parámetros espectrales de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), estudiando los tensores de apantallamiento magnético nuclear y de acoplamiento indirecto entre spines nucleares.

Se presenta un nuevo enfoque para el cálculo de dichos efectos para el apantallamiento magnético nuclear de RMN. A partir de las expresiones relativistas de la corrección a la energía a segundo orden en teoría de perturbaciones se construye un formalismo de 2 componentes transformando elementos de matriz via la eliminación de la componente pequeña; y separando las contribuciones que vienen de excitaciones electrónicas o de pares virtuales en las expresiones de la corrección a segundo orden de la energía. Se llegan a expresiones para las correcciones relativistas al apantallamiento y se presentan resultados de todos los operadores de un cuerpo encontrados para átomos pesados y livianos en HX y CH_3X ($X = \text{Br}, \text{I}$) a nivel RPA. Se usa la aproximación de Douglas-Kroll-Hess para derivar los Hamiltonianos perturbativos involucrados en el cálculo de los acoplamientos indirectos entre spines nucleares de RMN en moléculas que contienen átomos pesados. Se presentan resultados numéricos para los acoplamientos de un enlace en la serie XH_4 ($X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) obteniendo resultados usando Hartree-Fock en buen acuerdo con los cálculos de 4 componentes, mientras que se reproducen mejor los resultados experimentales vía teoría de la funcional densidad.

Palabras Clave: NMR, Relativista, Acoplamientos Indirectos, Apantallamiento Magnético

Abstract

This work consists on the study of relativistic effects on NMR parameters, looking at nuclear magnetic shielding and spin-spin coupling tensors.

A new approach for calculating relativistic corrections to the nuclear magnetic shieldings of NMR is presented. Starting from a full relativistic second order perturbation theory expression a two-component formalism is constructed by transforming matrix elements using the elimination of small component scheme and separating out the contributions from the no-virtual pair and the virtual pair part of the second order corrections to the energy. We arrive at final expressions for the relativistic corrections to shieldings and present results for all one body relativistic corrections to the shieldings of the heavy and light nuclei in HX and CH_3X (X Br,I) at random phase approximation level are given.

The Douglas-Kroll-Hess approximation is used to derive the perturbative Hamiltonians involved in the calculation of NMR spin-spin couplings in molecules containing heavy elements. This two-component quasirelativistic approach is applied using finite perturbation theory, to present numerical results for one-bond spin-spin couplings in the series of tetrahydrides CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , and SnH_4 . Two-component Hartree-Fock results are in good agreement with four-component Dirac-Hartree-Fock calculations, although a density-functional treatment better reproduces the available experimental data.

Keywords: NMR, Relativistic, Indirect Couplings, Magnetic Shielding

Dedicado a Cata y Gaby

Índice general

1. Introducción	5
1.1. Parámetros espectrales de RMN	7
1.1.1. Marco Teórico <i>No Relativista</i> de Ramsey	8
2. Química Cuántica Relativista	11
2.1. Sistemas de un electrón: Hamiltoniano de Dirac	11
2.2. Desarrollo Perturbativo del Hamiltoniano de Dirac	15
2.2.1. Sistema con Varios Electrones	17
3. Respuesta Lineal en el contexto de Eliminación de la Componente Pequeña, LR-ESC	21
3.1. Energía RSPT2 en un Contexto Relativista para Propiedades Magnéticas . .	21
3.2. Desarrollo a orden c^{-2} : $E = E_a + E_b$, $H^{(\pm)}$	23
3.3. Aproximación Sin Pares	27
3.4. Contribuciones por creación de uno y dos pares virtuales	27
3.4.1. Aportes de V	28

3.4.2.	Aportes de H^\pm	28
3.5.	Término Diamagnético	30
3.5.1.	Contribuciones a E_b^{N+2} que vienen de X(1)	31
3.5.2.	Contribuciones a E_b^{N+2} que vienen de X(2)	34
3.6.	Correcciones Relativistas al término Paramagnético del Apantallamiento	36
3.6.1.	E_a^{NP} : Contribuciones que no vienen de pares virtuales	37
3.6.2.	E_a^{VP} : Contribuciones de uno y dos pares virtuales	42
3.7.	Correcciones Relativistas al término Diamagnético del Apantallamiento	43
3.7.1.	E_b^{N+2} : Contribuciones de operadores de un cuerpo en $E^{diam}(1)$	43
3.7.2.	E_b^{N+2} : Contribuciones de operadores de dos cuerpos en $E^{diam}(2)$	46
4.	Correcciones Relativistas al Apantallamiento Magnético y Resultados Numéricos	47
4.1.	Efectos Relativistas Pasivos	48
4.1.1.	Operadores Pasivos Dependientes del Spin	48
4.1.2.	Operadores Pasivos Escalares	49
4.2.	Efectos Relativistas Activos	49
4.2.1.	Operadores Activos Dependientes del Spin	50
4.2.2.	Operadores Activos Escalares : Término Paramagnético	50
4.2.3.	Operadores Activos Escalares : Término Diamagnético	51
4.3.	Resultados Numéricos	51
4.4.	Resultados de las Correcciones Relativistas Pasivas	53

4.4.1. Resultados de Correcciones Pasivas de Spin-Orbita	53
4.4.2. Resultados de Correcciones Pasivas escalares	55
4.5. Resultados de las Correcciones Relativistas Activas	58
4.5.1. Resultados de Correcciones Activas Dependientes del Spin	58
4.5.2. Resultados de Correcciones Activas Escalares : Término Paramagnético	60
4.5.3. Resultados de Correcciones Activas Escalares : Termino Diamagnético	61
4.6. Discusión	63
5. Acoplamientos Indirectos entre Spines Nucleares en el Contexto de Douglas-Kroll-Hess	69
5.1. Douglas-Kroll-Hess : Primer Orden	70
5.2. Teoría de Douglas-Kroll-Hess a Segundo Orden	73
6. Resultados Jotas con DKH	79
6.1. Implementación y Detalles Computacionales	79
6.2. Resultados Numéricos	80
6.3. Discusión	85
7. Conclusiones	87
A. Transformación de elementos de matriz entre configuraciones de 2-spinores y configuraciones de spinores en Ecs. (3.74) y (3.38)	91
A.1. Ec. (3.73)	91
A.2. Ec. (3.38)	93

B. Operadores de la perturbación magnética a segundo orden	95
---	-----------

Capítulo 1

Introducción

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ha sido una herramienta poderosa en Química desde su descubrimiento en 1946 [1, 2]. En fase isótropa, el espectro de RMN se determina principalmente por 2 parámetros, el apantallamiento magnético nuclear (σ) y el acoplamiento indirecto entre spines nucleares (J). Estos parámetros han sido el centro del desarrollo teórico durante las últimas décadas, empezando con el trabajo pionero de Ramsey [3, 4]. Hoy día los métodos de Química Cuántica proveen herramientas eficientes para el cálculo de los parámetros de RMN en moléculas con átomos de Hidrógeno, y elementos de las primeras filas de la tabla periódica. [5–7] [8]. En presencia de átomos pesados, los efectos relativistas se vuelven muy relevantes; por ejemplo, se ha mostrado que el efecto spin-órbita (SO) es el efecto relativista más importante sobre el apantallamiento magnético nuclear de átomos livianos en sistemas que contienen átomos pesados.

El hecho principal se debe a que cuando el sistema contiene átomos pesados se deben tener en cuenta explícitamente los efectos relativistas en la distribución electrónica molecular. Los parámetros de RMN dependen fuertemente del entorno electrónico en la proximidad de los núcleos, y por ello, se ven muy afectados por efectos relativistas. A la fecha en la literatura se encuentran varios enfoques para incorporar efectos relativistas en el cálculo de parámetros de RMN. [9–16].

Los efectos relativistas sobre propiedades magnéticas pueden introducirse por medio de términos adicionales en el Hamiltoniano de Schrödinger a partir de un sistema molecular en presencia de un campo magnético uniforme y/o el campo de los momentos magnéticos nucleares. Las correcciones relativistas pueden obtenerse perturbativamente mediante cálculos de teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT).

También hay enfoques totalmente relativistas. Algunos de los cálculos relativistas, o de 4 componentes, fueron presentados por Visscher *et al.* en los sistemas HX (X = F, Cl, Br, I), [14] y por Enevoldsen *et al.* en la serie XH_4 (X=C, Si, Ge, Sn, and Pb) [10]. Estos cálculos fueron realizados implementando el formalismo de Dirac-Hartree-Fock (DHF).

Los cálculos basados en métodos de 2 componentes (cuasi-relativistas) son más atractivos en términos del costo computacional. Autschbach y Ziegler emplearon una aproximación regular de orden cero (ZORA) para calcular apantallamientos usando funciones de Slater en el contexto de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) [12,17]. Recientemente, Filatov y Cremer desarrollaron un código para el cálculo de J's en moléculas que contienen átomos pesados, basados en una aproximación regular de orden infinito con métrica modificada (IORAmm) usando funciones de base gaussianas. [11]

En 1997, Fukui *et al.* [9,18], presentaron un exhaustivo análisis de todas las correcciones que aparecen en el Hamiltoniano de Breit-Pauli [19] para obtener las constantes σ en forma consistente al orden c^{-4} (la corrección relativista de más bajo orden que aparece). Su formulación es invariante de gauge al mismo orden. Sólo realizaron cálculos explícitos del efecto de spin-órbita en HX (X= F, Cl, Br, I). En este enfoque, sin embargo, Fukui *et al.* introdujeron una fuerte aproximación en su formulación, que deja importantes contribuciones sin considerar.

En este trabajo, en primer lugar, se analizan las constantes de apantallamiento magnético nuclear partiendo de un esquema totalmente relativista a partir de expresiones de corrección a la energía, llegando a expresiones que involucran Hamiltonianos no relativistas más las debidas correcciones, Capítulo 3. Este es un enfoque novedoso pues mantiene el

carácter relativista de las expresiones en teoría de perturbaciones a la energía. Se retienen tanto la interacción de Coulomb como la de Breit en las expresiones de corrección a la energía y se obtienen todos los términos de uno y dos cuerpos a orden c^{-4} . Trabajar con la interacción magnética como una perturbación permite una separación entre las contribuciones que vienen de creación de pares virtuales y contribuciones que conservan el número de partículas en el sistema molecular.

En el Capítulo 4 se presentan los cálculos de todas las correcciones relativistas al apantallamiento, que vienen de operadores de un cuerpo, y se las compara con otros resultados de la bibliografía. A la fecha de publicación de los trabajos [16,20,21] no se habían calculado todas las correcciones que presenté. Incluso, los formalismos existentes no eran consistentes en obtener todos los términos de corrección relativista.

Por otro lado, se emplea la aproximación de Douglas-Kroll-Hess (DKH) [22–25] para derivar los Hamiltonianos perturbativos involucrados en el caso de los acoplamientos indirectos entre spines nucleares (J), lo que generó el trabajo [26] y a la fecha de esta publicación no había cálculos con DKH presentados para acoplamientos. Se aplicó este formalismo de 2 componentes cuasi relativista usando teoría de perturbaciones finitas (FPT) en combinación con un código que hace Kohn-Sham generalizado y que incluye la interacción spin órbita en el procedimiento autoconsistente. Este código trabaja tanto con Hartree-Fock como con Teoría de la Funcional Densidad (DFT) con la posibilidad de usar funcionales híbridas. En ese trabajo también se presentaron resultados numéricos de los acoplamientos indirectos de un enlace para la serie de moléculas XH_4 , ($X = C, Si, Ge, Sn$).

1.1. Parámetros espectrales de RMN

Los parámetros espectrales de RMN se escriben, en un contexto no relativista, por medio de la interacción de los momentos magnéticos de un núcleo en una molécula ya sea, con un campo magnético externo ó con otro momento magnético nuclear (σ_M). Definiendo así el

tensor de apantallamiento magnético nuclear, en el primer caso; y el tensor de acoplamiento indirecto entre spines nucleares (J_{MN}), en el segundo.

Estas propiedades se pueden obtener calculando la derivada segunda de la energía electrónica en presencia de los momentos magnéticos nucleares y el campo magnético externo ú otro momento magnético nuclear, en un sistema molecular. En el caso del apantallamiento, la derivada se hace con respecto al momento magnético nuclear y al campo magnético externo. Mientras que para el tensor de acoplamiento indirecto se deriva respecto a los momentos magnéticos nucleares de los núcleos M y N.

$$\mathbf{J}(N, M) = \frac{\hbar\gamma_N\gamma_M}{2\pi} \frac{\partial^2 E}{\partial\boldsymbol{\mu}_N \partial\boldsymbol{\mu}_M} \Big|_{\boldsymbol{\mu}_N=\boldsymbol{\mu}_M=\mathbf{0}}, \quad (1.1)$$

$$\boldsymbol{\sigma}(N) = \frac{\partial^2 E}{\partial\boldsymbol{\mu}_N \partial\mathbf{B}} \Big|_{\boldsymbol{\mu}_N=\mathbf{B}=\mathbf{0}}, \quad (1.2)$$

donde γ_N y γ_M son los factores giromagnéticos de los núcleos M y N respectivamente. Estas derivadas de la energía se obtienen considerando operadores de una perturbación magnética que provienen de la presencia de un campo externo uniforme y de los momentos magnéticos de los núcleos del sistema molecular. En el modelo de núcleo puntual, el potencial vector \mathbf{A} (de modo que el campo magnético es: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$) está dado por :

$$\mathbf{A} = \sum_K^{nuc} \mathbf{A}_K = \sum_K (\boldsymbol{\mu}_K \times \frac{\mathbf{r}_K}{r_K^3}) + \mathbf{B} \times \frac{\mathbf{r}}{2}, \quad (1.3)$$

con $\mathbf{r}_K = \mathbf{r} - \mathbf{R}_K$ (desde el núcleo 'K'), \mathbf{r} se toma desde el origen de gauge, y c la velocidad de la luz en vacío.

1.1.1. Marco Teórico *No Relativista* de Ramsey

El término de orden más bajo (en c^{-1}) del Hamiltoniano de la perturbación magnética se obtiene al expresar el Hamiltoniano del sistema en términos del momento canónico π como

$\pi = \mathbf{p} + \frac{1}{c}\mathbf{A}$ ($e = -1$ en a.u.) y escribiendo el operador de energía cinética del Hamiltoniano de Pauli $\frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \pi)^2$ (donde $\boldsymbol{\sigma}$ es la matriz de Pauli del vector de spin) como $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \pi)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \pi)$. De este modo es posible identificar los términos perturbativos que contribuyen al tensor de acoplamiento indirecto o al apantallamiento magnético nuclear,

Términos que dependen del momento magnético nuclear:

el término de contacto de Fermi (FC),

$$\mathbf{h}_K^{\text{FC}} = \frac{4\pi}{3c} \delta(\mathbf{r}_K) \boldsymbol{\sigma} \ , \quad (1.4)$$

el spin-dipolar (SD),

$$\mathbf{h}_K^{\text{SD}} = \frac{1}{2c} \left(\frac{3(\mathbf{r}_K \cdot \boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{r}_K - r_K^2 \cdot \boldsymbol{\sigma}}{r_K^5} \right) , \quad (1.5)$$

el spin-orbital paramagnético (PSO),

$$h_K^{\text{PSO}} = \frac{\mathbf{r}_K}{cr_K^3} \times \mathbf{p} , \quad (1.6)$$

el spin-orbital diamagnético (DSO)

$$\mathbf{h}_{KL}^{\text{DSO}} = \frac{1}{2c^2} \frac{\mathbf{r}_K \cdot \mathbf{r}_L - \mathbf{r}_K \mathbf{r}_L}{r_K^3 r_L^3} . \quad (1.7)$$

Términos que dependen del campo externo uniforme

el momento angular electrónico,

$$h^1 = \frac{1}{2c} \mathbf{r}_o \times \mathbf{p} , \quad (1.8)$$

el término diamagnético,

$$\mathbf{h}_K^{\text{diam}} = \frac{1}{2c^2} \frac{\mathbf{r}_o^t \cdot \mathbf{r}_K - \mathbf{r}_o \mathbf{r}_K^t}{r_K^3} . \quad (1.9)$$

Los operadores, Ec. (1.4), (1.5), (1.6), y (1.8) son lineales en $\boldsymbol{\mu}_K$ (también llamados términos paramagnéticos), mientras que los términos de las Ecs. (1.7) y (1.9) se los denomina términos diamagnéticos.

Usando RSPT(2) y los operadores anteriores como correcciones a la energía, se llega a las expresiones para los parámetros de RMN que han sido usados y denominados como las expresiones *no relativistas*, si bien vienen de corregir el Hamiltoniano en algún sentido relativista.

Capítulo 2

Química Cuántica Relativista

El propósito de este capítulo es introducir la ecuación que describe un sistema molecular relativista y describir las propiedades de los estados de un cuerpo en ese contexto vía la ecuación de Dirac; la cual finalmente proveerá las herramientas necesarias para el desarrollo de los capítulos siguientes. En este sentido también se comparará el Hamiltoniano de Dirac (h_1^D) con el de Schrödinger, a partir del cual se obtendrán los resultados numéricos.

2.1. Sistemas de un electrón: Hamiltoniano de Dirac

El Hamiltoniano relativista para un electrón en un potencial central no es el Schrödinger, pues no es invariante ante transformaciones de Lorentz y, por ende, no puede usarse dentro de un contexto relativista. Pidiendo que el hamiltoniano del sistema sea invariante de Lorentz [27], se llega al Hamiltoniano de Dirac que, en unidades atómicas (u.a.), se escribe como :

$$h_1^D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + mc^2\beta - \sum_Z \frac{Z_A}{|r - R_A|} \quad (2.1)$$

Donde c , es la velocidad de la luz, Z la carga nuclear; r la posición del electrón desde el núcleo A ; \mathbf{p} el momento lineal; y β y α las matrices de Dirac:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0_2 & \boldsymbol{\sigma}_2 \\ \boldsymbol{\sigma}_2 & 0_2 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & -I_2 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ son las matrices de Pauli de 2x2; I es la matriz identidad. Las soluciones a la ecuación Ec. (2.1), para átomos de un electrón, son spinores de 4 componentes que pueden ser elegidos como autofunciones del siguiente conjunto de operadores que conmutan [28]:

- i) h_1^D , el Operador Hamiltoniano (de 1 cuerpo)
- ii) \mathcal{J}^2 , el momento angular total
- iii) \mathcal{J}_Z , la proyección sobre el eje z
- iv) $\beta\mathcal{P}$, con \mathcal{P} el operador inversion
- v) $\beta\mathcal{K}$, con $\mathcal{K} = -1 - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathcal{L}$. \mathcal{L} denota el operador momento angular orbital.

Los autovalores de h_1^D , \mathcal{J}^2 , \mathcal{J}_Z , \mathcal{P} y \mathcal{K} se denotan con n , j , m , $(-1)^l$ y k , y obedecen las siguientes relaciones:

$$k = 2(l - j)(j + \frac{1}{2}) \quad -j = m = j \quad (2.3)$$

k es un entero (no nulo); j y m , semi-enteros. Los spinores quedan determinados, entonces, por 3 índices que los caracterizan pudiendo ser escritos como:

$$\phi_{nkm}(r, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} r^{-1}P_{nk}(r)\chi_{km}(\theta, \phi) \\ r^{-1}Q_{nk}(r)\chi_{-km}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

donde $r^{-1}P_{nk}(r)$ y $r^{-1}Q_{nk}(r)$, son las soluciones de la ecuación radial de Dirac:

$$\begin{pmatrix} E - V & c \left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right] \\ c \left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right] & 2c^2 + E - V \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} P(r) \\ Q(r) \end{pmatrix} = 0 \quad (2.5)$$

que definen la parte radial de las componentes denominadas grande y pequeña respectivamente (ϕ^L, ϕ^S) del 4-spinor ϕ_{nkm} . La componente angular $\chi_{k,m}(\theta, \phi)$ es de la forma:

$$\chi_{k,m}(\theta, \phi) = \sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} \langle lm_l sm_s | jm \rangle Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \eta(m_s) \quad (2.6)$$

η son los spinores de 2 componentes y $Y_l^{m_l}$ son los armónicos esféricos.

$$\eta\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \eta\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Se pueden comparar las soluciones de la ecuación de Schrödinger con las soluciones de la ecuación de Dirac. La solución radial de la ecuación de Schrödinger se puede escribir :

$$P^{Sch}(r) = N^{Sch} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (2.8)$$

donde $\rho = 2r\sqrt{-2E}$ y L_{n+l}^{2l+1} , son los polinomios de Laguerre. La solución de la ecuación de Dirac tiene la forma:

$$\begin{pmatrix} P(r) \\ Q(r) \end{pmatrix} = N^{Dirac} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^\gamma \begin{pmatrix} \sqrt{2 + \frac{E}{c^2}}(F_1 + F_2) \\ -\sqrt{-\frac{E}{c^2}}(F_1 - F_2) \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

donde $\rho = 2r\sqrt{-E(2c^2 + E)}$, $\gamma = +\sqrt{k^2 - \frac{Z^2}{c^2}}$ y F_1, F_2 son funciones hipergeométricas [28]. La naturaleza de los estados está contenida en las variables ρ , y analizando su comportamiento, se pueden comparar los espectros de autovalores de Schrodinger y Dirac, del siguiente modo:

1. $E > 0$, ρ es imaginario en ambos casos (espectros de Schrödinger y Dirac). Las soluciones son oscilatorias y representan un electrón no ligado.
2. $-2c^2 < E < 0$, ρ es real en ambos casos. Las soluciones son exponenciales decrecientes y representan estados ligados de un electrón.
3. $E < -2c^2$, en las soluciones de Dirac, ρ es nuevamente imaginario. Las soluciones son oscilatorias y no tienen un análogo en el contexto de la ecuación de Schrödinger, donde no hay parte continua del espectro con energías menores que el estado fundamental.

En contraste con el espectro de Schrödinger, el espectro del Hamiltoniano de Dirac tiene dos continuos, uno de energía positiva y otro de energía negativa. Entonces, la transición radiativa es posible entre la componente grande de un estado de energía positiva y la pequeña de otro con energía negativa, puesto que en ambos casos las mencionadas componentes son las dominantes de los respectivos estados. Ello implicaría que no existen estados ligados en un átomo. Con el fin de salvar este problema Dirac postuló que el continuo negativo está completo. Según la interpretación de Dirac:

1. La excitación de un electrón desde un estado del continuo negativo, deja un agujero positivo en el mar de Dirac (un positrón). Así queda explicado el fenómeno de creación de pares donde la energía para crearlos es $2mc^2$. Los estados de energía negativa se conectan con positrones.
2. Suponer lleno al continuo negativo, implica que el 'vacío' está cargado infinitamente, con la consecuencia de tener que describir sistemas con infinitos cuerpos y con infinita energía. Las energías solo se medirían como diferencias respecto del vacío (con carga infinita)

Las dificultades del modelo de Dirac, que resumidamente son un espectro negativo continuo de soluciones, se superan con la interpretación de la electrodinámica cuántica (QED).

Este desarrollo excede los límites del presente trabajo pero a los fines prácticos basta con considerar los siguientes resultados. Según QED:

1. Los estados de energía negativa se reinterpretan como estados de energía positiva para positrones.
2. Así, los positrones aparecen como partículas con carga y energía positiva.
3. El vacío es el estado en el que no hay ni electrones ni positrones, eliminando la energía y carga infinita de la interpretación de Dirac.
4. No hay decaimiento radiativo de los electrones a los estados con $E < -2mc^2$, por el hecho de no existir tales estados para electrones.

En este trabajo usaremos, la interpretación de QED para describir los estados del Hamiltoniano molecular.

2.2. Desarrollo Perturbativo del Hamiltoniano de Dirac

Es posible pasar de una representación de 2-spinores $|\phi^L \phi^S\rangle$ a una de un spin-orbital $|\phi\rangle$ por medio de un método llamado 'eliminación de la componente pequeña' [19], entre otros; i.e., via la transformación de Foldy y Wouthuysen [8]. Luego de lo cual se obtienen correcciones relativistas escritas como una perturbación al Hamiltoniano de Schrödinger según el orden en el desarrollo que se haga. A primer orden, se obtiene el Hamiltoniano de Pauli.

Partiendo del Hamiltoniano de Dirac, Ec. (2.1), de un electrón en presencia del campo de/los núcleo/s, en la aproximación de Born-Oppenheimer, donde la función de onda electrónica depende paramétricamente de las coordenadas nucleares:

$$\begin{aligned}
h_1^D &= c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + mc^2\beta + V_C \\
h_1^D|\phi_i^4\rangle &= (mc^2 + E_i)|\phi_i^4\rangle \\
|\phi_i^4\rangle &= \begin{pmatrix} |\phi_i^L\rangle \\ |\phi_i^S\rangle \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Donde V_C es el potencial de Coulomb de los núcleos. Desarrollando la ecuación de autovalores y teniendo en cuenta que los estados son de 2 componentes, se puede escribir:

$$\begin{aligned}
c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\phi^S + (V_C - E)\phi^L &= 0 \\
c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\phi^L + (V_C - E - 2mc^2)\phi^S &= 0
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Para resolver este sistema de ecuaciones, se puede expresar ϕ^S en función de ϕ^L , despejando de la segunda ecuación.

$$|\phi_i^S\rangle = R_i^{-1}c \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})|\phi_i^L\rangle \tag{2.12}$$

$$R_i = (2mc^2 - (V_C - E_i)) \tag{2.13}$$

De modo que la relación entre las componentes del 4-spinor está dada por un operador, R_i^{-1} , que depende del autovalor de energía del estado sobre el que actúa. El orden del desarrollo viene de aproximar R^{-1} , que a segundo orden:

$$R_i^{-1} \approx \frac{1}{2mc^2} \left[1 + \frac{V_C - E_i}{2mc^2} \right] \tag{2.14}$$

De este modo al reemplazar la Ec. (2.14) en Ec. (2.12) se obtiene una expresión consistente a orden c^{-3} para $|\phi_i^S\rangle$

$$|\phi_i^S\rangle \approx \frac{1}{2mc} \left[1 + \frac{V_C - E_i}{2mc^2} \right] (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) |\phi_i^L\rangle \quad (2.15)$$

Usando este reemplazo en el Hamiltoniano de Dirac, se obtiene una ecuación diferencial para un spinor 'normalizado' $|\tilde{\phi}_i\rangle$, que es el Hamiltoniano de Pauli:

$$H^P = h^{Sch} + D_1 \quad (2.16)$$

donde

$$|\phi_i^L\rangle = \left(1 - \frac{p^2}{8m^2c^2} \right) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.17)$$

h^{Sch} es el Hamiltoniano de Schrödinger y D_1 son los términos de interacción que corrigen a primer orden, llamados: masa-velocidad (MV), Darwin (DW) e interacción spin-órbita (SO):

$$D_1 = -\frac{1}{8m^3c^2} p^4 + \frac{1}{8m^2c^2} \nabla^2 V + \frac{1}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \quad (2.18)$$

Para el caso de un sistema con varios electrones, se deben agregar las interacciones entre ellos,

2.2.1. Sistema con Varios Electrones

Para el caso de sistemas con varios electrones, se puede obtener una aproximación en términos de $1/c$ para la interacción entre ellos, del mismo modo que se hizo con la parte de un cuerpo en el Hamiltoniano de Dirac. La interacción está dada por el potencial de Coulomb-Breit:

$$V_{ee}^{Coulomb-Breit}(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[\alpha_i \cdot \alpha_j + \frac{(\alpha_i \cdot r_{ij})(\alpha_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.19)$$

Se puede proceder de un modo análogo al seguido en la sección anterior. Los términos de interacción de dos cuerpos en el Hamiltoniano de Breit (en la aproximación no-pair) entre configuraciones de 2-spinores de energía positiva $|K^4\rangle$ se pueden reexpresar en términos de configuraciones $|\tilde{K}\rangle$ del correspondiente spinor de Pauli 'normalizado' $|\tilde{\phi}_i\rangle$. A partir del conjunto de soluciones de energía mayor a $-2mc^2$ del h_1^D de un cuerpo, se puede eliminar la componente pequeña para obtener un desarrollo para los de 4-spinores de energía positiva $|\phi_i^4\rangle$. Consistentemente hasta orden c^{-2} , este procedimiento lleva al Hamiltoniano de Breit Pauli, H^{BP} :

$$\langle L^4|H^B|K^4\rangle \cong \langle \tilde{L}|H^{BP}|\tilde{K}\rangle \quad (2.20)$$

$$H^{BP} = H^{Sch} + D_1 + D_2 \quad (2.21)$$

Donde H^{Sch} es el Hamiltoniano de Schrödinger para N electrones, y D_2 viene dado por:

$$D_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i \neq j} \left[-\frac{1}{4} \frac{\mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j + (\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j) \mathbf{p}_i)}{\mathbf{r}_{ij}^3} - \pi \delta(\mathbf{r}_{ij}) \right. \\ \left. + \frac{(\frac{\boldsymbol{\sigma}_i}{2} + \boldsymbol{\sigma}_j) \cdot \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i}{\mathbf{r}_{ij}^3} \right. \\ \left. - \frac{\pi}{3} (\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{8} \frac{\mathbf{r}_{ij}^2 (\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j) - 3(\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{\mathbf{r}_{ij}^5} \right] \quad (2.22)$$

Los términos en D_2 se identifican:

1^{ro}) Término de interacción de momento angular con otra-órbita (OO)

2^{do}) Término de dos cuerpos de Darwin (DW(2))

3^{ro}) Término de interacción spin-orbita de dos cuerpos (SO(2)) e interacción spin otra-orbita (SOO)

4^{to} y 5^{to}) Términos de interacción spin-spin (SS) (contacto de Fermi (FC-SS) y dipolo-dipolo(SD-SS))

Entonces, los autovalores de energía y los coeficientes de configuraciones $\{E_N, |n_N \rangle = \sum C_{n_K} |K^4 \rangle\}$ correspondientes a estados de N-partículas $\{|n_N \rangle\}$ del Hamiltoniano de Breit (en la aprox. sin pares) se pueden obtener a orden c^{-2} a partir del Hamiltoniano de Breit Pauli .

En este punto, la reducción de elementos de matriz de un operador tipo de Dirac (W) entre configuraciones de 4-spinores $\{|K^4 \rangle\}$ se puede hacer como aquellos elementos de matriz de un operador $O(W)$ entre las correspondientes configuraciones 'normalizadas' de spinores de Pauli $\{|\tilde{K} \rangle\}$, consistentemente al orden deseado.

$$\langle L^4 | W | K^4 \rangle \cong \langle \tilde{L} | O(W) | \tilde{K} \rangle \quad (2.23)$$

Entonces, de aquí en más, se hará uso de las siguientes relaciones

$$\langle 0^4 | W | 0^4 \rangle \cong \langle \tilde{0} | O(W) | \tilde{0} \rangle \quad (2.24)$$

$$\sum_{n_N \neq 0} \frac{\langle 0^4 | W | n_N^4 \rangle \langle n_N^4 | W | 0^4 \rangle}{E_0 - E_{n_N}} \cong \sum_{\tilde{n} \neq 0} \frac{\langle \tilde{0} | O(W) | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | O(W) | \tilde{0} \rangle}{E_0 - E_{\tilde{n}}} \quad (2.25)$$

se escribieron los supraíndices ("4") para enfatizar que la parte izquierda está evaluada entre configuraciones $\{|K^4 \rangle\}$ de spinores de 4 componentes, mientras que el término de la derecha está evaluado entre configuraciones $\{|\tilde{K} \rangle\}$ de spinores de 2 componentes.

Los estados sin perturbar en el término de la 'derecha' en la Ec. (2.25) corresponden a los estados del Hamiltoniano de Breit Pauli . La utilidad de estas expresiones viene del hecho que, los efectos relativistas en éste Hamiltoniano se introducen vía los operadores D_1 y D_2 , los cuales pueden pensarse como perturbaciones al espectro del Hamiltoniano molecular de Schrödinger. De este modo las correcciones a primer orden en RSPT a la energía y a los estados moleculares dan como resultado:

$$E_{\tilde{n}} = E_n^{Sch} + \langle n^{Sch} | (D_1 + D_2) | n^{Sch} \rangle \quad (2.26)$$

$$|\tilde{n}\rangle = |n^{Sch}\rangle + \sum_{n \neq m} \frac{\langle m^{Sch} | (D_1 + D_2) | n^{Sch} \rangle |m^{Sch}\rangle}{E_n^{Sch} - E_m^{Sch}} \quad (2.27)$$

donde el supraíndice 'Sch' indica estados del Hamiltoniano molecular de Schrödinger. Las expresiones explícitas de $O(W)$, dependen del operador en cuestión y serán analizadas, junto con otros aspectos a tener en cuenta, en el Capítulo 3. Donde se estudia cómo escribir expresiones de segundo orden en teoría de perturbaciones en un contexto relativista y cómo se llevan esas expresiones a un contexto no relativista.

Capítulo 3

Respuesta Lineal en el contexto de Eliminación de la Componente Pequeña, LR-ESC

3.1. Energía RSPT2 en un Contexto Relativista para Propiedades Magnéticas

En un contexto relativista, propiedades físicas de sistemas que provengan de operadores que conserven la carga, pueden obtenerse como correcciones al estado fundamental relativista usando teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT). En este trabajo nos centraremos en propiedades moleculares de respuesta de segundo orden en teoría de perturbaciones (RSPT2). Es el caso, por ejemplo, de propiedades magnéticas que sean bilineales en el potencial magnético como lo son los apantallamientos magnéticos nucleares. El

punto de partida es el Hamiltoniano de Breit considerado en el espacio de Dirac-Fock para el sistema molecular sin perturbar es el Hamiltoniano de Breit, [29]

$$H^B = h^D + V^C + V^B \quad (3.1)$$

donde h^D es el Hamiltoniano de Dirac de 1 cuerpo para una partícula en el campo de los núcleos (fijos); V^C y V^B son los operadores de Coulomb y Breit. Introduciendo una base completa de autoestados de H^B en el espacio de Dirac-Fock y restando el término de polarización del vacío según las Refs. [27, 30], la corrección a la energía a segundo orden, $E^{(2)}$, se expresa como :

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V|n \rangle \langle n|V|0 \rangle}{E_0 - E_n} - \sum_{n \neq \bar{v}\bar{a}\bar{c}} \frac{\langle \bar{v}\bar{a}\bar{c}|V|n \rangle \langle n|V|\bar{v}\bar{a}\bar{c} \rangle}{E_{\bar{v}\bar{a}\bar{c}} - E_n} \quad (3.2)$$

En la Ec. (3.2), los estados $\{|n \rangle\}$ son todos los estados en el espacio de Dirac-Fock que se conectan con $|0 \rangle$ (ó $|\bar{v}\bar{a}\bar{c} \rangle$, en el segundo término) vía la perturbación V . En un contexto relativista, el espectro de estados $\{|0 \rangle, |n \rangle\}$ debe conservar la carga $Q=-eN$ para un sistema de N -electrones en el límite no relativista. Pero, a priori, no se conserva el número de partículas, pues los operadores V y H^B contemplan la creación/destrucción de pares. $|\bar{v}\bar{a}\bar{c} \rangle$ representa el estado de vacío en la representación de QED [28]

En adelante se tomará el límite no relativista y las correcciones a orden más bajo de $E^{(2)}$ en términos de potencias de c^{-1} . La manera de hacer esto es, por un lado, reescribiendo la suma en la Ec. (3.2), según el comportamiento del polo $(E_0 - E_n)^{-1}$ en el límite no relativista. Y, por otro lado, trabajando con las expresiones de los operadores V y H^B , considerando además la creación/destrucción de pares virtuales sobre el estado fundamental $|0 \rangle$.

3.2. Desarrollo a orden c^{-2} : $\mathbf{E} = E_a + E_b$, $H^{(\pm)}$

La suma E^2 en la Ec. (3.2) se puede estudiar según el comportamiento del polo con la diferencia de energías; separándola en dos partes:

$$E^{(2)} = E_a + E_b \quad (3.3)$$

E_a contiene los términos tales que $\lim_{c \rightarrow \infty} (E_0 - E_n)^{-1} \neq 0$, i.e. $\{|n_a \rangle\}$ en adelante representarán los estados que corresponden al espectro molecular de Schrödinger, en este límite, la aproximación no relativista de E_a , corresponderá al término paramagnético.

$$E_a = \sum_{n_a \neq 0} \frac{\langle 0|V|n_a \rangle \langle n_a|V|0 \rangle}{E_0 - E_{n_a}} \quad (3.4)$$

E_b contiene los términos donde los estados $\{|n_b \rangle\}$ son tales que $\lim_{c \rightarrow \infty} (E_0 - E_n)^{-1} = 0$, i.e., contienen al menos un par electrón-positrón creado en $|0 \rangle$. El término de polarización del vacío se incluye en E_b . Entonces:

$$E_b = \sum_{n_b \neq 0} \frac{\langle 0|V|n_b \rangle \langle n_b|V|0 \rangle}{E_0 - E_{n_b}} - \sum_{n_b \neq \bar{v}ac} \frac{\langle \bar{v}ac|V|n_b \rangle \langle n_b|V|\bar{v}ac \rangle}{E_{\bar{v}ac} - E_{n_b}} \quad (3.5)$$

Las correcciones relativistas en E_a y E_b a orden más bajo aparecen a orden c^{-2} . El desarrollo de E_a conduce al término paramagnético en el límite no relativista para propiedades magnéticas como el apantallamiento. Se mostrará que el desarrollo de E_b a orden c^{-2} conduce a los términos de contribución diamagnética. Consistentemente a orden c^{-4} , E_b se aproxima desarrollando el polo $(E_0 - E_{n_b})^{-1}$ como sigue:

$$(E_0 - E_{n_b})^{-1} = -(2mc^2 + \Delta_{n_{b0}})^{-1} \approx -\frac{1}{2mc^2} \left(2 + \frac{E_0 - E_{n_b}}{2mc^2} \right) \quad (3.6)$$

donde $\Delta_{n_{b0}} = E_{n_b} - E_0 - 2mc^2$ es de orden c^0 o menor. En este caso el polo contiene solo un par debido a la forma del operador magnético, que contempla la creación de un par, al

actuar sobre $|0\rangle$, en Ec.(3.5). Con el desarrollo de la Ec. (3.6) en mente, se puede escribir E_b consistentemente a orden c^{-4} como:

$$\begin{aligned}
 E_b &= -\frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left(2 \langle 0|V|n_b\rangle \langle n_b|V|0\rangle + \right. & (3.7) \\
 &+ \frac{E_0 - E_n}{2mc^2} \langle 0|V|n_b\rangle \langle n_b|V|0\rangle \left. \right) \\
 &+ \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left(2 \langle \bar{v}a\bar{c}|V|n_b\rangle \langle n_b|V|\bar{v}a\bar{c}\rangle + \frac{E_{\bar{v}a\bar{c}} - E_n}{2mc^2} \langle \bar{v}a\bar{c}|V|n_b\rangle \langle n_b|V|\bar{v}a\bar{c}\rangle \right)
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que,

$$(E_0 - E_{n_b}) \langle 0|V|n_b\rangle = \langle 0|[H^B, V]|n_b\rangle \quad (3.8)$$

La Ec. (3.9) puede expresarse como:

$$\begin{aligned}
 E_b &= -\frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left(\langle 0|2V + \frac{1}{2mc^2}[H^B, V]|n_b\rangle \langle n_b|V|0\rangle \right) \\
 &+ \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left(\langle \bar{v}a\bar{c}|2V + \frac{1}{2mc^2}[H^B, V]|n_b\rangle \langle n_b|V|\bar{v}a\bar{c}\rangle \right) & (3.9)
 \end{aligned}$$

Finalmente como resultado se obtiene una expresión para $E^{(2)}$ consistente a orden c^{-4} , a partir de la cual se puede llegar a correcciones relativistas que provengan de la perturbación V en sistemas moleculares:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= \sum_{n_a \neq 0} \frac{\langle 0|V|n_a\rangle \langle n_a|V|0\rangle}{E_0 - E_{n_a}} \\
 &- \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left(\langle 0|2V + \frac{1}{2mc^2}[H^B, V]|n_b\rangle \langle n_b|V|0\rangle \right) \\
 &+ \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \left(\langle \bar{v}a\bar{c}|2V + \frac{1}{2mc^2}[H^B, V]|n_b\rangle \langle n_b|V|\bar{v}a\bar{c}\rangle \right) & (3.10)
 \end{aligned}$$

Como ya se mencionó, el conjunto de estados moleculares relativistas sin perturbar $\{|n_a \rangle, |n_b \rangle\}$ en la Ec. (3.10) corresponden a los autoestados del Hamiltoniano de Breit, H^B , en el espacio de Dirac-Fock. El espacio completo de estados puede escribirse en términos del conjunto de estados de una partícula soluciones del Hamiltoniano de Dirac (de 1 cuerpo) h_1^D para una partícula en el campo de Coulomb de los núcleos en un sistema molecular [31]. Consistentemente con la representación de QED, el procedimiento define un conjunto de 2-spinores 'electrónicos' y 'positrónicos' necesarios para generar el espacio de Dirac-Fock. El vacío $|vac \rangle$ se define como el estado que no contiene ni electrones ni positrones. En términos de estos estados de una partícula, los estados moleculares $\{|n_a \rangle, |n_b \rangle\}$ no tienen un número fijo de partículas debido a la presencia de operadores de creación/destrucción de pares virtuales en los operadores de Coulomb y Breit.

No obstante, los estados $\{|n_a \rangle\}$ son principalmente de N -partículas más pequeñas contribuciones de creación de pares virtuales; (vía teoría de perturbaciones con c^{-1} como parámetro), debido a que la interacciones de Breit y Coulomb en el Hamiltoniano conectan estados con diferente número de partículas. Además, los estados $\{|n_b \rangle\}$ son de $N \pm 2$ y $N \pm 4$ partículas con las correspondientes correcciones por creación de pares virtuales, nuevamente vía las interacciones de Breit y Coulomb. Se puede ver este hecho al escribir el Hamiltoniano de Breit en la Ec. (3.10) como [31]:

$$H^B = H^{(0)} + H^{(\pm)} = \begin{pmatrix} H_N^{(0)} & H_{N,N\pm 2} & \dots \\ & H_{N\pm 2}^{(0)} & H_{N\pm 2,N\pm 4} \\ & & \dots \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

$H^{(0)}$ contiene los términos de H^B que no conectan subespacios con diferente número de partículas en el espacio de Dirac-Fock , i.e., la parte de H^B que conserva el número de partículas. El espectro de este Hamiltoniano corresponde a estados con un número fijo de partículas. En particular, para una molécula de carga $Q = -eN$, resolver $H^{(0)}$ en el

subespacio de N partículas en el espacio de Dirac-Fock constituye la aproximación *sin pares* de los estados moleculares relativistas. Por construcción, la parte de 1 cuerpo h_1^D , que contiene términos de orden c^2 está contenida totalmente en $H^{(0)}$, por ser diagonal. H^\pm contiene aquellos términos de los operadores de dos cuerpos de Coulomb y de Breit que crean o destruyen uno o dos pares electrón-positrón. O sea, que conectan estados de N -partículas con estados en los subespacios de $N \pm 2$ y $N \pm 4$ partículas (siempre con la misma carga Q). Estos elementos de matriz son de orden c^0 ó menores; y como consecuencia de ello, la influencia de H^\pm puede tenerse en cuenta vía teoría de perturbaciones con c^{-1} como parámetro.

Teniendo en mente lo desarrollado en esta sección, se concluye que $E^{(2)}$ en la Ec. (3.10) se puede evaluar como una corrección en serie de potencias con una perturbación doble: V y $H^{(\pm)}$. En este esquema el Hamiltoniano "sin perturbar" es $H^{(0)}$, i.e., la parte de H^B que conserva el número de partículas. El espectro de $H^{(0)}$, con número fijo de partículas, se puede clasificar según:

1. Estados del tipo $|n_a \rangle$, son estados de N partículas que corresponden a la aproximación sin pares del espectro molecular y serán etiquetados como $\{|n_a^{(0)} \rangle \equiv |n_N \rangle\}$.
2. Autoestados de $H^{(0)}$ del tipo $\{|n_b \rangle\}$, son estados de $N \pm 2$ ó $N \pm 4$ partículas y serán etiquetados como $\{|n_b^{(0)} \rangle \equiv |n_K \rangle, K = N \pm 2, N \pm 4\}$.

Al considerar las correcciones que vienen de los operadores V y $H^{(\pm)}$, en la expresión Ec. (3.10), $E^{(2)}$ se puede separar según:

1. Una contribucion obtenida al considerar la aproximación sin pares de los estados del espectro molecular en el espacio degenerado de Dirac-Fock de N -partículas, y
2. Una contribucion proveniente de los efectos de creación de uno y dos pares.

3.3. Aproximación Sin Pares

Al considerar los estados sin perturbar del sistema molecular en el espacio de Dirac-Fock de N-partículas en la aproximación sin pares, en $E^{(2)}$ sólo aporta contribuciones el primer término E_a , Ec. (3.10). Todas las cantidades involucradas dependen solamente del espectro de energía positiva del Hamiltoniano relativista de un cuerpo h_1^D y de los estados de N-partículas $\{|0_N \rangle, |n_N \rangle\}$ que convergen al espectro de estados de Schrödinger en el límite no relativista. Estos estados de N-partículas contienen solamente 2-spinores de estados 'electrónicos', y pueden obtenerse consistentemente a orden c^{-2} aplicando teoría de perturbaciones al espectro molecular no relativista de Schrödinger, como se comenta Capítulo 2 . Entonces la contribución de E_a en $E^{(2)}$, Ec. (3.10), en la aproximación Sin-Pares:

$$E_a^{NP} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0_N | V | n_N \rangle \langle n_N | V | 0_N \rangle}{E_{0_N} - E_{n_N}} \quad (3.12)$$

La Ec. (3.12) es la adecuada para obtener correcciones relativistas en serie de potencias de c^{-1} a partir del espectro de estados de Schrödinger. En este punto, los elementos de matriz de la interacción V entre 2-spinores 'electrónicos' deben reexpresarse en términos de spinores de Pauli. El cálculo detallado de estas expresiones se presentan en el Capítulo 4.

3.4. Contribuciones por creación de uno y dos pares virtuales

Las contribuciones de pares virtuales a $E^{(2)}$, Ec. (3.10), se presentan a continuación. Por un lado, dejando de lado $H^{(\pm)}$ y mirando las contribuciones provenientes de V; y por el otro tomando las contribuciones que vienen de $H^{(\pm)}$.

3.4.1. Aportes de V

En E_b el operador V conecta al estado fundamental sin pares de N-partículas con los estados del espacio degenerado de $N + 2$ partículas. Esta contribución se tiene en cuenta en E_b^{N+2} :

$$\begin{aligned}
 E_b^{N+2} = & - \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_{N+2}} \left\{ \langle 0_N | 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] | n_{N+2} \rangle \langle n_{N+2} | V | 0_N \rangle \right\} \\
 & + \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_{N+2}} \left\{ \langle vac | 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] | n_2 \rangle \langle n_2 | V | vac \rangle \right\} \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

donde el estado $|\overline{vac}\rangle$ es el estado de vacío (vacío) $|vac\rangle$ en el espacio de Dirac-Fock. Los estados intermedios de E_b^{N+2} son estados de N+2 partículas. Entonces, la suma en la Ec. (3.13) actúa como un proyector en el espacio degenerado correspondiente al número de partículas en cada caso. Al definir el operador proyección P_K sobre el espacio degenerado de K-partículas en el espacio de Dirac-Fock como:

$$\mathcal{P}_K = \sum_{n_K} |n_K\rangle \langle n_K| \quad (3.14)$$

E_b^{N+2} puede, entonces, escribirse como:

$$\begin{aligned}
 E_b^{N+2} = & - \frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | \left(2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] \right) P_{N+2} V | 0_N \rangle \\
 & + \frac{1}{2mc^2} \langle vac | \left(2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] \right) P_2 V | vac \rangle \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

3.4.2. Aportes de H^\pm

Contribuciones de creación de pares virtuales también se obtienen cuando se tiene en cuenta el efecto de $H^{(\pm)}$ en los estados moleculares de E_a y E_b , en Ec. (3.10). Estas con-

tribuciones se pueden introducir al considerar las correcciones de primer orden dadas por $H^{(\pm)}$ al conjunto de estados sin pares $\{|n_N \rangle\}$. Según la Ref. [31], el término principal de la corrección en el desarrollo en serie se puede escribir como:

$$E_{n_a}^{(1)} = \langle n_N | H^{(\pm)} | n_N \rangle = 0 \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} |n_a^{(1)} \rangle &= \sum_m \frac{|m \rangle \langle m | H^{(\pm)} | n_N \rangle}{E_n - E_m} \cong \\ &\cong - \left(\frac{1}{4mc^2} \mathcal{P}_{N+4} + \frac{1}{2mc^2} \mathcal{P}_{N+2} \right) H^{(\pm)} | n_N \rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

Los resultados en la Ec. (3.17) se basan en lo siguiente. Como $|n_N \rangle$ es un estado de N -electrones, $H^{(\pm)}$ lo conecta con estados $|m \rangle$ que contienen $N+2$ o $N+4$ partículas, i.e., uno o dos pares e-p creados sobre $|n_N \rangle$. El término principal en la diferencia de energías ($E_n - E_m$) es $-2mc^2$ en el primer caso, y $-4mc^2$ en el segundo. Reteniendo sólo estos dos términos, que contribuyen mayoritariamente en el denominador, la suma sobre los estados intermedios $|m \rangle$ actúa como un proyector sobre los espacios degenerados de $N+2$ ó $N+4$ partículas, dando como resultado final la Ec. (3.17). Es importante mencionar que, $\mathcal{P}_{N+4} H^{(\pm)} | n_N \rangle$ contiene términos de orden c^0 debido al operador de interacción de Breit; pero $\mathcal{P}_{N+2} H^{(\pm)} | n_N \rangle$ es de orden c^{-1} , o menor.

Remplazando las Ecs. (3.16) y (3.17) en (3.10), y reteniendo los términos hasta orden c^{-4} se obtienen las siguientes correcciones a $E^{(2)}$ debidas a contribuciones de creación de uno y dos pares virtuales, originadas en $H^{(\pm)}$:

$$\begin{aligned} E_a^{VP} = & - \frac{1}{2mc^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0_N | H^{(\pm)} \mathcal{P}_{N+2} V + V \mathcal{P}_{N+2} H^{(\pm)} | n_N \rangle \langle n_N | V | 0_N \rangle}{E_0 - E_{n_N}} \\ & + \frac{\langle 0_N | V | n_N \rangle \langle n_N | H^{(\pm)} \mathcal{P}_{N+2} V + V \mathcal{P}_{N+2} H^{(\pm)} | 0_N \rangle}{E_0 - E_{n_N}} \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned}
 E_b^{N+4} &= \frac{1}{8m^2c^4} \left(\langle 0_N | H^{(\pm)} \mathcal{P}_{N+4} V \mathcal{P}_{N+2} V | 0_N \rangle + \langle 0_N | V \mathcal{P}_{N+2} V \mathcal{P}_{N+4} H^{(\pm)} | 0_N \rangle \right) \\
 - \frac{1}{8m^2c^4} &\left(\langle vac | H^{(\pm)} \mathcal{P}_4 \mathcal{P}_2 | vac \rangle + \langle vac | V \mathcal{P}_2 V \mathcal{P}_4 H^{(\pm)} | vac \rangle \right) \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

donde debe entenderse que en las Ecs. (3.18) y (3.19) todos los estados intermedios corresponden a estados con número fijo de partículas.

Teniendo en cuenta los resultados en las Ecs. (3.12), (3.15), (3.18), (3.19), la expresión de la energía a segundo orden en teoría de perturbaciones se escribe como :

$$E^{(2)} = E_a^{NP} + E_a^{VP} + E_b^{N+2} + E_b^{N+4} \quad (3.20)$$

3.5. Término Diamagnético

Las contribuciones al término diamagnético vienen de considerar E_b^{N+2} , Ec. (3.15), y de aquí en más, llamaremos E^{diam} a E_b^{N+2} . La reducción de elementos de matriz en Ec. (3.15) de configuraciones de 2-spinores se hace según los resultados en Ecs. (2.25) y siguientes. De este modo, se puede definir el operador X,

$$X = 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^B, V] \quad (3.21)$$

el cual puede separarse en dos términos. El primero involucra la parte de un cuerpo de H^B mientras que el segundo la parte de dos cuerpos,

$$\begin{aligned}
 X(1) &= 2V + \frac{1}{2mc^2} [h^D, V], \quad (3.22) \\
 X(2) &= \frac{1}{2mc^2} [V^C + V^B, V]
 \end{aligned}$$

V^c y V^B son los operadores de Coulomb y Breit de dos cuerpos. Como el conmutador $[V^C, V]$ se anula, solamente se tiene en cuenta la interacción de Breit en $X(2)$.

3.5.1. Contribuciones a E_b^{N+2} que vienen de $X(1)$

Las correcciones de E_b^{N+2} originadas en $X(1)$, se analizan a continuación en $E^{diam}(1)$:

$$E^{diam}(1) = -\frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | X(1) P_{N+2} V | 0_N \rangle + \frac{1}{2mc^2} \langle vac | X(1) P_2 V | vac \rangle \quad (3.23)$$

Debido al factor $\frac{1}{2mc^2}$ el valor medio de en la Ec. (3.23) debería desarrollarse hasta orden c^{-2} . Una expresión mas simple para $E^{diam}(1)$ se encuentra considerando los operadores involucrados en segunda cuantificación y considerando las Ecs. (2.25). Para evaluar los elementos de matriz en la Ec. (3.23), se introduce el conjunto de operadores de creación/destrucción $\{e_\alpha^+, e_\beta; p_\alpha^+, p_\beta\}$ para electrones y positrones. Este conjunto de operadores y el estado de referencia de vacío $|vac\rangle$ se obtienen como soluciones del Hamiltoniano de un cuerpo de Dirac h_1^D para el potencial de Coulomb (fijo) de los núcleos en el sistema molecular. Alternativamente se los puede pensar como originados en el esquema de Dirac-Hartree-Fock. Siguiendo la representación de QED, se define un operador de un cuerpo, Z , que conserve la carga, escrito en orden normal como productos de operadores de creación y destrucción, [27, 32]

$$Z = \sum_{\alpha, \beta} \left(\langle e_\alpha | Z | e_\beta \rangle e_\alpha^+ e_\beta + \langle e_\alpha | Z | p_\beta \rangle e_\alpha^+ p_\beta^+ + \langle p_\alpha | Z | e_\beta \rangle p_\alpha e_\beta^- + \langle p_\alpha | Z | p_\beta \rangle p_\alpha^+ p_\beta \right) \quad (3.24)$$

En la Ec. (3.23) los términos que necesitan ser considerados son aquellos en los que V conecta estados con 1 par al estado fundamental $|0_N\rangle$ (ó $|vac\rangle$, en el segundo término), debido al proyector sobre el espacio de $N+2$ partículas (P_{N+2} o P_2 , en el segundo

término). Como consecuencia, sólo deben incluirse los términos en $X(1)$ que destruyen un par. Entonces, la Ec. (3.23) da:

$$E^{diam}(1) = -\frac{1}{2mc^2} \sum_{\alpha,\beta,\mu,\nu} \langle p_\alpha | X | e_\beta \rangle \langle e_\mu | V | p_\nu \rangle \cdot \left(\langle 0_N | p_\alpha e_\beta e_\mu^+ p_\nu^+ | 0_N \rangle - \langle vac | p_\alpha e_\beta e_\mu^+ p_\nu^+ | vac \rangle \right) \quad (3.25)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\langle 0_N | p_\alpha e_\beta e_\mu^+ p_\nu^+ | 0_N \rangle - \langle vac | p_\alpha e_\beta e_\mu^+ p_\nu^+ | vac \rangle = -\langle 0_N | e_\mu^+ e_\beta | 0_N \rangle \delta_{\alpha,\nu} \quad (3.26)$$

sigue que,

$$E^{diam}(1) = \frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | M | 0_N \rangle \quad (3.27)$$

donde

$$M = VP_p X(1) = V(1 - P_e)X(1) \quad (3.28)$$

P_p es el proyector sobre los estados 'positrónicos' y P_e el proyector sobre los estados 'electrónicos'. El operador M en la Ec. (3.28) es un operador de un cuerpo. El proyector sobre los estados 'electrónicos' se puede escribir, hasta orden c^{-2} como:

$$P_e = \sum_e |\phi_e^4 \rangle \langle \phi_e^4| = \begin{bmatrix} \sum_e |\phi_e^L \rangle \langle \phi_e^L| & \sum_e |\phi_e^L \rangle \langle \phi_e^S| \\ \sum_e |\phi_e^S \rangle \langle \phi_e^L| & \sum_e |\phi_e^S \rangle \langle \phi_e^S| \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(1 - \frac{p^2}{4m^2c^2}\right) & \frac{\sigma p}{2mc} \\ \frac{\sigma p}{2mc} & \frac{p^2}{4m^2c^2} \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

El operador $X(1)$ de la Ec.(3.23) es:

$$X(1) = \frac{1}{2mc}[\sigma p, \sigma A] + (\beta + 2)V = \begin{bmatrix} \frac{1}{2mc}[\sigma p, \sigma A] & 3\sigma A \\ \sigma A & \frac{1}{2mc}[\sigma p, \sigma A] \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

Teniendo en cuenta los resultados de las Ecs. (3.29) y (3.30) el operador M en Ec. (3.28) se puede separar en términos de las siguientes componentes:

$$\begin{aligned} M_{LL} &= A^2 - (\sigma A) \frac{(\sigma p)}{2mc} [(\sigma p), (\sigma A)] - (\sigma A) \frac{(\sigma p)^2}{4m^2c^2} (\sigma A) \\ M_{LS} &= -2(\sigma A) \frac{(\sigma p)}{2mc} (\sigma A) - A^2 \frac{(\sigma p)}{2mc} \\ M_{SL} &= -(\sigma A) \frac{(\sigma p)}{2mc} (\sigma A) \\ M_{SS} &= 2(\sigma A) \frac{(\sigma p)^2}{4m^2c^2} (\sigma A) + (\sigma A) \frac{(\sigma p)}{2mc} (\sigma A) \frac{(\sigma p)}{2mc} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Debido al factor $\frac{1}{2mc^2}$ en $E^{diam}(1)$, sólo los términos de orden c^{-2} deben sobrevivir en la ecuación de arriba. Siguiendo los argumentos de la Sección 2.2.1, Ec. (2.23), el valor medio del operador M , en el estado molecular fundamental es:

$$\begin{aligned} \langle 0_N | \sum_i M_i | 0_N \rangle &\cong \langle \tilde{0} | \sum_i O_i(M) | \tilde{0} \rangle \\ O(M) &= M_{LL} - \frac{1}{8m^2c^2} \{p^2, M_{LL}\} + M_{LS} \frac{\sigma p}{2mc} + \frac{\sigma p}{2mc} M_{SL} + \frac{\sigma p}{2mc} M_{SS} \frac{\sigma p}{2mc} \end{aligned} \quad (3.32)$$

donde debe recordarse que $|0_N\rangle$ representa el estado sin pares solución del Hamiltoniano de Breit, y $|\tilde{0}\rangle$ corresponde a la solución del Hamiltoniano de Breit-Pauli. Entonces la Ec. (3.32) puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
 E^{diam}(1) &= \frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | \sum_i M_i | 0_N \rangle \\
 &\cong \frac{1}{2mc^2} \langle \tilde{0} | \sum_i O_i(M) | \tilde{0} \rangle \\
 &\cong \frac{1}{2mc^2} \langle \tilde{0} | \sum_i A_i^2 | \tilde{0} \rangle - \frac{1}{8m^3c^4} \langle \tilde{0} | \sum_i W_i | \tilde{0} \rangle
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

$$W = \{\sigma p, \sigma A\}^2 + (\sigma A)p^2(\sigma A) - (\sigma p)A^2(\sigma p) + \{p^2, A^2\}, \frac{1}{2}[A^2, p^2] \tag{3.34}$$

Con estas consideraciones se termina de escribir $E^{diam}(1)$:

$$E^{diam}(1) = \frac{1}{2mc^2} \langle \tilde{0} | \sum_i A^2(i) | \tilde{0} \rangle - \frac{1}{8m^3c^4} \langle \tilde{0} | \sum_i W(i) | \tilde{0} \rangle \tag{3.35}$$

$$W(i) = \left(\{\sigma p, \sigma A\}^2 + (\sigma A)p^2(\sigma A) + (\sigma p)A^2(\sigma p) + \{p^2, A^2\} + \frac{1}{2}[A^2, p^2] \right) (i)$$

En la ecuacion de arriba, se ve explícitamente que solo sobrevive, a orden c^{-2} , el primer término y $|\tilde{0}\rangle$ se debe reemplazar por el estado fundamental del Hamiltoniano de Schrödinger molecular $|0\rangle$. De este modo se obtienen las contribuciones no relativistas al término diamagnético. Para obtener correcciones consistentes a orden c^{-4} , se deben incluir las correcciones relativistas vía el operador D , pero, debido al factor $\frac{1}{8m^3c^4}$, el último valor medio se tiene que calcular con el estado fundamental del Hamiltoniano de Schrödinger.

3.5.2. Contribuciones a E_b^{N+2} que vienen de X(2)

Las contribuciones a E_b^{N+2} originadas en $X(2)$ se incluyen en $E^{diam}(2)$:

$$E^{diam}(2) = \frac{-1}{(2mc^2)^2} \left(\langle 0_N | X(2) P_{N+2} V | 0_N \rangle - \langle vac | X(2) P_2 V | vac \rangle \right)$$

$$= \frac{-1}{(2mc^2)^2} \left(\langle 0_N | [V^B, V] P_{N+2} V | 0_N \rangle - \langle vac | [V^B, V] P_2 V | vac \rangle \right) \quad (3.36)$$

Consistentemente a orden c^{-4} , sólo debe calcularse la contribución a orden c^0 del valor medio en la Ec. (3.36). Para la perturbación V solo los términos de creación o destrucción de un par son de orden c^0 . Para el operador de Breit los elementos de matriz de orden c^0 son aquellos que crean dos pares e-p, que destruyen esos pares, ó que crean un par y destruyen un par. Entonces, las contribuciones de orden c^0 al valor medio para el estado fundamental $|0_N \rangle$ se escriben como:

$$\begin{aligned} & \langle 0_N | [V^B, V] P_{N+2} V | 0_N \rangle = \\ & \langle 0_N | V^B P_{N+4} V P_{N+2} V | 0_N \rangle + \langle 0_N | V^B P_N V P_{N+2} V | 0_N \rangle \\ & - \langle 0_N | V P_{N+2} V^B P_{N+2} V | 0_N \rangle - \langle 0_N | V P_{N-2} V^B P_{N+2} V | 0_N \rangle \end{aligned} \quad (3.37)$$

Análogamente una expresión similar se obtiene para el valor medio del estado $|vac \rangle$. Consistentemente a orden c^0 el primer término de la Ec. (3.37) se cancela exactamente con E_b^{N+4} en la Ec. (3.19). Los términos segundo y cuarto se anulan debido a que V^B contiene términos de destrucción de positrones. Entonces, la única contribución no nula viene del tercer término, de donde:

$$E^{diam}(2) = \frac{1}{(2mc^2)^2} \left(\langle 0_N | V P_{N+2} V^B P_{N+2} V | 0_N \rangle - \langle vac | V P_2 V^B P_2 V | vac \rangle \right) \quad (3.38)$$

Finalmente al tener en cuenta las contribuciones provenientes del operador de Breit:

$$V^B = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \alpha_i \bar{O}_{ij} \alpha_j \quad (3.39)$$

$$\bar{O}_{ij} = -\frac{1}{2r_{ij}} \left(\mathbf{I} + \frac{r_{ij} \cdot r_{ij}^t}{r_{ij}^2} \right) \quad (3.40)$$

donde r_{ij}^t es el transpuesto de r_{ij} . La reducción de $E^{diam}(2)$ de configuraciones de 2-spinores a configuraciones de spinores se hace usando la forma en segunda cuantificación de los operadores involucrados. El resultado final (ver el Apéndice A.2) es:

$$E^{diam}(2) = \frac{1}{(2mc^2)^2} \langle 0 | \sum_{i \neq j} A_i \cdot \bar{O}_{ij} \cdot A_j + (\sigma_i \times A_i) \cdot \bar{O}_{ij} \cdot (\sigma_j \times A_j) | 0 \rangle \quad (3.41)$$

donde $|0\rangle$ es el estado fundamental molecular de Schrödinger. Considerando la contribución del campo magnético uniforme al potencial vector, A_B , y el potencial vector del momento magnético nuclear, A_N , y solo reteniendo los términos bilineales en B y μ_M , se puede escribir:

$$E^{diam}(2) = \frac{2}{(2mc^2)^2} \langle 0 | \sum_{i \neq j} A_{Bi} \cdot \bar{O}_{ij} \cdot A_{Mj} + (\sigma_i \times A_{Bi}) \cdot \bar{O}_{ij} \cdot (\sigma_j \times A_{Mj}) | 0 \rangle \quad (3.42)$$

En resumen, la contribución total originada en E_b de la Ec (3.9) se expresa como:

$$E_b = E^{diam}(1) + E^{diam}(2) \quad (3.43)$$

3.6. Correcciones Relativistas al término Paramagnético del Apantallamiento

Para obtener las correcciones relativistas al término paramagnético del apantallamiento magnético nuclear, se deben tomar las contribuciones a $E^{(2)}$ que contengan términos bilineales tanto en el campo magnético uniforme externo (B), como también en los momentos magnéticos nucleares (μ_M), según se describió en la Sección 1.1. Los términos de corrección en ésta Sección, se obtendrán con el origen de coordenadas centrado en el núcleo de interés.

3.6.1. E_a^{NP} : Contribuciones que no vienen de pares virtuales

Para evaluar E_a^{NP} en la Ec. (3.12), se deben reducir las expresiones de los elementos de matriz del operador $\alpha \cdot A$ entre configuraciones de spinores de energía positiva a configuraciones de spinores de acuerdo a lo discutido en la Sección 2.2.1, Ecs. (2.23) y (2.25). Los elementos de matriz de la perturbación magnética entre 2-spinores de energía positiva llevan a expresiones tales que involucran elementos de matriz entre spinores.

$$\langle \phi_i^4 | \alpha \cdot \mathbf{A} | \phi_j^4 \rangle \cong \langle \tilde{\phi}_i | \mathcal{O}(\alpha \cdot \mathbf{A}) | \tilde{\phi}_j \rangle \quad (3.44)$$

En primer lugar se elimina la componente pequeña, de acuerdo a la Ec. (2.12)

$$\langle \phi_i^4 | \alpha \mathbf{A} | \phi_j^4 \rangle = \langle \phi_i^L | c(\sigma p) R_i^{-1}(\sigma A) + c(\sigma A) R_j^{-1}(\sigma p) | \phi_j^L \rangle \quad (3.45)$$

En segundo lugar, se escribe la componente grande en términos del spinor normalizado Ec. (2.17). A orden c^{-3} , se obtiene como resultado:

$$\langle \phi_i^4 | \alpha \cdot \mathbf{A} | \phi_j^4 \rangle \cong \mathcal{O}_{ij}^1 + \mathcal{O}_{ij}^3 \quad (3.46)$$

El primer término es de orden c^{-1} y define al operador \mathcal{O}_{ij}^1 :

$$\mathcal{O}_{ij}^1 = \langle \tilde{\phi}_i | \mathcal{O}^1 | \tilde{\phi}_j \rangle \quad (3.47)$$

$$\mathcal{O}^1 = \frac{1}{2mc} \{ \sigma \cdot \mathbf{p}, \sigma \cdot \mathbf{A} \} \quad (3.48)$$

donde las llaves son anticonmutadores. Por otro lado, la contribución de tercer orden es:

$$\begin{aligned} O_{ij}^3 &= \langle \tilde{\phi}_i | \frac{1}{2mc} (\sigma p) \left(\frac{V_C - E_i}{2mc^2} \right) (\sigma \mathbf{A}) + \frac{1}{2mc} (\sigma \mathbf{A}) \left(\frac{V_C - E_j}{2mc^2} \right) (\sigma p) \\ &\quad - \frac{1}{8m^2c^2} \{p^2, O^1\} | \tilde{\phi}_j \rangle \end{aligned} \quad (3.49)$$

Teniendo en cuenta que O_{ij}^3 es de orden c^{-3} , se puede usar la relación de orden cero:

$$(V_C - E) | \tilde{\phi} \rangle = \frac{-p^2}{2m} | \tilde{\phi} \rangle \quad (3.50)$$

para obtener :

$$\begin{aligned} (V_C - E)(\sigma p) | \tilde{\phi}_i \rangle &= (\sigma p) \frac{-p^2}{2m} | \tilde{\phi}_i \rangle - [(\sigma p), (V_C - E_i)] | \tilde{\phi}_i \rangle \\ &= \left((\sigma p) \left(\frac{-p^2}{2m} \right) + i\sigma \cdot \nabla V_C \right) | \tilde{\phi}_i \rangle \end{aligned} \quad (3.51)$$

Se puede usar la Ec. (3.51) para re expresar O_{ij}^3 como:

$$\begin{aligned} O_{ij}^3 &= \frac{-1}{8m^3c^3} \langle \tilde{\phi}_i | \{(\sigma p)p^2, (\sigma A)\} + 2mi [\sigma \cdot \nabla V_C, (\sigma A)] + \frac{1}{2} \{p^2, \{(\sigma p)(\sigma A)\}\} | \tilde{\phi}_j \rangle \\ &= \frac{-1}{16m^3c^3} \langle \tilde{\phi}_i | 2 \{p^2, \{\sigma p, \sigma A\}\} + [p^2, [\sigma p, \sigma A]] - 8m\sigma \cdot (\nabla V_C \times A) | \tilde{\phi}_j \rangle \end{aligned} \quad (3.52)$$

El elemento de matriz de la Ec. (3.52) queda así expresado como un operador independiente del spinor. Esta ecuación define al operador O^3 , de donde se pueden obtener elementos de matriz de tercer orden. Los operadores O^1 y O^3 , pueden escribirse según aporten contribuciones que sean singlete o triplete y según provengan del campo magnético de los núcleos, o del campo magnético externo (uniforme). De este modo :

$$O^{1S}(B) = H^{OZ} = \frac{LB}{2mc} \quad (3.53)$$

$$O^{1S}(\mu_M) = H^{PSO} = \frac{1}{mc} \frac{\mu_M L_M}{r_M^3} \quad (3.54)$$

$$O^{1T}(B) = \frac{1}{2mc} \sigma \cdot B \quad (3.55)$$

$$O^{1T}(\mu_M) = H^{FC} + H^{SD} \quad (3.56)$$

$$H^{FC} = \frac{4\pi}{3mc} \sigma \mu_M \delta(r_M) \quad (3.57)$$

$$H^{SD} = \frac{\sigma}{2mc} \left(\frac{3(\mu_M r_M) - r_M^2 \mu_M}{r_M^5} \right) \quad (3.58)$$

donde μ_M es el momento magnetico nuclear, y r_M es la posicion del electron con respecto al núcleo M. Por otro lado, O^3 :

$$O^{3S}(B) = H^{OZ-K} = -\frac{1}{4m^3c^3} (L \cdot B) p^2 \quad (3.59)$$

$$O^{3S}(\mu_M) = H^{PSO-K} = -\frac{1}{4m^3c^3} \left\{ \frac{\mu_M L_M}{r_M^3}; p^2 \right\} \quad (3.60)$$

$$O^{3T}(B) = H^{SZ-K} + H^{BSO} \quad (3.61)$$

$$H^{SZ-K} = -\frac{1}{8m^3c^3} [3(\sigma B) p^2 - (\sigma p)(pB)] \quad (3.62)$$

$$H^{BSO} = \frac{1}{4m^2c^3} \nabla V_C \times (B \times r_O) \quad (3.63)$$

$$O^{3T}(\mu_M) = -\frac{1}{8m^3c^3} \left(\frac{3}{2} p^2 (\sigma B_M) + \frac{1}{2} (\sigma B_M) p^2 + i\sigma [A_M \times p, p^2] - 4m\sigma \nabla V_C \times A_M \right) \quad (3.64)$$

Considerando las definiciones anteriores, la expresión de E_a^{NP} se puede evaluar como expresiones a segundo y tercer orden en teoría de perturbaciones:

correcciones de segundo orden en RSPT

En este caso el espectro molecular sin perturbar corresponde al espectro del Hamiltoniano de Schrödinger y los operadores de la perturbación son $O^1(\mu_M)$ y $O^1(B)$. Para un sistema con estado fundamental singlete se encuentra :

$$E^{(para,NR)} = E(O^{1S}(\mu_M), O^{1S}(B)) \quad (3.65)$$

donde se usa la notación :

$$E(A, B) = \sum_{n \neq 0} \left(\frac{\langle 0|A(N)|n \rangle \langle n|B(N)|0 \rangle}{E_0 - E_n} + \frac{\langle 0|B(N)|n \rangle \langle n|A(N)|0 \rangle}{E_0 - E_n} \right) \quad (3.66)$$

y $A(N)$ representa un operador A de un cuerpo en el espacio de N partículas:

$$A(N) = \sum_i A_i \quad (3.67)$$

El resultado de la Ec. (3.65) dá la contribución no relativista al término paramagnético del σ . Operadores triplete no contribuyen a Ec. (3.65) pues el estado fundamental es singlete, por lo que :

$$O^{1T}(B)|0 \rangle = 0 \quad (3.68)$$

Correcciones Relativistas al Término Paramagnético de σ

Hay dos clases de contribuciones originadas en E_a^{NP} a orden c^{-4} . En primer lugar el operador de tercer orden O^3 se incluye en expresiones de segundo orden en corrección a la energía :

$$E^{(para,2)} = E(O^{1S}(\mu_M), O^{3S}(B)) + E(O^{1T}(\mu_M), O^{3T}(B)) + E(O^{3S}(\mu_M), O^{1S}(B)) \quad (3.69)$$

No se tiene en cuenta $O^{3T}(\mu_M)$ por las mismas razones mostradas en Ec. (3.68)

El segundo tipo de contribuciones son aquellas en las que un operador de O^1 entra dos veces y el espectro molecular sin perturbar contiene las correcciones relativistas vía el operador $D = D_1 + D_2$, definidos en la Sección 2.2.1 Ecs. (2.18) y (2.22). Estas combinaciones dan expresiones de tercer orden en RSPT. Así que introduciendo la notación:

$$\begin{aligned}
E(A, B, C) = \sum_{n \neq 0} & \left(\frac{\langle 0|A(N)|n \rangle \langle n|B(N) - \langle B(N) \rangle |m \rangle \langle m|C(N)|0 \rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} \right. \\
& + \frac{\langle 0|B(N)|n \rangle \langle n|C(N) - \langle C(N) \rangle |m \rangle \langle m|A(N)|0 \rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} \\
& \left. + \frac{\langle 0|C(N)|n \rangle \langle n|A(N) - \langle A(N) \rangle |m \rangle \langle m|B(N)|0 \rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} \right) + C.C.
\end{aligned} \quad (3.70)$$

donde $\langle X(N) \rangle = \langle 0|X(N)|0 \rangle$, se encuentran los siguientes términos de corrección para un estado fundamental singlete:

$$\begin{aligned}
E^{(para,3)} & = E(O^{1S}(\mu_M), O^{3S}(B), D^S) + \\
& + E(O^{1T}(\mu_M), O^{1S}(B), D^T) + E(O^{1T}(\mu_M), O^{1T}(B), D^T)
\end{aligned} \quad (3.71)$$

Donde al operador D , definido en la Sección 2.2 (Ecs.(2.18), (2.22)) se lo separa en componentes tensoriales, en el espacio de spin, de rango 0 (D^S , singlete), 1 (D^T , triplete), y 2 (D^Q , quintuplete). Para un sistema con estado fundamental singlete no hay contribución del operador SD-SS (Ec.2.22) en la Ec. (3.71) por los agumentos mostrados en la Ec. (3.68). En el Cuadro 3.1 se presentan todas las correcciones Ecs. (3.69) y (3.71). La contribución total a $E^{(2)}$ provenientes de E_a^{NP} son:

$$E_a^{NP} = E^{para,NR} + E^{para,2} + E^{para,3} \quad (3.72)$$

Cuadro 3.1: Correcciones relativistas al término paramagnético del tensor σ provenientes de E_a^{NP} y E_a^{VP} , Ecs. (3.69) y (3.71)

E	$O(\mu_M)$	O(B)	D	Término ¹ $\sigma_M^P(A, B)$ ó $\sigma_M^P(A, B, C)$
E_a^{NP}	PSO	OZ-K	...	(PSO,OZ-K)
	PSO-K	OZ		(PSO-K,OZ)
	FC,SD	SZ-K, B-SO		(FC,SZ-K), (SD,SZ-K)
				(FC,B-SO), (SD,B-SO)
	PSO	OZ	DW,MV	(PSO,OZ,MV), (PSO,OZ,DW)
			DW(2),OO,FC-SS	(PSO,OZ,DW(2))
				(PSO,OZ,OO)
				(PSO,OZ,FC-SS)
	FC,SD	OZ	SO	(FC,OZ,SO), (SD,OZ,SO)
			(=SO(1)+SO(2))	(FC,OZ,SOO), (SD,OZ,SOO)
FC,SD	SZ	SO	(FC,SZ,OZ), (SD,SZ,OZ)	
		(=SO(1)+SO(2))	(FC,OZ,SOO), (SD,OZ,SOO)	
E_a^{VP}	$O(W_B)$	$O^1(\mu_M)$		

Ver el texto para identificar las diferentes contribuciones.

3.6.2. E_a^{VP} : Contribuciones de uno y dos pares virtuales

Ahora, centrando la atención en los operadores en E_a^{VP} , Ec. (3.18), se observa que debido al factor $\frac{1}{2mc^2}$ y al hecho de que el operador de la interacción magnética V actuando en estados de N partículas dá elementos de matriz de orden c^{-1} o menores; por lo que sólo se deben considerar los términos de orden c^{-1} en el resto de los operadores involucrados. En este punto, la reducción de configuraciones de 4-spinores a configuraciones de spinores, se lleva a cabo en el operador W en la expresión de E_a^{VP} , Ec. (3.18):

$$W = P_N(H^\pm P_{N+2}V + VP_{N+2}H^\pm)P_N \quad (3.73)$$

Teniendo en cuenta la forma de la expresión en segunda cuantificación de los operadores involucrados y de las interacciones de Coulomb y Breit en H^\pm , la forma final del operador W reducida a configuraciones de spinores de acuerdo a Ec. (2.25) (ver Apéndice A.1) es:

$$O(W) = - \sum_{i \neq j} \left\{ O_i^1, \frac{1}{r_{ij}} \right\} - \frac{1}{mc} - \sum_{i \neq j} \left[\{ p_i, \bar{O}_{ij} A_j \} - (\sigma_j \times \frac{r_{ij}}{r_{ij}^3}) \cdot A_i \right] \quad (3.74)$$

Donde O_i^1 representa el operador magnético de primer orden definido en Ec. (3.48) y el operador tensorial de dos cuerpos O_{ij} se definió en la Ec.(3.40).

Un operador $O(W)$, se define para el campo magnético uniforme ($O(W_B)$), y otro para el momento magnético del núcleo M ($O(W_{\mu_M})$).

Para obtener las correcciones a σ_M consistentes a orden c^{-4} originadas en E_a^{VP} , se deben combinar los operadores en O^1 con $O(W)$, en expresiones de teoría de perturbaciones a segundo orden basadas en el espectro molecular del Hamiltoniano de Schrödinger. Estas contribuciones vienen de operadores de 2 cuerpos y no serán calculados, si bien se dejan explícitamente expresados.

$$E_a^{VP} = - \frac{1}{2mc^2} \left\{ E(O(W_B), O^1(\mu_M)) + E(O(W_{\mu_M}), O^1(B)) \right\} \quad (3.75)$$

3.7. Correcciones Relativistas al término Diamagnético del Apantallamiento

Un conjunto de operadores bilineales en μ_M y B se obtienen al considerar las contribuciones de E_b^{N+2} (i.e. $E^{diam}(1)$ y $E^{diam}(2)$) en las Secciones (3.5.1) y (3.5.2).

3.7.1. E_b^{N+2} : Contribuciones de operadores de un cuerpo en $E^{diam}(1)$

Para simplificar la Ec.(3.35) se puede usar que:

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | \sum_i [p_i^2, A_i^2] | 0 \rangle &= \langle 0 | \left[\sum_i p_i^2, \sum_j A_j^2 \right] | 0 \rangle & (3.76) \\
 &= 2m \langle 0 | \left[H^{Sch}, \sum_j A_j^2 \right] | 0 \rangle = 0
 \end{aligned}$$

y, entonces, tomando los términos bilineales en el potencial magnético del campo externo uniforme A_B y en el momento magnético del núcleo M , A_M , la Ec. (3.35) se expresa como:

$$E^{diam}(1) = \frac{1}{mc^2} \langle \tilde{0} | \sum_i A_B \cdot A_M(i) | \tilde{0} \rangle - \frac{1}{8m^3c^4} \langle 0 | \sum_i (W_i + W_i^+) | 0 \rangle \quad (3.77)$$

donde :

$$\begin{aligned}
 W &= 4(A_M p)(A_B p) + 2(\sigma B_M)(A_B p) + (A_M p)(\sigma B) & (3.78) \\
 &+ (\sigma B_M)(\sigma B) + (\sigma A_M)(p^2 \sigma A_B) \\
 &- (\sigma p)(A_B A_M)(\sigma p) + 2(A_B A_M)p^2
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que

$$\langle 0 | \sum_i (W_i + W_i^+) | 0 \rangle = 2Re(\langle 0 | \sum_i W_i | 0 \rangle) \quad (3.79)$$

para una molécula en un estado fundamental real y singlete, solo van a contribuir los términos de W que no contienen a las matrices de Pauli u operadores imaginarios (en representación de coordenadas). El resultado total en este caso, incluyendo las correcciones relativistas a $|\tilde{0}\rangle$, se pueden expresar como:

$$\begin{aligned}
E^{diam}(1) &= \frac{1}{mc^2} \langle 0 | A_B \cdot A_M | 0 \rangle + E \left(\frac{1}{mc^2} A_B \cdot A_M, D^S \right) \\
&- \frac{1}{4m^3c^4} \langle 0 | \sum_i W'_i | 0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.80}$$

$$\begin{aligned}
W' &= 4(A_M p)(A_B p) + B \cdot B_M + A_M p^2 A_B - p(A_B \cdot A_M)p \\
&+ 2(A_B \cdot A_M)p^2
\end{aligned} \tag{3.81}$$

donde se usa la notación definida en la Ec. (3.66). Al escribir W' en componentes y tomando como origen de gauge la posición del núcleo M se obtiene :

$$W' = \sum_{i,j=x,y,z} 4A_{Mi}A_{Bj}p_i p_j + 2(A_B \cdot A_M)p^2 + 2\pi(\mu_M \cdot B)\delta(r_M) \tag{3.82}$$

Esto define el operador H^{Dia-K} , siempre con el origen de gauge en la posición del núcleo.

$$\begin{aligned}
H^{Dia-K} &= -\frac{1}{2m^2c^3} \left(2 \left(\frac{\mu_M \cdot L_M}{r_M^3} \right) (B \cdot L_M) + B \cdot B_M + 2(A_M \cdot A_B)p^2 \right. \\
&\left. + 2\pi(\mu_M \cdot B)\delta(r_M) \right)
\end{aligned} \tag{3.83}$$

La contribución correspondiente al tensor de apantallamiento magnético proveniente de H^{dia-K} se obtiene en términos de valores medios de teoría de perturbaciones, y se identificará como σ^{dia-K} .

El primer término en la Ec. (3.80), define la componente diamagnética *no relativista*, del tensor de apantallamiento, aunque tiene un factor $1/2mc^2$. Se define H^{dia} :

$$H^{dia} = \frac{1}{2mc^2} \left[(\mu_M B) \left(\frac{r_M r_o}{r_M^3} \right) - (\mu_M r_o) \left(\frac{r_M B}{r_M^3} \right) \right] \tag{3.84}$$

De este modo, las correcciones provenientes de $E^{diam}(1)$ al tensor de apantallamiento son valores medios sobre el estado fundamental molecular y términos de segundo orden en teoría de perturbaciones. Estas correcciones se resumen en el Cuadro 3.2

Cuadro 3.2: Correcciones relativistas al término diamagnético del tensor σ provenientes de E_b^{N+2} , Ecs. (3.35) y (3.42)

$E_b^{(N+2)}$	$O(\mu_M)$	$O(B)$	D	Término ¹
				$\sigma_M^D(A, B)$ ó
				$\sigma_M^D(A, B, C)$
$E^{diam}(1)$	A_{μ_M}	A_B		$\langle 0 A_{\mu_M}.A_B 0 \rangle$
	A_{μ_M}	A_B	Mv,Dw	(Dia,Mv),(Dia,Dw)
	H^{dia-k}			$\langle 0 H^{dia-k} 0 \rangle$
$E^{diam}(2)$				$\langle 0 E^{diam}(2) 0 \rangle$

Ver el texto para identificar las diferentes contribuciones.

3.7.2. E_b^{N+2} : Contribuciones de operadores de dos cuerpos en $E^{diam}(2)$

Las contribuciones al apantallamiento que vienen de $E^{diam}(2)$, involucran un valor medio sobre el estado fundamental molecular de operadores de 2 cuerpos, como se ve de la Ec. (3.42). Estas contribuciones se presentan en el Cuadro (3.2), pero no serán calculadas; razón por la cual no se analiza su comportamiento según el estado de spin que tengan los correspondientes términos de dicha ecuación.

Capítulo 4

Correcciones Relativistas al Apantallamiento Magnético y Resultados Numéricos

En este capítulo se presentan los términos de corrección relativista al apantallamiento, dando resultados numéricos calculados para sistemas moleculares modelo: XH y CH_3X ($X = Br, I$). Se calculan todas las contribuciones provenientes de operadores de un cuerpo de los presentados en la Secciones 3.6 y 3.7 del Capítulo 3.

Las correcciones al apantallamiento se organizan en *Pasivas* y *Activas*, según tengan contribuciones que vienen de las correcciones al espectro molecular (sin campo) o de las perturbaciones originadas en el campo externo. De este modo, el Capítulo se organiza en dos partes. La primera donde se presentan los operadores que forman cada tipo de corrección (activa/pasiva) y una segunda parte donde se presentan y discuten los resultados numéricos obtenidos para las correcciones relativistas descritas en la primer parte.

4.1. Efectos Relativistas Pasivos

Estos efectos corresponden a la inclusión de las correcciones relativistas a los estados moleculares sin perturbar (magnéticamente). Los operadores de un cuerpo que caen en esta sección pueden dividirse en (a) operadores dependientes del spin, y (b) operadores escalares.

4.1.1. Operadores Pasivos Dependientes del Spin

Aquí entra el operador spin-orbita H^{SO} , Ec. 2.18, definido en la Sección 2.2.

$$H^{SO} = \frac{1}{4m^2c^2} \sigma(\nabla V_C \times p) \quad (4.1)$$

La corrección relativista al tensor de apantallamiento magnético nuclear se obtiene vía teoría de perturbaciones de tercer orden de Rayleigh-Schrödinger, incluyendo los operadores, de contacto de Fermi (FC), spin-dipolar (SD) (Ec.(3.56)) y orbital de Zeeman (OZ) (Ec.(3.53)), definidos en la Sección 3.6. La corrección correspondiente al apantallamiento se identifica como:

$$\sigma^{SO} = \langle\langle H^{FC} + H^{SD}; H^{OZ}; H^{SO} \rangle\rangle \quad (4.2)$$

donde debe entenderse que las componentes del tensor σ^{SO} se obtienen factorizando las componentes del vector μ_M a la izquierda y aquellas componentes de B a la derecha. Tomando esta convención no se escribirán explícitamente en adelante los índices que identifican las componentes del tensor. El símbolo «A;B;C» se usa para identificar las correcciones a la energía provenientes de teoría de perturbaciones a tercer orden correspondiente a las perturbaciones A, B y C y calculadas según Ref. [33].

4.1.2. Operadores Pasivos Escalares

Las correcciones escalares corresponden a las correcciones provenientes de los operadores de masa-velocidad (Mv) y Darwin de un cuerpo (Dw), definidas en la Sección 2.2.

Las correcciones relativistas al tensor de apantallamiento se obtienen, como en el caso anterior, vía teoría de perturbaciones de tercer orden tanto para la componente paramagnética σ^p como para la diamagnética σ^d del tensor, del siguiente modo:

$$\sigma(Mv) = \sigma^p(Mv) + \sigma^d(Mv) \quad (4.3)$$

$$\sigma(Dw) = \sigma^p(Dw) + \sigma^d(Dw) \quad (4.4)$$

$$\sigma^p(Mv) = \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ}; H^{Mv} \rangle\rangle \quad (4.5)$$

$$\sigma^p(Dw) = \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ}; H^{Dw} \rangle\rangle \quad (4.6)$$

$$\sigma^d(Mv) = \langle\langle H^{dia}; H^{Mv} \rangle\rangle \quad (4.7)$$

$$\sigma^d(Dw) = \langle\langle H^{dia}; H^{Dw} \rangle\rangle \quad (4.8)$$

donde el símbolo $\langle\langle A : B \rangle\rangle$ indica la corrección a la energía de segundo orden para las perturbaciones estáticas A y B.

4.2. Efectos Relativistas Activos

Las correcciones relativistas que provienen de operadores que dependen del campo magnético a orden más bajo en términos de $1/c$, provienen de tener en cuenta los efectos de la componente pequeña y la 'normalización' de la componente grande al evaluar los elementos de matriz de la perturbación magnética entre spinores de 4 componentes. Tanto la componente para- como la dia-magnética tienen correcciones provenientes de estos efectos.

Los operadores de un cuerpo pueden clasificarse, nuevamente, según su dependencia con el spin en (a) dependientes del spin, y (b) escalares.

4.2.1. Operadores Activos Dependientes del Spin

Estos operadores son los correspondientes a $O^{3T}(B)$, Ec. (3.61), donde el acrónimo 'SZ-K' indica la combinación del operador de Zeeman de spin y la energía cinética; y 'BSO' se refiere a la parte dependiente del campo magnético del operador spin-órbita. Las correcciones al tensor de apantallamiento que involucran a estos operadores son :

$$\sigma^{SZ-K} = \langle\langle H^{FC} + H^{SD}; H^{SZ-K} \rangle\rangle \quad (4.9)$$

$$\sigma^{BSO} = \langle\langle H^{FC} + H^{SD}; H^{BSO} \rangle\rangle \quad (4.10)$$

4.2.2. Operadores Activos Escalares : Término Paramagnético

En este caso se pueden analizar por separado las contribuciones al término paramagnético y al diamagnético

Los operadores escalares dependientes del campo magnético que se obtienen cuando se toman los efectos de la componente pequeña y la normalización de la componente grande para un dado 4-spinor desarrollado a orden c^{-3} , se combinan con los operadores PSO y OZ, por un lado; y con la energía cinética por el otro. Lo que lleva a obtener los operadores $O^{3S}(B)$ Ec. (3.59) y $O^{3S}(\mu_M)$ Ec. (3.60).

Estos operadores dan las correcciones relativistas al tensor de apantallamiento, en este caso.

$$\sigma^{OZ-K} = \langle\langle H^{PSO}; H^{OZ-K} \rangle\rangle \quad (4.11)$$

$$\sigma^{PSO-K} = \langle\langle H^{PSO-K}; H^{OZ} \rangle\rangle \quad (4.12)$$

4.2.3. Operadores Activos Escalares : Término Diamagnético

Los operadores bilineales en μ_M y B que corrigen al término diamagnético, se obtuvieron en la Sección 3.7, y para este caso de correcciones activas, se definió el hamiltoniano $dia-k$ en la Ec.(3.83). Esta corrección está evaluada como un valor medio y se denomina σ^{dia-k}

4.3. Resultados Numéricos

En lo que sigue se presentan los resultados numéricos para todas las correcciones presentadas en este capítulo, provenientes de operadores de un cuerpo, a los valores de la traza del tensor de apantallamiento magnético nuclear (constante de apantallamiento) para la serie de moléculas HX y CH_3X ($X = Br, I$). Los cálculos se llevaron a cabo en el contexto teórico de Hartree-Fock para las correcciones de primer orden y en la aproximación RPA para las cantidades de segundo orden.

Las correcciones σ^{SO} , σ^{Mv} , σ^{Dw} , σ^{SZ-K} , y σ^{BSO} , se llevaron a cabo con el código DALTON [34]. Como parte de este trabajo el código se modificó para poder calcular el término σ^{dia-k} , que no ha sido presentado anteriormente en la literatura. Los cálculos de los términos σ^{OZ-K} y σ^{PSO-K} fueron también fueron novedosos en la literatura y se llevaron a cabo con una versión modificada del código SYSMO [35] donde se los implementó para poder calcularlos. Los elementos de matriz de los operadores H^{OZ-K} , H^{PSO-K} y H^{dia-k} fueron implementados por mi en el código MAGIC [36], con el que se generaron todos los resultados referentes a estos operadores. En particular, para el trabajo [21] implementé los elementos de matriz de H^{dia-k} de modo aproximado al usar una resolución de la identidad y multiplicando los operadores H^{dia} y p^2 en el programa DALTON [34]. Luego al publicar el trabajo [37] los elementos de matriz los implementé de modo exacto en el código MAGIC y no se observaron diferencias significativas en los resultados obtenidos con ambos métodos de implementación.

Las bases atómicas usadas en este trabajo se basan en la base Sadlej [38,39] y la base aug-ccpVTZ [40]. Las que se ampliaron incluyendo orbitales atómicos tipo 's' con exponentes altos (*funciones picudas*) y optimizando los esquemas de contracción [41]. Estas bases se identifican con el acrónimo Sad-J y Aug-J, y se muestra el número de orbitales atómicos de cada simetría para la base sin contraer y contraída [base sin contraer / base contraída]:

1-Base Sad-J:

$$Br : [19s, 12p, 8d, 2f/11s, 9p, 8d, 2f]$$

$$I : [23s, 15p, 13d, 3f/16s, 13p, 13d, 3f]$$

$$C : [14s, 6p, 4d/9s, 5p, 4d]$$

$$H : [10s, 4p/6s, 4p]$$

2-Base Aug-J:

$$Br : [21s, 15p, 10d, 3f/11s, 10p, 10d, 3f]$$

$$I : [25s, 18p, 13d, 3f/15s, 13p, 13d, 3f]$$

$$C : [15s, 6p, 3d, 1f/9s, 5p, 3d, 1f]$$

$$H : [10s, 3p, 1d/6s, 3p, 1d]$$

En algunos casos se usó un esquema descontraido de las bases para analizar la convergencia numérica de los resultados obtenidos, adoptando los acrónimos Sad-Jun y Aug-Jun respectivamente. Además la base totalmente descontráida fue modificada agregándole 3 funciones orbitales atómicas *picudas* (i.e. de muy alto exponente) de simetrías tipo s, p y d; con exponentes en relación 3 a 1 respecto al mayor exponente de la base descontráida. Estas bases se denominan Sad-Jun3 y Aug-Jun3. Para los cálculos con el código SYSMO se usaron las bases cartesianas descontráidas Sadlej y aug-ccpVTZ. Las estructuras geomé-

tricas se obtuvieron de la Ref. [42] y se ubica el origen de coordenadas en el núcleo donde se calculan las correcciones según cada caso.

4.4. Resultados de las Correcciones Relativistas Pasivas

4.4.1. Resultados de Correcciones Pasivas de Spin-Orbita

La corrección spin-órbita σ^{SO} es la más discutida en la bibliografía de los efectos relativistas a la constante de apantallamiento (σ). Esto se debe a la importancia en los efectos sobre un átomo liviano en la vecindad de uno pesado. También es una corrección muy sensible al entorno químico. De los trabajos de la bibliografía: [43–50] se obtiene una idea clara de la importancia relativa del término SD y el SO(2) así como también de la importancia de la sensibilidad de estos efectos a la correlación electrónica, Ref. [14, 44, 49]. Teniendo en cuenta estos hechos los resultados obtenidos en este trabajo se toman para analizar el comportamiento de las bases utilizadas y para ver el cambio en la constante de apantallamiento del núcleo pesado al pasar de los HX a los CH_3X (*corrimiento químico*). El Cuadro 4.1 presenta los resultados de las contribuciones FC y SD al σ^{SO} .

En todos los casos, la contribución FC para todos los núcleos, se ve poco afectada con las distintas bases. Esto puede relacionarse al esquema de optimización de las bases Aug-J y Sad-J. Un efecto significativo se ve al descontraer la base en la contribución SD, comportamiento que indica la necesidad de funciones en la base de mayores momentos angulares para las capas internas a fin de obtener mejores resultados en éste término.

En el caso del HBr se verifica la convergencia de los resultados al agrandar la base. Tanto para $\sigma^{SO}(Br)$ como para $\sigma^{SO}(H)$ solo se ven cambios menores en los resultados con las base Aug-Jun3 o con la base Sad-Jun3.

Los resultados para $\sigma(X)$ en XH (X=Br,I) están en excelente acuerdo con trabajos anteriores [14, 49, 51]. Es interesante notar que los cálculos con DKH [52] están en acuerdo

Cuadro 4.1: Correcciones pasivas de un cuerpo σ^{SO} de tercer orden a la constante de apantallamiento σ en HX y CH_3X a nivel RPA para la base aug-J y sad-J. valores en ppm

Molécula	núcleo	FC		SD	
		Aug-J	Sad-J	Aug-J	Sad-J
HBr	Br	27.92	28.14	11.98	11.85
	¹	27.97	28.12	9.94	9.93
	²	28.07	27.74	9.43	9.17
CH_3Br	Br	18.55	17.66	22.87	22.41
	¹		17.65		20.45
HI	I	109.67	110.45	69.76	57.52
	¹	109.77	110.58	47.41	52.29
CH_3I	I	83.44	84.85	⁴	85.21
HBr	H	5.83	5.99	0.23	0.11
	¹	5.82	6.00	0.23	0.11
	²	5.83	5.83	0.23	0.11
HI	H	19.29	19.16	0.54	0.45
	¹	19.27	19.16	0.54	0.45
CH_3Br	C	16.39	16.45	-1.03	-1.05
	¹		16.44		-41.05
CH_3I	C ¹	51.67	50.92	-4.58	-4.39
CH_3Br	H ¹	-0.05	-0.07	³	³
CH_3I	H	-0.65	-1.03	⁴	⁴

^aCálculos con la base totalmente descontrada

^bBase totalmente descontrada más orbitales atómicos picudas y difusas

^cValor absoluto menor que 0.01ppm

^dCálculos de respuesta no convergidos

con los ESC-RPA de este trabajo. En los CH_3X el efecto de apantallamiento del término FC en $\sigma^{SO}(X)$ es menor que ~ 10 ppm para X=Br y 25ppm para X=I al compararlos con los respectivos valores en los HX; mientras que la contribución del término SD cancela esta tendencia. Sin embargo, se ha mostrado que al tener en cuenta efectos de correlación [51] la contribución SD en los HX es mucho menor que la contribución FC, por lo que el corrimiento calculado entre HX y CH_3X podría estar sobreestimado.

Los resultados para los núcleos livianos directamente ligados a los núcleos pesados, están en excelente acuerdo con resultados anteriores a nivel RPA, para el H en HX [14, 49, 51] y para el C en el CH_3X [49].

Cabe mencionar que para el H en XH se ha mostrado que el efecto SO de dos cuerpos es pequeño pero no despreciable ([14, 49, 51]). Los resultados vía DKH son muy parecidos en el caso del HBr y un poco menores que en el IH [52].

Para el Hidrógeno a dos enlaces de distancia del núcleo pesado en los CH_3X , se ven efectos de des-apantallamiento para X=I de acuerdo a trabajos anteriores [49].

4.4.2. Resultados de Correcciones Pasivas escalares

Los operadores responsables de este tipo de contribución son Mv y Dw dando la corrección (Ec.4.8):

$$\sigma^{sc} = \sigma(Mv) + \sigma(Dw) \quad (4.13)$$

En el Cuadro 4.2 se presentan los resultados para σ^{Mv} y σ^{Dw} y σ^{sc} calculados a nivel RPA para todas las constantes de apantallamiento en los sistemas moleculares estudiados.

Las correcciones de Darwin en $\sigma^{sc}(X)$ (X=Br,I) se pueden considerar convergidos para las bases descontraidas totalmente ("un") pues no presentan diferencias respecto a los resultados con las bases "un3". En el CH_3Br se ve una diferencia sistemática con todas las bases de $\approx 3ppm$ para el $\sigma^{sc}(Br)$ con respecto al valor en el HBr. El cambio en $\sigma^{sc}(I)$ desde el IH al CH_3I es de 15.6ppm y 16.0ppm para las bases Aug-J y Sad-J, respectivamente.

Las conclusiones para las correcciones del operador Mv son completamente diferentes, para la constante de apantallamiento en el Bromo y el Iodo. Se muestra que en todos los casos σ^{Mv} y σ^{Dw} tienen signos opuestos y el primero dobla en valor absoluto al segundo. Tal relación se puede entender por la existencia de un operador tipo delta en el operador

Cuadro 4.2: Correcciones Escalares Pasivas a los términos Para- y Diamagnético de la constante de apantallamiento. Originadas en los operadores de Masa-Velocidad (Mv) y Darwin(Dw) a nivel RPA

Molécula	núcleo	σ^{Mv}		σ^{Dw}		$\sigma^{sc} = \sigma^{Mv} + \sigma^{Dw}$	
		Aug-J	Sad-J	Aug-J	Sad-J	Aug-J	Sad-J
HBr	Br	166.43	159.35	-101.19	-95.12	62.42	64.22
	¹	153.51	154.06	-101.57	-101.42	52.63	57.64
	³	153.51	154.85	-101.57	-101.48	51.94	53.37
CH ₃ Br	Br	168.82	162.39	-98.11	-92.33	70.71	70.07
	²	156.04	161.86	-98.48	-98.64	57.56	63.22
	³	155.34	156.79	-98.49	-98.43	56.85	58.36
HI	I	548.84	548.98	-348.39	-347.54	200.45	201.44
	¹	501.43	525.73	-348.45	-348.06	152.98	177.67
	³	497.96	504.04	-348.69	-348.50	149.27	155.54
CH ₃ I	I	565.10	515.95	-318.95	-320.38	246.15	195.57
	²	483.14	511.98	-333.05	-332.48	150.09	179.50
	³	479.42					
HBr	H	-1.21	-0.48	-0.30	-0.69	-1.50	-1.17
	¹	-1.61	-0.99	-0.13	-0.44	-1.74	-1.43
	³	-1.25	-1.63	-0.31	-0.13	-1.56	-1.76
HI	H	-3.53	-2.65	-0.19	-0.52	-3.72	-3.35
	¹	-3.75	-2.98	-0.11	-0.73	-3.86	-3.71
CH ₃ Br	C	-2.04	-1.54	-0.28	-0.55	-2.32	-2.09
	³	-2.15		-0.29		-2.44	-
CH ₃ I	C	-5.79	-6.61	-0.12	-0.31	-5.91	-6.31
CH ₃ Br	H	-0.91	-0.49	0.04	-0.19	-0.87	-0.68
CH ₃ I	H	-1.29	-1.99	-0.28	0.06	-1.57	-1.93

^aCálculos con la base totalmente descontraida

^bBase descontraida en el átomo pesado

^cBase totalmente descontraida más orbitales atómicos picudas y difusas

p^4 al actuar en funciones de base tipo 's'. De hecho, para un orbital atómico tipo 's', en un potencial de Coulomb $V = -\frac{Z}{R_N}$, se tiene :

$$p^2 \phi_S = 2(E - V)\phi_S \tag{4.14}$$

y

$$p^4\phi_S = 2E.p^2\phi_S - p^2V\phi_S = 4(E - V)^2\phi_S + 4\pi Z\delta(r_N)\phi_S - 2i(\nabla V)p\phi_S \quad (4.15)$$

Se puede considerar que en el operador de masa-velocidad hay una contribucion tipo delta con un factor -2 respecto al término de Darwin (Dw). Comparando los resultados para ambas correcciones se ve que tal contribución juega un rol importante en el valor de σ^{Mv} . Sin embargo también el operador p^4 al actuar sobre orbitales atómicos tipo 'p', puede aportar contribuciones significativas. Por estas razones, como puede verse en el Cuadro 4.2, los valores de σ^{Mv} para el núcleo pesado cambian significativamente al mejorar la flexibilidad de la base para los orbitales atómicos de las capas interiores. Los valores calculados con la base Aug-J no cambian al compararlos con los obtenidos con la base Aug-J-un3, pero sí cambian al comparar los resultados con las bases Sad-J y Sad-J-un3.

El efecto neto de las correcciones escalares a los núcleos pesados es de apantallamiento, i.e., en todos los casos el valor correspondiente es positivo y mayor (en valor absoluto) que la corrección spin-orbita, discutida antes. El cambio de XH a CH_3X se puede estimar como un efecto de apantallamiento de $\approx 5ppm$ para $X = Br$, pero solo de $\approx 2ppm$ para $X = I$. El corrimiento químico disminuye al tomar núcleos más pesados.

Los valores de las correcciones escalares a los núcleos livianos a un enlace de distancia de los núcleos pesados, en el Cuadro 4.2 muestran el efecto de un pequeño des-apantallamiento tanto para el H en XH, como para el C en CH_3X . Esta corrección tiene signo opuesto al efecto spin-órbita.

Se observa que en todos los casos el valor de la corrección escalar está dominado por el término de masa-velocidad. Efectos relativistas escalares han sido considerados en otros trabajos [48], [53] pero analizando resultados en el núcleo liviano.

4.5. Resultados de las Correcciones Relativistas Activas

4.5.1. Resultados de Correcciones Activas Dependientes del Spin

En esta Sección consideraremos los resultados de las contribuciones σ^{SZ-K} y σ^{BSO} Ecs.(4.9) y (4.10). Estos términos están íntimamente relacionados con el término de *corrección de masa* (MC), obtenido por Fukui [9] y calculado por Visscher *et. al.* en [14].

En el Cuadro 4.3 se presentan resultados de los términos σ^{SZ-K} y σ^{BSO} calculados a nivel RPA para todas las constantes de apantallamiento en HX y CH_3X . Es importante mencionar que las bases Sad-J Aug-J se crearon pensando en optimizar el término FC de la constante de acoplamiento indirecto entre spines nucleares (J) y, por ende, se esperan resultados adecuados en el cálculo de las correcciones al apantallamiento que contengan justamente al operador FC.

Los resultados para ambos núcleos pesados muestran que la componente FC en σ^{SZ-K} y σ^{BSO} toman valores similares con las bases descontraidas Sad-J y Aug-J, resultados que pueden considerarse convergidos con respecto a los obtenidos con las bases contraídas; y con respecto a las bases ampliadas (Sad-J-un3 y Aug-J-un3). Los comentarios para la componente SD son completamente diferentes tanto para σ^{SZ-K} como para σ^{BSO} . En este caso se obtienen resultados muy diferentes al descontrair la base y agregarle funciones orbitales atómicas picudas y difusas. Lo que indica que para reproducir la acción del operador SD en estas contribuciones, para los núcleos pesados, se debe tener buena flexibilidad de la base para los niveles atómicos internos. No se aprecian diferencias en el corrimiento químico entre HX y CH_3X , indicando que estas contribuciones son dominadas por contribuciones de los orbitales atómicos de los niveles internos. Como se comprobó en el trabajo [54] en el caso del término MC al analizar las contribuciones por orbitales de este término. Los resultados de σ^{SZ-K} y σ^{BSO} para el núcleo de H en XH y CH_3X son pequeños en todos los casos. El valor de 2.5ppm hallado para el núcleo de C en CH_3Br y CH_3I , se ve que es independiente del núcleo pesado. Entonces, se puede asumir que éste no es un efecto relativista originado

Cuadro 4.3: Correcciones Activas dependientes del spin a la constante de apantallamiento magnético del núcleo N en HX y CH_3X , a nivel RPA, con las bases Sad-J y Aug-J. (valores en ppm)

Molécula	núcleo	σ^{SZ-K}				σ^{BSO}			
		FC		SD		FC		SD	
		Aug-J	Sad-J	Aug-J	Sad-J	Aug-J	Sad-J	Aug-J	Sad-J
HBr	Br	731.86	699.82	4.14	2.98	-189.25	-181.23	9.76	8.66
	1	733.80	732.92	4.15	2.99	-189.67	-189.43	9.74	8.63
	3	733.80	732.92	18.81	18.32	-189.67	-189.43	29.21	28.37
CH_3Br	Br	731.91	699.87	4.14	2.98	-189.25	-181.23	9.78	8.67
	1	733.84	732.97			-189.67	-189.44	9.76	8.65
	3		732.99	18.81	18.32	-189.68	-189.45	29.23	28.38
HI	I	2578.3	2573.8	27.50	20.06	-646.30	-647.1	48.14	41.12
	1	2579.3	2576.9	26.98	21.25	-661.97	-661.4	48.62	42.54
	3	2579.3	2576.9	70.08	69.10	-661.97	-661.4	111.50	109.09
CH_3I	I	2516.0	2518.7	27.50	20.06	-661.7	-660.6	48.17	41.16
	2		2576.9		21.25		-661.4		42.57
	3	2579.4		70.08		-662.0		111.53	
HBr	H	-0.02	-0.02	0.0	0.0	0.05	0.05	0.0	0.0
	1	-0.02	-0.02	0.0	0.0	0.05	0.05	0.0	0.0
HI	H	-0.03	-0.03	0.0	0.0	0.07	0.07	0.0	0.0
	1	-0.03	-0.03	0.0	0.0				
CH_3Br	C	3.39	3.40	0.0	0.0	-0.81	-0.81	0.0	0.0
	1		3.40	0.0	0.0				
	3	3.40	3.40	-0.0	-0.0	-0.81	-0.81	-0.0	-0.0
CH_3I	C	3.39	3.39	0.0	0.0	-0.75	-0.76	0.0	0.0
	3	3.40		0.05	0.0	-0.75		0.06	
CH_3Br	H	^d
CH_3I	H

^aCálculos con la base totalmente descontrada^bCálculos con la base descontrada en el átomo pesado.^cBase totalmente descontrada más funciones difusas y picudas^dValor absoluto menor a 0.01ppm

por el núcleo pesado y transmitido al C, si no que se produce estrictamente con los electrones del C. Cálculos en para el C en el CH_4 avalan dicho en éste párrafo. Como se verá más adelante, esta contribución se compensa por correcciones del término diamagnético

4.5.2. Resultados de Correcciones Activas Escalares : Término Paramagnético

Los efectos relativistas identificados como σ^{OZ-K} y σ^{PSO-K} en Ecs. (4.11) y (4.12) solo fueron considerados en la bibliografía en los trabajos [16,20] y el trabajo de Manninen et.al. [51], quienes obtuvieron resultados numéricos de σ^{OZ-K} para los gases nobles. En este caso las correcciones se calcularon usando el programa SYSMO [35] a nivel CHF. Los orbitales atómicos cartesianos se obtienen de la base Sadlej [38,39] totalmente descontraida y de la base aug-ccpVTZ [40].

Cuadro 4.4: Correcciones Escalares Activas de segundo orden σ^{OZ-K} y σ^{PSO-K} en HX y CH_3X a nivel CHF con la base Sadlej^a. valores en ppm

Molécula	núcleo	σ^{OZ-K}	σ^{PSO-K}	Total
BrH	Br	34.97	22.43	57.40
		35.48 ²	26.69 ²	62.17
CH_3Br	Br	34.95	23.35	58.3
IH	I	142.16	112.59	254.75
		143.00 ²	125.45 ²	268.45
CH_3I	I	142.11	124.82	266.93
BrH	H	1.35	1.34	2.69
IH	H	3.00	2.98	5.98
CH_3Br	C	0.99	1.03	2.02
CH_3I	C	2.27	2.29	4.56
CH_3Br	H	0.78	0.78	1.56
CH_3I	H	1.82	1.81	3.63

^aUsando la base Sadlej totalmente descontraida con orbitales cartesianos

^bUsando la base aug-ccpVTZ totalmente descontraida con orbitales cartesianos

Los resultados se presentan en el Cuadro 4.4 y se observa un efecto de apantallamiento para ambos núcleos pesados tanto para σ^{OZ-K} como para σ^{PSO-K} . Los resultados de σ^{OZ-K} en XH son estables al compararlos con las diferentes bases usadas, en total acuerdo con los resultados de Manninen et.al. [51] mientras que el valor de σ^{PSO-K} no está convergido totalmente. Mientras que σ^{OZ-K} es insensible al entorno químico desde HX a CH_3X , se

ve un leve cambio para σ^{PSO-K} . En la bibliografía no había datos del término σ^{OZ-K} al momento de realizar el trabajo [20].

Para el núcleo liviano también se ven cambios leves al cambiar el entorno químico. El valor de 5.98ppm obtenido para el H en HI es importante pues es el valor que representa una parte importante del efecto sobre el átomo pesado, en este caso. Los valores obtenidos para el H en el CH_3X son no despreciables comparados con el resto de los efectos relativistas.

4.5.3. Resultados de Correcciones Activas Escalares : Terminio Diamagnético

Las correcciones escalares al término diamagnético del apantallamiento se obtienen del operador dependiente del campo H^{diak} Ec. (3.83), por medio de RSPT(1). El término de corrección a σ se denominó σ^{dia-k} y para analizarlo se lo separa en 2 contribuciones. Por un lado, σ_1^{dia-k} que se obtiene para los operadores tipo-*delta*, que es proporcional a la densidad electrónica en la posición del núcleo de interés en cada caso, contenido en $B.B_{\mu N}$, y el último término en la Ec. (3.83). Y, por otro lado, σ_2^{dia-k} que contiene los otros dos términos en H^{dia-k} . Como ya se comentó se implementaron las rutinas de cálculo en el código DALTON [34] y el MAGIC [36] para calcular los operadores involucrados en σ^{dia-k} como parte de las publicaciones [20] y [37], respectivamente. Los resultados de estas contribuciones se presentan en el Cuadro 4.5.

Se observa un efecto de des-apantallamiento en el núcleo pesado con valor grande, debido a la contribución σ_1^{dia-k} . La contribución de σ_2^{dia-k} también es muy importante para el núcleo pesado. En general se obtienen valores convergidos y no se observan cambios al pasar de HX a CH_3X .

Para el núcleo de H en HX, se tienen resultados σ_1^{dia-k} menores a 0.01ppm, mientras que para σ_2^{dia-k} se tienen valores del orden de 3ppm de des-apantallamiento, efecto que no es pequeño para el átomo liviano.

Cuadro 4.5: Correcciones Escalares Activas al término diamagnético de la constante de apantallamiento de los núcleos N en XH y CH_3X a nivel Hartree-Fock, usando las bases Aug-J y Sad-J

Molécula	núcleo	σ_1^{dia-k}		σ_2^{dia-k}		Total	
		Aug-J	Sad-J	Aug-J	Sad-J	Aug-J	Sad-J
HBr	Br	-307.62	-302.15	-118.25	-123.90	-425.87	-426.05
			-307.38	-153.75	-153.64	-461.37	-461.02
		-307.62	-307.38	-153.76	-153.66	-461.38	-461.04
CH_3Br	Br	-307.63	-302.15	-118.27	-123.91	-425.90	-426.06
		-307.63	-307.38	-153.77 ¹	-153.65	-461.40	-461.03
		-307.62			-		
HI	I	-1092.9	-1092.1	-433.93	-447.00	-1526.8	-1539.1
		-1092.9	-1092.1	-564.51	-564.03	-1657.4	-1656.1
		-1092.9		-564.51		-1657.4	
CH_3I	I	-1091.5	-1092.2	-446.35	-447.02	-1537.9	-1539.2
		-1092.9	-1092.1		-564.05 ¹	-1656.3	
HBr	H	⁴	⁴	-1.43	-1.41	-1.43	-1.41
		¹		-1.50	-1.41	-1.50	-1.41
		³		-1.52	-1.50	-1.52	-1.50
HI	H	⁴	⁴	-3.23	-3.41	-3.23	-3.41
		¹		-3.47	-3.41	-3.47	-3.41
CH_3Br	C	-1.31	-1.31	-1.54	-1.55	-2.85	-2.86
		-1.31	-1.31		-1.65		-2.96
CH_3I	C	-1.31	-1.31	-3.01	-3.09	-4.32	-4.40
		-1.31			-3.14		-4.45
CH_3Br	H	⁴	⁴	-0.82	-0.81	-0.82	-0.81
CH_3I	H	⁴	⁴	-1.55	-1.57	-1.55	-1.57

^aCálculos con la base totalmente descontrada^bBase descontrada en el átomo pesado^cBase totalmente descontrada más 3 orbitales atómicos picudas y 3 difusas^dValor absoluto menor a 0.01pp

En el caso del C en CH_3X , el valor dado para σ_1^{dia-k} es similar en ambos sistemas: $X = Br, I$, por lo que se puede considerar que éste no es un efecto relativista originado en el núcleo pesado y *transmitido* al C; si no que este efecto está originado en los electrones del átomo de C. La contribución σ_2^{dia-k} es negativa y pequeña. Similares valores se encuentran para el H en CH_3X .

4.6. Discusión

Los efectos relativistas totales en las constantes de apantallamiento magnético nuclear para las moléculas HX y CH_3X se resumen en el Cuadro 4.6, donde se consideran los valores más confiables para las diferentes contribuciones, según lo discutido para cada una en su respectiva sección. Como ya se mencionó, las contribuciones que cambian significativamente al mejorar la base, son los términos σ^{Mv} y el término SD de las correcciones σ^{SZ-K} y σ^{BSO} .

El corrimiento químico de los HX a CH_3X , dado por las correcciones relativistas al apantallamiento de los núcleos pesados es pequeño comparado con el valor de las correcciones tomadas individualmente. Se ve que las correcciones relativistas que dan mayores resultados no son las que aportan mayoritariamente al corrimiento químico. Este es el caso de σ^{SZ-K} , σ^{BSO} y σ^{dia-k} . Lo que sugiere que las correcciones debidas a tales términos se originan principalmente en los electrones de las capas internas; como se mostró en el trabajo [21] para σ^{dia-k} y el de Gómez et.al para σ^{SZ-K} [54].

El corrimiento calculado de la constante de apantallamiento no relativista, a nivel RPA, con la base Aug-J es de 23.76ppm desapantallando para X = Br; y de 160.20ppm para X=I. Obteniendose resultados similares al mejorar los cálculos con las bases ampliadas. Se muestra entonces que el corrimiento de la constante de apantallamiento está dominado por las contribuciones no relativistas. El efecto total de las correcciones relativistas es de disminuir el valor correspondiente en 9ppm para el Bromo y 27ppm para el Iodo.

Para el núcleo de H ligado directamente al pesado se obtiene que el efecto relativista total se ve casi totalmente descrito por el efecto de σ^{SO} . Sin embargo, hay que enfatizar la importancia de las correcciones σ^{PSO-K} y σ^{dia-k} para obtener los resultados correctos. Para $\sigma(C)$ en CH_3I la contribución de todos los términos, excepto el SO, es de -3ppm, valor no despreciable.

En el Cuadro 4.7 se muestran los resultados de la constante de apantallamiento en HX comparados con resultados de la bibliografía. Todos los cálculos se llevaron a cabo a niveles

de aproximación de Hartree-Fock y RPA. Al hacer esto se intentan obtener resultados sin efectos de correlación y que pueden compararse con los cálculos de referencia de 4 componentes a nivel RPA-Dirac-Fock [14]. Los otros resultados de la bibliografía se obtienen de modo *ab-initio* autoconsistentemente : ZORA [55], DKH [52], DKH cuasirelativista [56] y cálculos de Manninen et.al [51] basados en el Hamiltoniano de Pauli.

El trabajo de Manninen [51] está basado en un formalismo que es el más cercano al de éste trabajo, y por ende, será considerado con cuidado. La diferencia principal que se espera en los resultados de ambos formalismos son las siguientes. En primer lugar, se obtienen expresiones diferentes para operadores relacionados (análogos en cada formalismo). Si bien esta diferencia no corresponde a diferencias en el cálculo si no al formalismo subyacente en cada caso. Como parte del trabajo [16], se mostró que existe una regla de suma que conecta ambos formalismos. La regla de suma muestra que justamente las diferencias entre ambos formalismos se deben a que ciertos operadores en el contexto del formalismo presentado

Cuadro 4.6: Resumen de Correcciones Relativistas a la consante de apantallamiento magnético nuclear para los núcleos N, en HX y CH_3X .(valores en ppm)

Molécula	núcleo	σ^{nr}	σ^{SO}	σ^{sc}	σ^{OZ-K+} σ^{BSO}	σ^{OZ-K+} σ^{PSO-K}	σ^{dia-k}	Total Effect	σ^{TOT}
HBr	Br	2643.54	37.50	51.94	592.15	57.40	-461.38	277.61	2921.15
CH_3Br	Br	2619.78	38.10	56.85	591.35	58.30	-461.40	286.52	2906.30
HI	I	4540.77	157.18	149.27	2098.93	254.75	-1657.41	1002.73	5543.50
			167.97 ²						
CH_3I	I	4380.57	170.06 ²	150.09	2099.01	266.93	-1656.30	1029.78	5410.35
HBr	H	30.94	6.06	-1.56	0.03	2.69	-1.52	5.70	36.46
HI	H	31.21	19.72	-3.86	0.04	5.98	-3.47	18.41	49.62
CH_3Br	C	168.30	15.39	-2.44	2.58	2.02	-2.96	14.59	182.89
CH_3I	C	190.06	47.09	-5.91	2.59	4.56	-4.45	43.88	233.94
CH_3Br	H	28.49	-0.07	-0.87	< -0.1	1.56	-0.81	-0.19	28.30
CH_3I	H	29.08	-0.65	-1.57	< -0.1	3.63	-1.57	-0.53	28.92

^aEl valor más confiable de cada término de acuerdo a los resultados de cada sección

^bValor con la base Sad-J

Cuadro 4.7: Constante de apantallamiento magnético obtenida en este trabajo, para los núcleos N en HX, comparados con la bibliografía

Molécula	núcleo	Presente Trabajo	4-componentes RPA	ZORA ²	DKH ^{3,4}	ESC ⁵
HBr	Br	2921.15 ⁶	3224.6 ¹	2851.0	3295.4	3222.8
					3164.9	3245.2 ⁶
HI	I	5543.50	6768.4 ¹	5487.3	7128.9	6652.5
			5855.3 ⁸		6508.5	6765.1 ⁶
HBr	H	36.64	36.08 ¹	33.30	36.60	36.93
		36.02 ⁷	37.15			
HI	H	49.62	47.98 ¹	41.93	48.31	50.45
		48.30 ⁷	49.72			

^aRef. [14]

^bRef. [55]

^cRef. [52]

^dRef. [56]

^eRef. [51]

^fLa contribución PSO-K obtenida en éste trabajo es sumada a la corrección total relativista obtenida por Manninen en Ref. [51]

^gLa contribución spin-órbita de dos cuerpos (SO(2)) está tomada de Ref. [?] y sumada al valor total

^hRef. [57]

por Manninen en [51], se ven reexpresados en términos de otros operadores de uno y dos cuerpos en el contexto del presente trabajo. O sea, al ir de éste formalismo al de Manninen, cambian las constantes del término σ^{SZ-K} en un factor 4/3, desaparece el operador FC en H^{diak} (último término de la ecuación (3.83), y aparecen operadores de 2 cuerpos. Esta regla de suma sirvió para justificar la existencia del término tipo FC en σ_1^{dia-k} que es el responsable de la gran magnitud de esta corrección. (ver Ref. [16] Sección D, para más detalles).

Segundo, Manninen et.al. no presentan resultados numéricos para la contribución σ^{PSO-K} . Y, en tercer lugar, el único término de corrección relativista al término diamagnético calculado explícitamente es el operador consistente con la *aproximación diamagnética* según [14]. Esta aproximación consiste en considerar solo los efectos pasivos del término diamagnético, o sea incluir solo correcciones que vengan del operador de Masa-Velocidad (Mv) y Darwin (Dw) en el estado molecular sin perturbar (Ec.4.8). En éste trabajo la corrección σ^{dia-k} agrupa el resto de los efectos relativistas del término diamagnético que se obtuvieron formalmente por primera vez en [16] y se analizaron en [20, 21, 37].

Los valores de 4 componentes merecen un párrafo en especial. Como ya se mencionó, el término diamagnético en estos valores estaba calculado en la *aproximación diamagnética* en la Ref. [14]. Pero recientemente Visscher publicó valores de apantallamientos relativistas para el Iodo en HI con un valor de 5855.3ppm en la Ref. [57]; valores en muy buen acuerdo con los que se presentan en esta tesis. para el Iodo. Desafortunadamente, a la fecha el único valor para el apantallamiento del Iodo en HI en un contexto totalmente relativista es éste valor de Visscher publicado en [57].

Parte de la *aproximación diamagnética* implica no tener las correcciones provenientes de H^{dia-k} . En el Cuadro 4.5 se observa que la componente σ_1^{dia-k} aporta una corrección de -1000ppm. Se ve, entonces, que los resultados LR-ESC en el contexto de la *aproximación diamagnética* están en buen acuerdo con los resultados anteriores [14] de 4 componentes de Visscher *et al.* para el apantallamiento en el núcleo pesado. Pero, cuando se incluyen los efectos de las rotaciones electrón-positrón en los resultados LR-ESC, se observa una *aparente* diferencia de 1200ppm. Esta diferencia se entiende sólo en el contexto de los nuevos resultados de Visscher en [57]. Los efectos de la *aproximación diamagnética* fueron estudiados por primera vez por Vaara *et al.* en [58] donde se publican cálculos de 4 componentes sin la restricción de dicha aproximación, pero sólo presentando cálculos en los gases nobles.

Los resultados para el Hidrógeno en HX muestran excelente acuerdo entre los cálculos de esta tesis y los de Manninen *et al.* y DKH [52]. Si bien los resultados de 4 componentes

están realizados con la *aproximación diamagnética*, las diferencias son pequeñas pues las contribuciones de H^{dia-k} están mayoritariamente generadas en los electrones de las capas internas de cada núcleo, como se muestra en Ref. [21, 37]. Es interesante notar que en los cálculos de 4 componentes se tienen en cuenta los efectos de las interacción de dos cuerpos de Coulomb en el cálculo de campo medio. Entonces, se pueden esperar pequeñas diferencias con los resultados de esta tesis. Por ejemplo, la contribución de dos cuerpos spin-órbita calculada para el H en IH es de -1.32 y de -0.61 para el H en HBr, según [14]. Estas diferencias se pueden tomar como ejemplo de las diferencias que pueden esperarse al comparar los resultados de 4 componentes con los de este trabajo.

Capítulo 5

Acoplamientos Indirectos entre Spines Nucleares en el Contexto de Douglas-Kroll-Hess

En este capítulo, centramos la atención en el cálculo de constantes de acoplamiento indirecto entre spines nucleares dentro del formalismo de Douglas-Kroll-Hess (DKH) [22–25]. El método de desacoplar las componentes grande y pequeña del Hamiltoniano de Dirac ha sido ampliamente usado para incluir efectos relativistas en química cuántica [59–61]. Pero el método DKH es interesante por ser variacionalmente estable y por poder mejorarse la aproximación sistemáticamente aumentando el orden de la transformación usada [62]. En este sentido, a la fecha de mi publicación Ref. [26], no existían cálculos para acoplamientos vía el formalismo de DKH.

Usar el operador de contacto de Fermi, FC Ec.(1.4), con una función no relativista lleva a evaluar la función de onda en la posición de los núcleos (si se usa un modelo puntual de núcleo). Esto no representa ningún problema pues la función de onda no relativista permanece finita en la posición del núcleo. Pero, las funciones de onda relativista (y cuasi-relativista) tienen divergencias logarítmicas en las posiciones de los núcleos; y por este

motivo los operadores de Ramsey *no pueden* usarse en un contexto cuasi-relativista, pues la función de onda diverge en el núcleo. Si se usa un conjunto de funciones de base gaussianas, esto no se pone de manifiesto debido a la incompletitud de la base. En el contexto de DKH1, el operador FC aparece pero regularizado a través de los factores ciéticos, mientras que para DKH2 los términos que aparecen contienen productos del potencial nuclear V y el potencial vector \mathbf{A} .

Al llevar a cabo el cálculo de acoplamiento indirectos entre espines nucleares en el contexto del formalismo de Douglas-Kroll, se toma como punto de partida desacoplar las componentes pequeña y grande en el hamiltoniano del sistema partiendo del hamiltoniano de Dirac de un cuerpo en presencia del campo de los núcleos.

5.1. Douglas-Kroll-Hess : Primer Orden

Para obtener la expresión de los operadores involucrados en el cálculo de las constantes de acoplamiento indirecto entre espines nucleares en el contexto teórico de DKH, se deben aplicar transformaciones sucesivas al Hamiltoniano de Dirac, Ec. (2.1). En un contexto relativista el operador de perturbación magnética se obtiene introduciendo el momento generalizado $\pi = \mathbf{p} + \mathbf{A}/c$ en el Hamiltoniano de Dirac :

$$\mathcal{H}_D = V_N + \beta c^2 + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{\mathbf{A}}{c}\right) \quad (5.1)$$

El primer paso para desacoplar las componentes grande y pequeña de \mathcal{H}_D es aplicar la transformación de partícula independiente de Foldy-Wouthuysen, [8] usando el operador unitario

$$U_0 = K(1 + \beta R\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) \quad (5.2)$$

con los siguientes operadores en representación de momentos:

$$K = \sqrt{\frac{E_p + c^2}{2E_p}}, \quad R = \frac{c}{E_p + c^2}, \quad (5.3)$$

y

$$E_p = c\sqrt{p^2 + c^2}. \quad (5.4)$$

La transformación unitaria U_0 , de partícula libre, desacopla totalmente al Hamiltoniano de Dirac h_1^D . De todos modos, en presencia de campos externos, el Hamiltoniano transformado, (\mathcal{H}_D), contiene tanto términos *pares* (\mathcal{E} , i.e., bloque diagonal de 2x2) como *impares* (\mathcal{O} , i.e., fuera de la diagonal),

$$\mathcal{H}_1 = U_0 \mathcal{H}_D U_0^\dagger = \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1, \quad (5.5)$$

Los términos pares son :

$$\mathcal{E}_0 = \beta E_p, \quad (5.6)$$

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_1^V + \mathcal{E}_1^A, \quad (5.7)$$

$$\mathcal{E}_1^V = K \{V_N + R(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})V_N(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})R\}K, \quad (5.8)$$

y

$$\mathcal{E}_1^A = \beta K \{R(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}) + (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})R\}K, \quad (5.9)$$

mientras que los términos impares, según su dependencia en V ó A, se expresan como:

$$\mathcal{O}_1 = \mathcal{O}_1^V + \mathcal{O}_1^A, \quad (5.10)$$

$$\mathcal{O}_1^V = \beta K \{ R(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) V_N - V_N (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) R \} K, \quad (5.11)$$

y

$$\mathcal{O}_1^A = K \{ (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}) - R(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}R) \} K. \quad (5.12)$$

La aproximación DKH de primer orden (DKH1) viene dada al tomar el bloque superior de 2×2 (correspondiente a $\beta = +1$) de \mathcal{H}_1 .

A este orden de aproximación, todos los términos que contienen V_N y \mathbf{A} están desacoplados. El operador spin-órbita (SO) aparece en \mathcal{E}_1^V . La suma $\mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1^V$ lleva al Hamiltoniano DKH1 en ausencia de campos magnéticos externos, mientras que \mathcal{E}_1^A es el Hamiltoniano perturbativo, a este orden.

En este punto, es importante enfatizar que sólo estamos interesados en las expresiones para el Hamiltoniano perturbativo, y por ende, deben considerarse aquellos términos que son cuadráticos en \mathbf{A} . El Hamiltoniano perturbativo \mathcal{E}_1^A es lineal en \mathbf{A} , y por ende, a este nivel de teoría no habrá contribuciones de términos diamagnéticos.

\mathcal{E}_1^A puede separarse en contribuciones dependientes del spin y orbitales (spin-free), usando la relación

$$(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}). \quad (5.13)$$

Usando las matrices de Pauli en representación de 2 componentes, se llega a una ecuación para la perturbación magnética DKH1:

$$h_1 = i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{h}_1^S + h_1^O, \quad (5.14)$$

donde

$$\mathbf{h}_1^S = K(R\mathbf{p} \times \mathbf{A} + \mathbf{p} \times \mathbf{A}R)K, \quad (5.15)$$

y

$$h_1^o = K(R\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{p}\cdot\mathbf{A}R)K, \quad (5.16)$$

son los operadores de perturbación de primer orden paramagnético dependiente del spin y orbital, respectivamente. De este modo es fácil mostrar en el límite no relativista ($c \rightarrow \infty$), que los factores cinéticos $K \rightarrow 1$ y $R \rightarrow (2c)^{-1}$. Entonces, en el límite no relativista, (conservando los términos $\mathcal{O}(c^{-2})$) h_1^s corresponde a los operadores FC y SD en el contexto de Ramsey's, Ec. (1.4) y Ec. (1.5), mientras que h_1^o mapea al operador PSO, Ec. (1.6).

Es importante mencionar que otro desarrollo fue sugerido por Fukuda et al. al introducir el potencial vector \mathbf{A} en la aproximación DKH [63]. Esta aproximación consiste en reemplazar el operador momento \mathbf{p} en las expresiones sin campo DKH por el momento canónico $\mathbf{p} + \mathbf{A}$ y desarrollando en potencias de \mathbf{A}/c , lo que lleva luego de muchos pasos tediosos de algebra a las mismas expresiones que obtengo en este trabajo.

5.2. Teoría de Douglas-Kroll-Hess a Segundo Orden

En la aproximación DKH2, se introduce una segunda transformación unitaria U_1 :

$$U_1 = e^{\mathcal{W}} \quad (5.17)$$

con \mathcal{W} tal que $\mathcal{W}^\dagger = -\mathcal{W}$. Al desarrollar $U_1 U_0 \mathcal{H}_D U_0^\dagger U_1^\dagger$ se llega a :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 &= \beta E_p + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1 + [\mathcal{W}, \beta E_p] + [\mathcal{W}, \mathcal{O}_1] + \\ &+ \frac{1}{2}[\mathcal{W}, [\mathcal{W}, \beta E_p]] + [\mathcal{W}, \mathcal{E}_1] + \dots, \end{aligned} \quad (5.18)$$

donde $[A, B]$ representa al conmutador de A con B . El operador \mathcal{W} se define de tal modo que se cancelen los términos impares en Ec. (5.18), i.e.,

$$[\mathcal{W}, \beta E_p] = -\mathcal{O}_1 = -(\mathcal{O}_1^{\mathbf{A}} + \mathcal{O}_1^{\mathbf{V}}). \quad (5.19)$$

Entonces, \mathcal{W} queda como un operador impar, y el único término impar que queda en la Ec. (5.18) es $[\mathcal{W}, \mathcal{E}_1]$. La parte par de \mathcal{H}_2 , cumpliendo Ec. (5.19), se puede expresar como

$$\mathcal{H}_2 = \beta E_p + \mathcal{E}_1^{\mathbf{A}} + \mathcal{E}_1^{\mathbf{V}} + \frac{1}{2}[\mathcal{W}, \mathcal{O}_1^{\mathbf{A}} + \mathcal{O}_1^{\mathbf{V}}]. \quad (5.20)$$

Para poder expresar en forma explícita las contribuciones perturbativas en términos de \mathbf{A} , se desarrolla \mathcal{W} como suma de dos contribuciones, $\mathcal{W}^{\mathbf{A}}$ y $\mathcal{W}^{\mathbf{V}}$, que satisfacen las siguientes relaciones: [63]

$$[\mathcal{W}^{\mathbf{V}}, \beta E_p] = -\mathcal{O}_1^{\mathbf{V}}, \quad (5.21)$$

y

$$[\mathcal{W}^{\mathbf{A}}, \beta E_p] = -\mathcal{O}_1^{\mathbf{A}}. \quad (5.22)$$

la condición dada en la Ec. (5.21) lleva al Hamiltoniano DKH2 estandar de segundo orden para un sistema sin perturbar, $\mathcal{H}_2^{(0)}$

$$\mathcal{H}_2^{(0)} = \beta E_p + \mathcal{E}_1^{\mathbf{V}} + \frac{1}{2}[\mathcal{W}^{\mathbf{V}}, \mathcal{O}_1^{\mathbf{V}}]. \quad (5.23)$$

La segunda condición, Ec. (5.22), implica operadores que son lineales $\mathcal{H}_2^{(1)}$ y cuadráticos $\mathcal{H}_2^{(2)}$ en el potencial magnético,

$$\mathcal{H}_2^{(1)} = \varepsilon_1^{\mathbf{A}} + \frac{1}{2}[\mathcal{W}^V, \mathcal{O}_1^{\mathbf{A}}] + \frac{1}{2}[\mathcal{W}^{\mathbf{A}}, \mathcal{O}_1^V], \quad (5.24)$$

y

$$\mathcal{H}_2^{(2)} = +\frac{1}{2}[\mathcal{W}^{\mathbf{A}}, \mathcal{O}_1^{\mathbf{A}}], \quad (5.25)$$

que son los respectivos operadores perturbativos, a este orden.

La reducción de spinores de 4 componentes a spinores de 2 componentes se lleva a cabo reteniendo el bloque diagonal superior de todos los operadores en Ecs. (5.24) y (5.25). Como resultado, el Hamiltoniano perturbativo magnético actuando sobre el 2-spinores electrónicos puede escribirse como términos que vienen de la transformación DKH1 Ec. (5.14) y aquellos que vienen de la transformación DKH2 Ec. (5.14),

$$h_2^{(1)} = \frac{1}{2}[O^V, \tilde{O}^{\mathbf{A}}] + \frac{1}{2}[\tilde{O}^V, O^{\mathbf{A}}], \quad (5.26)$$

y

$$h_2^{(2)} = \frac{1}{2}[O^{\mathbf{A}}, \tilde{O}^{\mathbf{A}}]_+, \quad (5.27)$$

donde los supraíndices (1) y (2) refieren al orden del potencial magnético involucrado en cada caso, $[A, B]_+$ es el anticonmutador de A con B , y se introducen los siguientes operadores en términos de spinores electrónicos de 2 componentes:

$$O^V = K(R(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})V - V(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})R)K, \quad (5.28)$$

$$O^{\mathbf{A}} = K[(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A}) - R(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})R]K, \quad (5.29)$$

y, en representación de momentos (espacio p),

$$(\tilde{O}^V)_{pp'} = \frac{O_{pp'}^V}{E_p + E_{p'}}, \quad (5.30)$$

y,

$$(\tilde{O}^A)_{pp'} = \frac{O_{pp'}^A}{E_p + E_{p'}}. \quad (5.31)$$

Es interesante mencionar que el segundo término en la Ec. (5.29) es de orden c^{-2} , mientras que el primero es de orden c^0 . De este modo, en el límite no relativista, solo el primer término sobrevive de O^A como $O(c^0)$, recuperando el término diamagnético $h_2^{(2)}$, $O(c^{-2})$, en el contexto de Ramsey. Las expresiones explícitas para los operadores de la perturbación magnética a segundo orden $h_2^{(1)}$ se obtienen en el Apéndice B.

El tensor de acoplamiento indirecto entre spines nucleares N y M (J_{MN}) se obtiene de la corrección a la energía de los hamiltonianos de la perturbación que contengan términos bilineales en $\vec{\mu}_N$ y $\vec{\mu}_M$. En este punto h_1 y $h_2^{(1)}$ se deben considerar vía teoría de perturbaciones de segundo orden, y $h_2^{(2)}$ vía teoría de perturbaciones de primer orden. En éste trabajo se usa un esquema de teoría de perturbaciones finitas (FPT) para obtener las correcciones de segundo orden a la energía electrónica. En este punto, el operador de perturbación magnética ($h_1(N)$ ó $h_1(N) + h_2(N)$) se incluye en el Hamiltoniano DKH, parametrizado por una constante adecuada λ . La energía de interacción con el segundo núcleo M, se evalúa para el correspondiente estado fundamental electrónico $\rho^\lambda(N)$.

En la región de respuesta lineal para el valor del parámetro λ se tiene que:

$$E(N, M) = \frac{1}{\lambda} \text{tr}(\rho^\lambda(N) h_x(M)) + \mathcal{CC} \quad (5.32)$$

donde, $h_x(M) = h_1(M)$ para DKH1 y $h_x(M) = h_1(M) + h_2^{(1)}(M)$ para DKH2.¹

¹el término diamagnético, $h_2^{(2)}(M)$, se mantendrá en un contexto no relativista

La contribución originada en $h_2^{(2)}$ se obtiene para el estado molecular fundamental ρ :

$$E(N, M) = \text{tr}(\rho_0 h_2^{(2)}(N, M)) \quad (5.33)$$

Capítulo 6

Resultados Jotas con DKH

6.1. Implementación y Detalles Computacionales

El cálculo de los elementos de matriz de $\mathbf{A}_K \cdot \mathbf{p}$ y $\mathbf{A}_K \times \mathbf{p}$ se realiza con rutinas de integración standard. Para evaluar los Hamiltonianos perturbativos, procedemos del mismo modo que para obtener la transformación de DKH. Primero, se diagonaliza de matriz del operador p^2 (energía cinética, en la expansión en la base atómica), para obtener una transformación unitaria a la representación p^2 . En esta representación todos los factores cinéticos son diagonales (operadores R y K), y pueden evaluarse directamente. Segundo, se transforman a espacio p^2 todos los elementos de matriz de operadores que impliquen potenciales externos (interacción electrón-núcleo y potencial vector. Tercero, se evalúan los elementos de matriz de los operadores involucrados en la Ec. (5.14) y la Ec. (5.26) y se vuelven a transformar a la representación en espacio r . El término de corrección diamagnética (de segundo orden en \mathbf{A}) se mantiene no relativista, dada su poca contribución al valor total del acoplamiento indirecto.

Los cálculos relativistas se hicieron usando las aproximaciones de Kohn-Sham generalizado (GKS) [64] y Hartree-Fock generalizado (GHF) [65]. En estos formalismos, el estado

fundamental electrónico se describe vía un set de 2-spinores ocupados. Para garantizar la invarianza rotacional de la energía total, en el caso de GKS, se empleó una generalización no-colineal de la funcional de la densidad de spin y del potencial.

Los cálculos no relativistas de las constantes de acoplamiento se hicieron en el contexto de coupled-perturbed Kohn-Sham (CPKS), o coupled-perturbed Hartree-Fock (CPHF). Para chequear la precisión de las rutinas de derivación numérica, se usó el Hamiltoniano no relativista haciendo GHF y se compararon estos resultados con los obtenidos vía cálculos CPHF.

Un aspecto interesante de nuestra aproximación es que el operador spin-orbita (SO) se incluye variacionalmente en el Hamiltoniano. Entonces, podemos elegir incluir el SO *no como una perturbación*, si no de modo totalmente autoconsistente. Así, también es posible *apagar* el SO para analizar su efecto en los acoplamientos calculados.

Los efectos relativistas se incluyen a través de la parte de un cuerpo del Hamiltoniano, mientras que la interacción electrón-electrón de Coulomb, la parte de intercambio de Hartree-Fock, y el potencial del correlación e intercambio de DFT, permanecen no relativistas.

En colaboración con J.E. Peralta, se desarrolló el formalismo y implementaron las rutinas de cálculo para obtener los resultados numéricos de las constantes de acoplamiento dentro de este formalismo.

6.2. Resultados Numéricos

Todos los cálculos se realizaron con una versión modificada del código *Gaussian* [66]. Los valores presentados para los acoplamientos indirectos (J_{MN}) se refieren a la especie isotópica más abundante con momento magnético nuclear no nulo, i.e., ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{73}Ge , and ^{119}Sn . En todos los cálculos, los factores giromagnéticos son:

$$g(^1\text{H})=5.585692,$$

$$g(^{13}\text{C})=1.404822,$$

$$g(^{29}\text{Si})=-1.110580,$$

$$g(^{73}\text{Ge})=-0.195438,$$

$$g(^{119}\text{Sn})=-2.094560,$$

y donde el factor giromagnético del electrón es $g_e=-2.002319304$.

Las estructuras geométricas de los XH_4 se tomaron de aquellas en Ref. [10], i.e., simetría tetrahédrica T_h con $R(\text{C-H})=1.09 \text{ \AA}$, $R(\text{Si-H})=1.48 \text{ \AA}$, $R(\text{Ge-H})=1.52 \text{ \AA}$, y $R(\text{Sn-H})=1.70 \text{ \AA}$.

Para representar las J 's de manera real, es necesaria una buena descripción de los electrones de las capas internas de los átomos. En el caso de trabajar en el esquema de DKH, además, hay una dependencia con la base; pues la transformación al espacio de representación p^2 , se realiza usando la misma base atómica con la que se hace el cálculo autoconsistente. Por ello, la base atómica elegida es de crítica importancia para los cálculos.

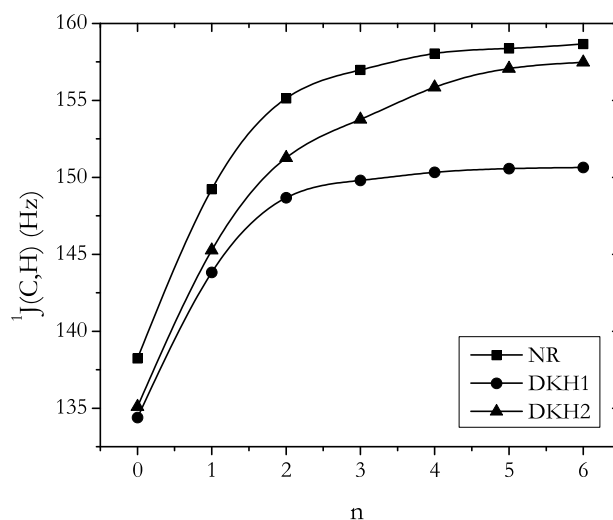


Figura 6.1: Dependencia de $^1J(\text{C,H})$ calculado, en CH_4 con el número de funciones picudas agregadas a la base. (cc-pVTZ totalmente descontraida).

Un análisis exhaustivo de la dependencia con la base de las constantes de acoplamiento se puede encontrar en las Refs. [67, 68]. Para este trabajo primero se analizaron los requerimientos de la base para el cálculo de las J 's. Empezando con la base Dunning's aug-cc-pVTZ [40, 69, 70] totalmente descontractada para H, C, Si, y Ge. Para Sn, se agregaron sistemáticamente funciones tipo s en progresión geométrica con la razón entre los orbitales tipo s mas picudos. En este caso se basa el armado de la base según el desarrollo de Malli *et al.*, en Ref. [71] que consiste en un conjunto totalmente descontractado de funciones ($22s18p12d$).

En las Figuras (6.1) y (6.2) se muestra el comportamiento de la convergencia del acoplamiento calculado ${}^1J(X,H)$ en CH_4 y SiH_4 con el número de funciones tipo s agregadas (para un dado n , n funciones picudas fueron agregadas tanto al H como al X).

Para ${}^1J(C,H)$, el valor no relativista (en el contexto de la teoría de Ramsey) satura para $n = 4$, mientras que el valor para DKH1 muestra una mejor convergencia. Por otro lado, DKH2 parece haber convergido para 5 funciones picudas tipo s agregadas. Un comportamiento similar se observa en la serie de los ${}^1J(Si,H)$, ${}^1J(Ge,H)$, y ${}^1J(Sn,H)$. En vista de esto, se decide incluir hasta 5 funciones picudas tipo s para ${}^1J(C,H)$, 5 para ${}^1J(Si,H)$, 4 para ${}^1J(Ge,H)$, y 6 para ${}^1J(Sn,H)$ para los cálculos que se reportan en este trabajo.

En el Cuadro 6.1 se presentan los acoplamientos ${}^1J(X,H)$ calculados para las series de moléculas XH_4 con Hartree-Fock y con diferentes niveles de la aproximación de DKH. Se incluyen también, para comparar, resultados de 4-componentes Dirac-Hartree-Fock y IO-RAMM [72]. En todos los casos DKH1 da una corrección relativista demasiado grande; mientras que ésta tendencia se ve revertida al usar el Hamiltoniano DKH2. Un comportamiento similar se encuentra en Ref. [73] para los tensores de acoplamiento hiperfino.

En la Talba 6.2 se presentan las contribuciones a los acoplamientos ${}^1J(X,H)$, calculados según sean dependientes del spin (S) u orbitales (O), para la serie de los XH_4 ; así como también la corrección relativista total para estos acoplamientos (ΔJ). Comparando la magnitud de las contribuciones dependiente del spin y orbital, estos acoplamientos ${}^1J(X,H)$ están do-

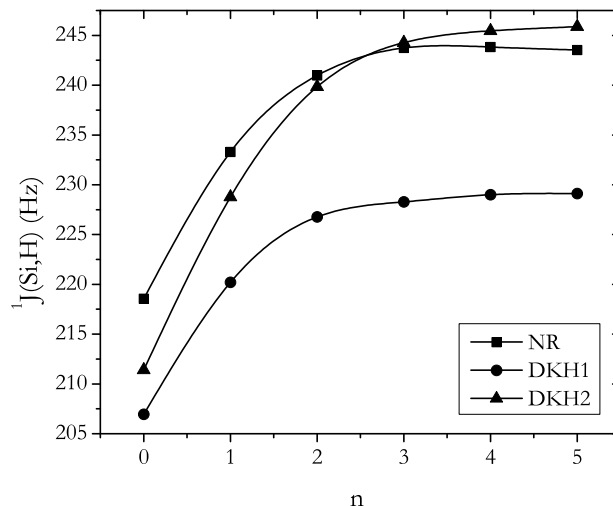


Figura 6.2: Dependencia de el acoplamiento $^1J(\text{Si,H})$ calculado en SiH_4 con el número de funciones picudas agregadas a la base cc-pVTZ totalmente descontraida.

minados por el término dependiente del spin, principalmente por el hecho de que éste incluye operadores tipo FC. Más aún, la corrección relativista está dominada por la contribución dependiente del spin. Con la excepción del CH_4 , donde la corrección relativista reportada usando RPA de 4 componentes, es de 0.6 Hz, la aproximación DKH2 reproduce los efectos relativistas de estos acoplamientos. Para $^1J(\text{Sn,H})$, la corrección DKH2 total calculada es de -698.7 Hz, en buen acuerdo con los cálculos RPA de 4 componentes, -719.6 Hz.

El Cuadro 6.3 resume los resultados con DFT usando la aproximación DKH2 para el cálculo de los acoplamientos de un enlace $^1J(\text{X,H})$ en las series de los XH_4 . La corrección relativista de $^1J(\text{X,H})$ para esta serie calculada usando DFT es similar a la encontrada usando Hartree-Fock. Las tres funcionales usadas aquí (PBE [74], PBEh [75, 76] y B3LYP [77]) tienden a corregir la sobreestimación de la magnitud del acoplamiento dado por la aproximación de Hartree-Fock, dando un mejor acuerdo con los resultados experimentales en este caso. Sin embargo, la tendencia no es uniforme a lo largo de las moléculas de la serie estudiada aquí: la funcional híbrida B3LYP parece funcionar mejor para las moléculas

Cuadro 6.1: Acoplamientos de un enlace ${}^1J(X,H)$ calculados para la serie XH_4 usando la aproximación de Hartree-Fock. Para comparar se incluyen los resultados de 4-componentes RPA (4-c RPA), y los cálculos IORAm² (valores en Hz).

Method	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
non-rel.	158.4	-243.5	-108.2	-1930.6
DKH1-Scalar	150.6	-229.1	-110.3	-2371.0
DKH1-SO	150.6	-229.1	-109.9	-2392.3
DKH2-Scalar	157.1	-245.9	-122.5	-2616.0
DKH2-SO	157.1	-245.9	-121.9	-2629.3
4-c RPA ¹	159.1	-250.1	-123.9	-2650.2
IORAm ²	160.1	-248.7	-125.8	-2704.6

^aRef. [10].

^bRef. [11].

Cuadro 6.2: Contribuciones dependientes del spin (S) y orbitales (O) calculadas para ${}^1J(X,H)$, y corrección relativista total (ΔJ , definida como $J_{rel} - J_{non-rel}$) en la serie de moléculas estudiadas. En todos los casos se usa la aproximación de Hartree-Fock. Valores en Hz.

	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
${}^1J(S)$	155.4	-246.3	-122.1	-2635.0
${}^1J(O)$	2.1	0.4	0.2	5.7
$\Delta J(DKH2-SO)$	-1.3	-2.4	-13.7	-698.7
$\Delta J(4-c RPA)^1$	0.6	-4.8	-13.5	-719.6
IORAm ²	0.6	-5.1	-15.0	-766.0

^aRef. [10].

^bRef. [11].

GeH₄ y SnH₄, mientras que PBE y PBEh reproducen mejor en acoplamiento de un enlace para el CH₄.

Cuadro 6.3: Acoplamiento de un enlace $^1J(X,H)$ calculado para la serie XH₄ usando diferentes funcionales densidad. Todos los valores se obtienen con la aproximación DKH2-SO (en Hz).

Molecule	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
PBE	117.8	-186.3	-86.8	-1883.3
PBEh	121.9	-194.1	-92.5	-1727.0
B3LYP	131.2	-209.6	-99.6	-1922.6
Exp.	120.1 ¹	-201.1 ²	-97.6 ³	-1933.3 ⁴

¹Ref. [78].

²Ref. [79].

³Ref. [80].

⁴Ref. [81].

6.3. Discusión

En resumen, se empleó la aproximación DKH para derivar los operadores involucrados en el cálculo de las constantes de acoplamiento indirecto entre espines nucleares en sistemas que contienen átomos pesados. Se testeó esta aproximación para $^1J(X,H)$ en la serie CH₄, SiH₄, GeH₄, y SnH₄. Se muestra que la dependencia con la base es diferente que en el caso no relativista, probablemente debido a la transformación al espacio p^2 . Los valores de los resultados con DKH1 dan correcciones relativistas grandes para $^1J(X,H)$, mientras que los valores con DKH2 mejoran significativamente el acuerdo con las correcciones relativistas dadas por cálculos de 4 componentes DHF. [10]

Es interesante remarcar que una de las ventajas de nuestra aproximación es que el operador SO está incluido variacionalmente en el cálculo. Aunque para los sistemas estudiados para este trabajo hubiera alcanzado con un tratamiento perturbativo de éste término, el

enfoque presentado permite llegar de modo más adecuado a elementos más pesados como ser los lantánidos o actínidos. Los resultados obtenidos para la serie de los XH_4 promete y sugiere que DKH2 es una alternativa interesante para el cálculo cuasi-relativista de constantes de acoplamiento indirecto.

Capítulo 7

Conclusiones

En los últimos años los estudios teóricos de propiedades moleculares se han vuelto de rutina y entre ellos los de parámetros de RMN. Los sistemas moleculares son estudiados cada vez con métodos más precisos y técnicas más avanzadas, así como también estrategias computacionales más eficientes; proveyendo una herramienta complementaria a la investigación experimental.

Esta tesis tiene 2 grandes temas. En primer lugar, el tratamiento perturbativo de los efectos de relatividad especial en los parámetros de RMN usando teoría de respuesta de segundo orden a partir del Hamiltoniano molecular en un contexto relativista. Presentando un nuevo enfoque, que parte del Hamiltoniano molecular de Breit y expresiones a segundo orden de la energía, para calcular el apantallamiento magnético de RMN; y calculando resultados numéricos que están en muy buen acuerdo con los resultados de 4 componentes, tomados como referencia.

Dada la ventaja de poder calcular con buena precisión los apantallamientos en sistemas con átomos pesados, a partir del Hamiltoniano de Schrödinger y de expresiones de teoría de perturbaciones, el uso del formalismo LR-ESC se vuelve competitivo frente al costo y la dificultad de los resultados de 4 componentes. Además LR-ESC provee una descripción

en términos de operadores *intuitivamente* conocidos a la hora del análisis de las contribuciones al valor total del apantallamiento. En este sentido, se espera encarar la descripción de mediciones experimentales, por lo que serían necesarios estudios sobre sistemas moleculares de interés experimental. Por ello, se están estudiando compuestos del tipo : $H CX_3$, $H_2 CXY$, $H_2 CCHX$, y $HCCX$, donde se están calculando las correcciones relativistas mas importantes para analizar la tendencia de los resultados numéricos a fin de proveer una herramienta de referencia para las mediciones experimentales.

En segundo lugar, se estudian los acoplamientos indirectos en el contexto de Douglas-Kroll-Hess. Donde se derivan los hamiltonianos perturbativos involucrados en el cálculo de dichos acoplamientos. Estas perturbaciones se implementan en un código computacional que permite presentar resultados numéricos de referencia en compuestos modelo. Testeando de este modo las ventajas del método DKH y analizando la sensibilidad de la transformación a espacio de momentos para evaluar los operadores involucrados.

Tanto el área del apantallamiento como la de los acoplamientos, están en pleno auge y pueden seguir explotándose. Una de las líneas laterales de investigación en el área del apantallamiento es la inclusión de los efectos de 2 cuerpos [82]. Para ello se parte del Hamiltoniano de Dirac-Hartree-Fock para llegar a expresiones similares a las del Capítulo 3 (LR-ESC). Otras líneas que pueden encararse son, la ampliación del formalismo LR-ESC a sistemas perturbados con campos eléctricos; y, por otro lado, la generalización de las expresiones del Capítulo 3 en teoría de perturbaciones, para cualquier tipo de perturbación que conserve la carga.

Respecto a los acoplamientos, aún deben estudiarse más sistemas moleculares para poder establecer la precisión y la fila de la tabla periódica hasta la cual se obtienen buenos resultados (lantánidos y actínidos, por ejemplo). En este sentido se están estudiando compuestos del tipo $H_{2-n}Hg(CH_3)_n$ ($n = 0, 1, 2$) y $H_{4-n}Pb(CH_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) con resultados iniciales muy prometedores. Es interesante remarcar que dentro del formalismo

DKH se podría, en caso necesario, mejorar el orden de la aproximación de manera bien definida.

Apéndice A

Transformación de elementos de matriz entre configuraciones de 2-spinores y configuraciones de spinores en Ecs. (3.74) y (3.38)

A.1. Ec. (3.73)

La contribución de primer orden del operador W en Ec. (3.73) se obtiene del siguiente modo. La perturbación V (que aparece en W), conecta estados del espacio de estados de N partículas con los estados en los espacios degenerados de $(N+2)$ partículas, y tiene elementos de matriz de orden c^0 . Esto es debido a que los estados positrónicos tienen su componente pequeña como si fueran las componentes grandes de los spinores electrónicos.

$$P_{N+2}VP_N = \sum_{\mu,\nu} \langle e_\mu | V | p_\nu \rangle e_\mu^+ p_\nu^+ \quad (\text{A-1})$$

Entonces, para evaluar W en Ec. (3.73) consistentemente hay que hacerlo a orden c^{-1} , teniendo en cuenta solamente los términos de $H^{(\pm)}$ que contienen operadores de destrucción de pares y excitaciones electrónicas,

$$P_N H^{(\pm)} P_{N+2} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \langle p_\alpha e_\beta | H^{(\pm)} | e_\gamma e_\delta \rangle N(p_\alpha e_\beta^+ e_\delta e_\gamma), \quad (\text{A-2})$$

que son justamente las partes de los operadores de dos cuerpos de Coulomb y Breit en $H^{(\pm)}$ que conectan estados de $N+2$ partículas con estados de N partículas.

La simetría de los índices se usa para eliminar el factor $\frac{1}{2}$ y para escribir sólo un tipo de términos en Ec (A-2). El producto de operadores en Ec. (A-1) y Ec (A-2) que actúan sobre estados de N partículas lleva a productos de operadores de creación y destrucción que, según QED se deben evaluar [32]:

$$N(p_\alpha e_\beta^+ e_\delta e_\gamma) e_\mu^+ p_\nu^+ = N(e_\beta^+ e_\delta e_\gamma e_\mu^+) \delta_{\alpha\nu} \quad (\text{A-3})$$

donde el orden normal del producto de operadores electrónicos asegura la correcta eliminación de las contribuciones del estado de vacío [27, 32]. Como resultado se obtiene el operador:

$$P_N H^{(\pm)} P_{N+2} = \sum_{\mu, \beta, \gamma, \delta} C_{\mu, \beta, \gamma, \delta} e_\mu^+ e_\beta^+ e_\delta e_\gamma, \quad (\text{A-4})$$

$$W = \left(H^{(\pm)} P_{N+2} V + V P_{N+2} H^{(\pm)} \right)$$

donde:

$$C_{\mu, \beta, \gamma, \delta} = - \sum_{\alpha} \langle e_\mu | V | p_\alpha \rangle \langle p_\alpha e_\beta | H^{(\pm)} | e_\gamma e_\delta \rangle = - \langle \Psi_\mu e_\beta | H^{(\pm)} | e_\gamma e_\delta \rangle, \quad (\text{A-5})$$

$$|\Psi_\mu \rangle = P_p V |e_\mu \rangle$$

P_p representa el proyector sobre los estados 'positrónicos' en el espacio de estados de una partícula. Siguiendo un procedimiento análogo al desarrollado en la Sección (3.6.2) para transformar los elementos de matriz en la Ec.(A-6) desde configuraciones de 2-spinores a configuraciones de spinores, consistentemente a orden c^{-1} , se obtienen los resultados de la Ec.(3.74)

A.2. Ec. (3.38)

Para llevar las expresiones en Ec. (3.38) de configuraciones de 2-spinores a configuraciones de spinores consistentemente a orden c^0 , se debe tener en cuenta el operador de Breit actuando en el espacio degenerado de estados de (N+2)-partículas. Sólo hay una contribución de orden c^0 ; la que contiene un operador de creación/destrucción de un par, Ec. (A-6)

$$P_{N+2}V^B P_{N+2} = \sum_{\mu\nu} \langle p_\alpha e_\beta | V^B | e_\gamma p_\delta \rangle N(p_\alpha e_\beta^+ p_\delta^+ e_\gamma) \quad (\text{A-6})$$

donde la simetría en los índices se usa para eliminar un factor 1/2 y escribir un solo tipo de términos. En Ec. (3.38) se deben evaluar productos de tres operadores, donde el tercero es la perturbación V que conecta espacio degenerados de estados de N+2 partículas, con el espacio degenerado de estados de N partículas. Este operador es justamente el adjunto de aquel en la Ec. (A-1). El producto de operadores de creación y destrucción involucrados en Ec. (3.38) es:

$$p_\delta e_\sigma N(p_\alpha e_\beta^+ p_\delta^+ e_\gamma) e_\mu^+ p_\nu^+ = N(e_\sigma e_\beta^+ e_\gamma e_\mu^+) \delta_{\lambda\delta} \delta_{\alpha\nu} \quad (\text{A-7})$$

entonces, como resultado, el operador en el espacio de estados de N partículas puede expresarse como:

$$P_N V P_{N+2} V^B P_{N+2} V P_N = \sum_{\beta\gamma\mu\sigma} C'_{\beta\mu\sigma\gamma} e_\beta^+ e_\mu^+ e_\gamma e_\sigma$$

$$\begin{aligned}
 C'_{\beta\mu\sigma\gamma} &= \sum_{\alpha,\delta} \langle e_\mu | V | p_\alpha \rangle \langle p_\delta e_\beta | V^B | e_\gamma p_\delta \rangle \langle p_\delta | V | e_\sigma \rangle = \langle \Psi_\mu e_\beta | V^B | e_\gamma \Psi_\sigma \rangle \\
 | \Psi_\mu \rangle &= P_p V | e_\mu \rangle \\
 | \Psi_\sigma \rangle &= P_p V | e_\sigma \rangle
 \end{aligned}
 \tag{A-8}$$

donde P_p es el proyector sobre los estados 'positronicos' en el espacio de estados de una partícula. Del mismo modo del proseguido en la Sección 3.5.1 para reducir los elementos de matrix de la Ec. (A-8) de configuraciones de 2-spinores a spinores consitentenmante a orden c^0 , es que se obtiene el resultlado de la Ec. (3.41).

Apéndice B

Operadores de la perturbación magnética a segundo orden

Los operadores de la perturbación magnética a segundo orden, se definen en las Ecs. (5.26) y (5.27),

$$h_2^{mag} = h_2^{(1)} + h_2^{(2)} = \frac{1}{2}[O^V, \tilde{O}^A] + \frac{1}{2}[\tilde{O}^V, O^A] + \frac{1}{2}[\tilde{O}^A, O^A]_+ \quad (\text{B-1})$$

donde O^V y O^A se definen en las Ecs. (5.28, 5.29). Los dos primeros términos en la Ec. (B-1) se refieren a contribuciones de segundo ón al término diamagnético. Desarrollando los conmutadores y usando la notación definida en las Ecs. (5.30, 5.31), se puede expresar $h_2^{(1)}$ en términos de sus contribuciones orbital y de spin:

$$h_2^{(1)} = h_2^{(1)}(O) + h_2^{(1)}(S) = (X^O + X^{O\dagger}) + (X^S + X^{S\dagger}) \quad (\text{B-2})$$

donde

$$\begin{aligned}
X^O &= M(\mathbf{p}\widetilde{V}\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A})K - K(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})KM(\widetilde{V})K - M(\mathbf{p}\times\widetilde{V}\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\times\mathbf{A})K \\
&- M(\mathbf{p}\widetilde{V}\mathbf{p})MK(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})M + M(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A})M\frac{1}{p^2}M(\widetilde{V})K + M(\mathbf{p}\times\widetilde{V}\mathbf{p})MK(\mathbf{A}\times\mathbf{p})M \\
&+ M(\mathbf{p}V\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\cdot\widetilde{\mathbf{A}})K - K(\widetilde{\mathbf{A}}\cdot\mathbf{p})KM(V)K - M(\mathbf{p}\times V\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\times\widetilde{\mathbf{A}})K \\
&- M(\mathbf{p}V\mathbf{p})MK(\widetilde{\mathbf{A}}\cdot\mathbf{p})M + M(\mathbf{p}\cdot\widetilde{\mathbf{A}})M\frac{1}{p^2}M(V)K + M(\mathbf{p}\times V\mathbf{p})MK(\widetilde{\mathbf{A}}\times\mathbf{p})M, \quad (\text{B-3})
\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
X^S &= i\boldsymbol{\sigma}\cdot(M(\mathbf{p}\times\widetilde{V}\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A})K + M(\mathbf{p}\cdot\widetilde{V}\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\times\mathbf{A})K - K(\mathbf{A}\times\mathbf{p})MK(\widetilde{V})K \\
&- M(\mathbf{p}\times\widetilde{V}\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\times\mathbf{A})K - M(\mathbf{p}\cdot\widetilde{V}\mathbf{p})MK(\mathbf{A}\times\mathbf{p})K - M(\mathbf{p}\times\widetilde{V}\mathbf{p})MK(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})M \\
&+ M(\mathbf{p}\times\mathbf{A})Mp^2M(\widetilde{V})K + M(\mathbf{p}\times\widetilde{V}\mathbf{p})MK(\mathbf{A}\times\mathbf{p})M + M(\mathbf{p}\times V\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\cdot\widetilde{\mathbf{A}})K \\
&+ M(\mathbf{p}\cdot V\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\times\widetilde{\mathbf{A}})K - K(\widetilde{\mathbf{A}}\times\mathbf{p})MK(V)K - M(\mathbf{p}\times V\mathbf{p})K\frac{1}{p^2}K(\mathbf{p}\times\widetilde{\mathbf{A}})K \\
&- M(\mathbf{p}\cdot V\mathbf{p})MK(\widetilde{\mathbf{A}}\times\mathbf{p})K - M(\mathbf{p}\times V\mathbf{p})MK(\widetilde{\mathbf{A}}\cdot\mathbf{p})M + M(\mathbf{p}\times\mathbf{A})Mp^2M(V)K \\
&+ M(\mathbf{p}\times V\mathbf{p})MK(\widetilde{\mathbf{A}}\times\mathbf{p})M), \quad (\text{B-4})
\end{aligned}$$

and $M = KR$ was used for brevity.

Bibliografía

- [1] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. *Phys. Rev.*, 69:37, 1946.
- [2] F. Bloch, W. W. Hansen, and M. Packard. *Phys. Rev.*, 69:127, 1946.
- [3] N. F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 78:699, 1950.
- [4] N. F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 91:303, 1953.
- [5] K. Ruud T. Helgaker, M. Jaszuński. *Chem. Rev.*, 99:293, 1999.
- [6] H. Fukui. *Prog. NMR Spectrosc.*, 35:267, 1999.
- [7] R. H. Contreras, V. Barone, J. C. Facelli, and J. E. Peralta. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 51:167, 2003.
- [8] L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen. *Phys. Rev.*, 78:29, 1950.
- [9] H. Fukui, T Baba, and H. Inomata. *J. Chem. Phys.*, 105:3175, 1996.
- [10] T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. A. Jensen, and J. Oddershede. *J. Chem. Phys.*, 112:3493, 2000.
- [11] M. Filatov and D. Cremer. *J. Chem. Phys.*, 120:11407, 2004.
- [12] J. Autschbach and T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 113:936, 2000.
- [13] S. S. Gómez, R. H. Romero, and G. A. Aucar. *J. Chem. Phys.*, 117:7942, 2002.

- [14] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. A. Jensen, and J. Oddershede. *J. Comput. Chem.*, 20:1262, 1999.
- [15] W. Kutzelnigg. 20:1199, 1999.
- [16] J. I. Melo, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar, and R. H. Romero. *J. Chem. Phys.*, 118:471, 2003.
- [17] J. Autschbach and T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 113:9410, 2000.
- [18] H. Fukui, T. Baba, and H. Inomata. *J. Chem. Phys.*, 106:2987, 1997.
- [19] R.E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics*, edited by Chapman and Hall, London, 1973.
- [20] J.I. Melo, M. C. Ruiz de Azua, C. G. Giribet, G. A. Aucar, and P. F. Provasi. *J. Chem. Phys.*, 121:6798, 2004.
- [21] M. C. Ruiz de Azua, J.I. Melo, and C. G. Giribet. *Mol. Phys.*, 101:3103, 2003.
- [22] M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- [23] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **32**, 756 (1985).
- [24] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- [25] A. Wolf, M. Reiher, and B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **117**, 9215 (2002).
- [26] J.I. Melo, M. C. Ruiz de Azua, J. E. Peralta, and G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, 123:204112, 2005.
- [27] J. D. Bjorken and S. D. Drell, *Relativistic Quantum Mechanics*, in *International Series in pure and Applied Physics* edited by L. E. Schiff (McGraw-Hill, New York, 1964).
- [28] K. G. Dyall, Lecture Notes : *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, in *II Instituto de Física Molecular del MERCOSUR*, Universidad Nacional del Nordeste, (Corrientes Argentina, February, 2000).

- [29] G. Breit. *Phys. Rev.*, 34:553, 1929.
- [30] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms*, edited by Plenum, New York, 1977.
- [31] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc and G. Grynberg, *Photons and Atoms*, (Wiley, New York, 1997).
- [32] F. Mand and G. Shaw, *Quantum Field Theory*, edited by Wiley (Great Britain, 1984).
- [33] J. Olsen and P. Jorgensen. *J. Chem. Phys.*, 82:3235, 1985.
- [34] Dalton, a molecular electronic structure program, release 1.2 (2001). written by T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfenning, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, and O. Vahtras.
- [35] P. Lazzeretti. *J. Chem. Phys.*, 71:2514, 1979.
- [36] Universidad Nacional del Nordeste, Corrientes, Argentina. *MAGIC is a C-language Molecular ab initio General-purpose Iterative Code (Universidad Nacional del Nordeste)*. S.S. Gómez and R.H. Romero.
- [37] S. S. Gómez, J. I. Melo, R. H. Romero, G. A. Aucar, and M. C. Ruiz de Azua. *J. Chem. Phys.*, 122:064103, 2005.
- [38] A. J. Sadlej. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 53:1995, 1988.
- [39] A. J. Sadlej. *Theor. Chim. Acta*, 81:339, 1992.
- [40] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.

- [41] P. F. Provasi, G. A. Aucar, and S. P. A. Sauer. *J. Chem. Phys.*, 112:6201, 2000.
- [42] *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, edited by L. E. Sutton, (The Chemical Society, London, 1958).
- [43] H.Ñakatsuji, H. Takashima, and M. Hada. *Chem. Phys. Lett.*, 233:95, 1995.
- [44] O.L. Malkina, B. Schimmelpfenning, M. Kaupp, B.A. Hess, P. Chandra, U. Wahlgren, and V.G Malkin. *Chem. Phys. Lett.*, 296:93, 1998.
- [45] V. Malkin, O.L. Malkina, and D.R. Salahub. *Chem. Phys. Lett.*, 254:170, 1996.
- [46] S.K. Wolff and T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 109:3, 1998.
- [47] H.Ñakatsuji, H. Takashima, H. Kaneko, and C.C. Ballard. *Chem. Phys. Lett.*, 255:195, 1996.
- [48] C.C. Ballard, M. Hada, H. Kaneko, and H.Ñakatsuji. *Chem. Phys. Lett.*, 254:170, 1996.
- [49] J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, Ågren H, and J. Jokisaari. *J. Chem. Phys.*, 109:1212, 1998.
- [50] J. Vaara, K. Ruud, and O. Vahtras. *J. Chem. Phys.*, 111:2900, 1999.
- [51] P. Manninen, P.Lantto, J. Vaara, and K. Ruud. *J. Chem. Phys.*, 119:2623, 2003.
- [52] T. Baba and H. Fukui. *Mol. Phys.*, 100:623, 2002.
- [53] G. Schreckenbach and T. Ziegler. *J. Phys. Chem.*, 99:606, 1995.
- [54] S.S. Gómez, R.H. Romero, and G.A. Aucar. *Chem. Phys. Lett.*, 367:265, 2003.
- [55] H. Fukui and T. Baba. *J. Chem. Phys.*, 117:7836, 2002.
- [56] R. Fukuda, M. Hada, and H.Ñakatsuji. *J. Chem. Phys.*, 118:1027, 2003.
- [57] L. Visscher. *Adv. Quant. Chem.*, 48:369, 2005.

- [58] J. Vaara and P. Pyykko. *J. Chem. Phys.*, 118:7, 2003.
- [59] T. Nakajima and K. Hirao. *J. Chem. Phys.*, 113:7786, 2000.
- [60] A. Wolf, M. Reiher, and B. E. Hess. *J. Chem. Phys.*, 117:9215, 2002.
- [61] M. Mayer, S. Krüger, and N. Rösch. *J. Chem. Phys.*, 115:4411, 2001.
- [62] Markus Reiher and Alexander Wolf. *J. Chem. Phys.*, 121:10945, 2004.
- [63] R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji. *J. Chem. Phys.*, 118:1015, 2003.
- [64] J. E. Peralta and G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, 120:5875, 2004.
- [65] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, San Diego, CA, 1989.
- [66] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. GAUSSIAN development version, revision b.2.2. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [67] T. Helgaker, K. Ruud M. Jaszuński, and A. Górska. *Theor. Chem. Acc.*, 99:175, 1998.

- [68] J. E. Peralta, G. E. Scuseria, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch. *Chem. Phys. Lett.*, 375:452, 2003.
- [69] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 98:1358, 1993.
- [70] A. K. Wilson, D. E. Woon, K.A. Peterson, and T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 110:7667, 1999.
- [71] G. L. Malli, A. B. F. Da Silva, and Y. Ishikawa. *Phys. Rev. A*, 47:143, 1993.
- [72] M. Filatov and D. Cremer. *J. Chem. Phys.*, 121:5518, 2004.
- [73] I. Malkin, O. L. Malkina, V. G. Malkin, and M. Kaupp. *Chem. Phys. Lett.*, 396:268, 2004.
- [74] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [75] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke. *J. Chem. Phys.*, 105:9982, 1997.
- [76] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria. *J. Chem. Phys.*, 110:5029, 1999.
- [77] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [78] W. T. Raynes, J. Geertsen, and J. Oddershede. *Chem. Phys. Lett.*, 197:576, 1992.
- [79] P. W. Fowler. *Mol. Phys.*, 43:591, 1981.
- [80] A. L. Wilkins, P. J. Watkinson, and K. M. MacKay. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, page 2365, 1987.
- [81] H. Dreeskamp. *Z. Naturf.*, 19:139, 1964.
- [82] P.G. Roura, M.C. Ruiz de Azua J.I. Melo, and, and C.G. Giribet. *J. Chem. Phys.*, 2006.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi familia por todo el apoyo que recibí, a Gaby y Cata por su valiosa espera.

A Martin, mi consejero y director que con quien he tenido una excelente relación académica y una mejor amistad personal.

A Gustavo Aucar por todo el tiempo de charlas y discusiones relacionados con mi trabajo, por todos sus comentarios y por todas las invitaciones que produjeron varias visitas a su grupo en Corrientes.

A la gente de este país, que día a día y con esfuerzo pagaron por todo esto, espero se me permita poder retribuirles en mayor medida.