

Tesis Doctoral

Propiedades respuesta de sistemas moleculares en presencia de campos magnéticos intensos

Pagola, Gabriel Ignacio

2011

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

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

Cita tipo APA:

Pagola, Gabriel Ignacio. (2011). Propiedades respuesta de sistemas moleculares en presencia de campos magnéticos intensos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Pagola, Gabriel Ignacio. "Propiedades respuesta de sistemas moleculares en presencia de campos magnéticos intensos". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2011.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Propiedades Respuesta de Sistemas Moleculares en
Presencia de Campos Magnéticos Intensos.**

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor
de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas
por *Gabriel Ignacio Pagola*.

Directoras de Tesis: Dra. María Cristina Caputo y
Dra. Marta Beatriz Ferraro

Lugar de Trabajo: Dpto. de Física, Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales.

Buenos Aires, Febrero de 2011.

Resumen

En este trabajo se hace un estudio del efecto de un campo magnético intenso en propiedades moleculares. Concretamente se analizan los tensores (de cuarto rango) hipersusceptibilidad magnética e hiperapantallamiento magnético nuclear y también se estudia la dependencia de la densidad electrónica con un campo magnético externo aplicado sobre la molécula.

Se hallan las expresiones formales de ambos tensores de acuerdo con la Teoría de Perturbaciones de Rayleigh – Schrödinger, así como las *reglas de suma* que surgen de imponer la condición de invariancia de medida sobre el tensor hipersusceptibilidad.

Se efectúan cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad y del hiperapantallamiento, así como de las reglas de suma mencionadas, empleando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock. Para lo cual, primero se elige un conjunto de moléculas pequeñas y se utiliza una serie de bases de calidad creciente. Los cálculos se efectúan empleando dos orígenes de coordenadas distintos, con el propósito de analizar el *grado de invariancia* de los mismos respecto de un cambio de medida como un criterio para evaluar la calidad de los resultados obtenidos.

Adicionalmente se presentan algunos compuestos nitrosos (RNO) e isodiacenos (R_1R_2NN) en los cuales el efecto del hiperapantallamiento magnético nuclear eventualmente puede llegar a ser medido en el corto plazo, y se analizan también cuáles otros fenómenos podrían “complicar” dicha medición. Para algunos de estos compuestos se efectúan además cálculos a nivel DFT, a fin de evaluar la relevancia de la correlación electrónica en esta propiedad.

Respecto del estudio de la dependencia de la densidad electrónica con el campo externo, se pone el foco en analizar la relación entre la *redistribución de la carga eléctrica* (que es producida por el campo magnético externo) y la *densidad de corriente* (inducida por ese mismo campo). Se estudian primero sistemas sencillos como los gases nobles en los cuales el campo magnético produce que la carga se redistribuya deformando la densidad de carga, la cual pasa de tener forma esférica a adquirir un aspecto similar al de un elipsoide

prolado. Además se analizan algunos ciclos aromáticos y antiaromáticos, observándose en los primeros una intensificación de la densidad de carga en los enlaces carbono - carbono. Ambos fenómenos de redistribución de carga pueden ser comprendidos apelando a argumentos sencillos basados en la expresión de la fuerza de Lorentz dada por la electrodinámica clásica.

Palabras clave: Hipersusceptibilidad magnética, Hiperapantallamiento magnético nuclear, Densidad de carga eléctrica perturbada a segundo orden en el campo magnético

Title: “Response Properties of Molecular Systems in the Presence of Strong Magnetic Fields”

Abstract:

In this work the effect of a strong magnetic field in molecular properties is studied. In particular, the hypersusceptibility magnetic and nuclear magnetic hypershielding fourth rank tensors are analyzed and also the dependence of the electron density on an external magnetic field applied on the molecule is studied.

Formal expressions of both tensors via the Rayleigh - Schrödinger perturbations theory as well as the sum rules arising from imposing the gauge-invariance condition on the hypersusceptibility tensor are found.

Numerical evaluations of the hypershielding and hypersusceptibility tensors as well as evaluations of the sum rules mentioned are carried out, using the Response Theory at the Hartree-Fock level. To do this, a set of small molecules is selected first and basis sets of increasing quality are used. Calculations are done using two different coordinate origins to analyze the degree of invariance with respect to a gauge change, as a criterion for evaluating the quality of the results obtained.

Additionally, some nitroso (**RNO**) and isodiazene (**R₁R₂NN**) compounds in which the effect of nuclear magnetic hypershielding may eventually be measured in a short time are presented and also other effects which might eventually "complicate" this measurement are analyzed. For these compounds, calculations at the DFT level are also carried out, to assess the importance of electron correlation on this property.

Regarding the study of the dependence of the electron density on the external magnetic field, emphasis is made on the connection between the electric charge redistribution (caused by the external magnetic field) and the current density (induced by this field). Simple systems are studied first, such as the noble gases in which the magnetic field produce the redistribution of the charge deforming the electric charge density, which changes a spherical shape into one similar to a prolate ellipsoid. Some aromatic and antiaromatic cycles are

also analyzed. In the former an intensification of the charge density on the carbon-carbon bond is observed. Both charge redistribution phenomena can be understood by appealing to simple considerations based on the expression of the Lorentz force given by classical electrodynamics.

Keywords: Magnetic hypersusceptibility, Nuclear magnetic hypershielding, Electric charge density perturbed to second order in the magnetic field

Dedicado a mis padres

Índice general

<i>Resumen</i>	1
<i>Abstract:</i>	3
<i>Índice de siglas</i>	9
1 <i>Introducción</i>	11
1.1 Propiedades magnéticas, generalidades.....	14
1.2 Magnetización promedio de una sustancia.....	17
1.3 Desarrollo perturbativo, generalidades	19
2 <i>Propiedades magnéticas estudiadas</i>	25
2.1 Tensores de segundo rango	28
2.2 Tensores de cuarto rango	29
2.3 Medios isótropos	30
2.4 Teoría Respuesta y Hartree-Fock Acoplado	34
2.4.1 Hartree-Fock Acoplado	34
3 <i>Consecuencias de la invariancia de medida de las propiedades magnéticas</i>	43
3.1 Reglas de suma derivadas de la invariancia de medida de la hipersusceptibilidad magnética.....	46
3.2 Invariancia de origen como criterio de evaluación de la calidad de los cálculos numéricos.....	48
4 <i>Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear</i>	51
4.1 Implementación computacional de las propiedades magnéticas.....	51
4.2 Hipersusceptibilidades magnéticas en moléculas pequeñas.....	52
4.3 Evaluación numérica de las reglas de suma de la hipersusceptibilidad magnética.....	56
4.4 Resultados numéricos de la hipersusceptibilidad magnética obtenidos por otros autores.....	61
4.5 Hiperapantallamientos magnéticos nucleares en moléculas pequeñas.....	66
4.6 Invariancia de medida del hiperapantallamiento magnético nuclear	70
5 <i>Efectos de un campo magnético intenso sobre la densidad electrónica</i>	75
5.1 Gases nobles.....	77
5.2 Otros sistemas donde se observa el efecto de “concentración” de la densidad de carga electrónica	81
5.3 Ciclos aromáticos y antiaromáticos.....	85
5.4 Densidad perturbada e hipersusceptibilidad magnética.....	91
6 <i>Compuestos que contienen el grupo NO y el grupo NN</i>	95
6.1 Apantallamiento magnético y Resonancia Magnética Nuclear.....	95
6.2 Orientación parcial de las moléculas inducida por un campo magnético.....	97

6.3	Otros fenómenos que afectan la dependencia del apantallamiento con el campo magnético B	99
6.4	Cálculos numéricos del hiperapantallamiento del nitrógeno en compuestos nitrosos (RNO) e isodiacenos (R₁R₂NN).....	100
6.4.1	¿Es posible medir el hiperapantallamiento Σ_{iso}^N para C ₆ H ₅ NO?	106
7	<i>Conclusiones</i>	109
	<i>Apéndice A: Factores de conversión de unidades.</i>	115
	<i>Apéndice B: Descripción de las bases atómicas utilizadas en los cálculos numéricos.</i>	117
	<i>Publicaciones a las que dio lugar esta tesis.</i>.....	119
	<i>Agradecimientos:</i>	121
	<i>Bibliografía</i>	123

Índice de siglas

a.u.(SI): Unidades Atómicas derivadas del sistema de unidades SI (a.u.: *atomic unit*)

a.u.(Gaussiano): Unidades Atómicas derivadas del sistema de unidades Gaussiano.

BLYP: *Becke–Lee–Yang–Parr*, (nombre de los autores del funcional DFT homónimo).

B3LYP: *hybrid exchange functional* BLYP.

CHF: Hartree-Fock Acoplado (*Coupled Hartree-Fock*)

CTOCD: *Continuous Transformation of the Origin of the Current Density*.

DFT: Teoría de la Funcional de la Densidad (*Functional Density Theory*)

GIAO: *Gauge Independent Atomic Orbital* (Algunos autores prefieren la denominación: *Gauge-Including Atomic Orbital*).

MCSCF: método multiconfiguracional de campo autoconsistente (*Multi-configurational self-consistent field*)

ppm: Partes Por Millón.

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

SYSMO: SYStem MOdena.

TPRS (Teoría de Perturbaciones de R-S): Teoría de Perturbaciones de Rayleigh – Schrödinger

1 Introducción

Durante los últimos años se ha desarrollado un creciente interés por la respuesta no lineal de una molécula en presencia de campos eléctricos y magnéticos intensos^{1,2,3,4,5}.

El desarrollo teórico de los efectos de campos magnéticos intensos en propiedades respuesta provee de información útil para quienes desarrollan nuevas tecnologías en superconductividad que permitan lograr campos estáticos y homogéneos más intensos. Estos campos son cada vez más accesibles, a punto tal que recientemente se han reportado técnicas⁶ para lograr que electroimanes híbridos provean campos estáticos y homogéneos superiores a 30T. Además, en el *National High Magnetic Field Laboratory* (NHMFL) de Tallahassee se están desarrollando tecnologías^{7,8} que permiten campos magnéticos continuos y pulsados en el rango entre 20T y 100T. Otros desarrollos que se están efectuando en el *NHMFL* de Grenoble⁹ y en *Los Alamos National Laboratory*¹⁰ harán accesibles experimentalmente campos magnéticos del orden de 500T en un futuro cercano.

A continuación, se hace una reseña bibliográfica respecto del estudio de las correcciones no lineales a las propiedades moleculares en presencia de un campo magnético intenso.

En 1970, Ramsey predijo y analizó la posibilidad de que, en los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), la frecuencia dependiera de la intensidad del campo magnético externo¹¹. Posteriormente, Bendall y Doddrell midieron, en dos compuestos, la dependencia del apantallamiento magnético en el ⁵⁹Co con el campo magnético externo¹². Al respecto, algunos autores han publicado cálculos tanto semi-empíricos^{13,14} como *ab initio*¹⁵.

Más recientemente, Vaara y colaboradores han estudiado y calculado la dependencia del apantallamiento magnético nuclear con las potencias pares de campo magnético para sistemas atómicos de capa cerrada¹⁶. Dichos autores, también han analizado el apantallamiento magnético en el ⁵⁹Co en algunos compuestos¹⁷.

Por otra parte, también para la susceptibilidad magnética se ha predicho teóricamente una dependencia cuadrática en el campo magnético externo^{18,19}. De igual modo, se han estudiado los efectos a segundo orden en el campo magnético externo de las constantes de acoplamiento espín-espín²⁰.

En esta tesis se hace un estudio del efecto de un campo magnético intenso en propiedades moleculares. En concreto, se estudian, por primera vez en forma sistemática, la hipersusceptibilidad magnética^{21,22,23,24,25} y el hiperapantallamiento magnético nuclear^{26,27,28} en distintas moléculas.

Con posterioridad a nuestros primeros trabajos sobre el tensor hipersusceptibilidad, Tellgren y colaboradores^{29,30} han efectuado estimaciones numéricas de dicho tensor pero apelando a métodos de cálculo distintos a los usados en esta tesis. (En la sección 4.4 se hace una comparación detallada entre resultados hallados en esta tesis y los obtenidos por Tellgren y colaboradores.)

Otro aporte de esta tesis consiste en el estudio de la dependencia de la densidad electrónica^{24,25} con un campo magnético externo aplicado sobre la molécula.

Al respecto, distintos trabajos^{31,32,33} (previos a esta tesis) han analizado la deformación de la densidad de carga en átomos ante la presencia del campo magnético; por ejemplo, en la ref[33], Jones y colaboradores han estudiado la deformación de los orbitales de distintos átomos. También, distintos autores^{33,34,35} han estudiado cómo se modifica la densidad de carga (o bien los orbitales moleculares) ante campos magnéticos incidiendo en distintas direcciones en moléculas pequeñas, como por ejemplo H_2 , H_2^+ y LiH.

Para un panorama general del tema de *átomos y moléculas en campos magnéticos intensos* pueden verse las ref[32,36,37].

Este trabajo de tesis se estructura de la siguiente manera:

En las siguientes secciones de este capítulo y en el capítulo 2 se exponen las herramientas teóricas necesarias para el desarrollo y la comprensión de este trabajo de tesis. Se puede destacar que, por un lado, en la sección 1.1 se presentan las definiciones generales de las distintas propiedades moleculares

Introducción

estudiadas. Por otro lado, a partir de la aplicación de la Teoría de Perturbaciones de Rayleigh – Schrödinger (sección 1.3) y empleando los hamiltonianos perturbativos (dados al comienzo del capítulo 2), en la sección 2.2 se obtienen las expresiones formales de los tensores hipersusceptibilidad magnética e hiperapantallamiento magnético nuclear.

En el capítulo 3 se estudian las consecuencias que surgen de la condición de *invariancia de medida* que deben cumplir las propiedades estudiadas. En primer lugar, en este capítulo se muestra que, para propiedades magnéticas, un cambio en el origen de coordenadas es equivalente a un cambio de medida en el potencial vector (con lo cual, dichas propiedades deben ser invariantes también ante un cambio de origen de coordenadas). En la sección 3.1 se obtienen las *reglas de suma* asociadas al tensor hipersusceptibilidad, que son ciertas restricciones matemáticas que surgen de imponer la invariancia de origen de coordenadas sobre dicho tensor. En la sección 3.2 se discute la implicancia que tiene el hecho de que, tanto la invariancia de origen, como las *reglas de suma* derivadas de ésta, se cumplan solamente de manera aproximada para cálculos numéricos efectuados con bases finitas. En particular, se analiza cómo esta característica permite disponer de un criterio cuantitativo para evaluar la calidad de los cálculos numéricos efectuados.

En el capítulo 4 se presentan los cálculos numéricos tanto del tensor hipersusceptibilidad (sección 4.2) como del tensor hiperapantallamiento (sección 4.5), en ambos casos se estudia un conjunto de moléculas pequeñas y se efectúan los cálculos para un conjunto de bases de calidad creciente tomando dos orígenes de medida distintos para poder analizar el *grado de invariancia* respecto a un cambio en el origen de medida de los resultados obtenidos. También se analizan los órdenes de magnitud de los resultados y la dificultad de una posible medición experimental de los mismos.

En la sección 4.1 se indican en detalle cuales han sido las implementaciones y desarrollos computacionales efectuados en el contexto de este trabajo de tesis. En la sección 4.3 se efectúa una evaluación numérica de las reglas de suma de la hipersusceptibilidad halladas en la sección 3.1. Y, en la sección 4.6, se analiza de qué manera se modifica el peso relativo de los distintos términos que participan en la definición del hiperapantallamiento ante un cambio de origen de coordenadas.

En el capítulo 5 se estudia la dependencia de la densidad electrónica con el campo magnético externo. En particular se analiza la relación entre la redistribución de carga producida por el campo magnético externo (estudiada a través de la *densidad perturbada a segundo orden*) y la densidad de corriente (estudiada previamente por otros autores^{38,39}). En primer lugar, en la sección 5.1, se estudian los gases nobles en los cuales el campo magnético induce corrientes puramente diamagnéticas, que producen que la carga se redistribuya concentrándose en el entorno del átomo. En la sección 5.2 se analizan otros sistemas moleculares en los que se produce un efecto similar de *concentración de carga*. En la sección 5.3 se estudian sistemas moleculares más complejos, estos son: algunos ciclos aromáticos y antiaromáticos. Finalmente, en la sección 5.4 se presenta una interpretación sencilla de los signos de algunas componentes del tensor hipersusceptibilidad para sistemas como los gases nobles.

En el capítulo 6 se presenta un conjunto de compuestos nitrosos e isodiácenos (es decir, que contienen los grupos $-\text{NO}$ y $-\text{NN}$) en donde el efecto del hiperapantallamiento magnético en el nitrógeno eventualmente puede llegar a ser medido en el corto plazo²⁷ dado que presentan valores de esta propiedad que son mucho mayores al del resto de las moléculas estudiadas (sección 6.4). Para estos sistemas moleculares, también se analiza la “importancia” de la correlación electrónica a través de comparaciones de cálculos efectuados utilizando Teoría Respuesta tanto a nivel Hartree-Fock como a nivel DFT. Además, en las secciones 6.2 y 6.3, se estudian los principales fenómenos que pueden llegar a complicar o “enmascarar” la medición del hiperapantallamiento, principalmente el efecto de *orientación parcial molecular debida a la anisotropía del tensor susceptibilidad*.

1.1 Propiedades magnéticas, generalidades.

La estructura electrónica de una molécula está gobernada, a orden más bajo, por la interacción coulombiana entre electrones y núcleos. Esta estructura se ve modificada por la presencia de interacciones adicionales, originadas debido

Introducción

a la presencia de campos producidos por los momentos multipolares de los propios núcleos o a la aplicación de campos electromagnéticos externos.

En presencia de campos eléctricos y magnéticos externos estáticos y homogéneos \mathbf{E} y \mathbf{B} , y teniendo en cuenta los momentos dipolares magnéticos $\boldsymbol{\mu}_I$ de cada núcleo I , se puede representar la energía de la molécula (evaluada en el estado fundamental singlete) mediante una serie de potencias^{40,21}:

$$\begin{aligned}
 W_a = & W_a^{(0)} - \mu_\alpha E_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta + \dots - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta + \dots \\
 & - (\delta_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\beta}^I) \mu_{I\alpha} B_\beta + \dots - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta\gamma} B_\alpha B_\beta E_\gamma + \dots \sigma_{\alpha\beta\gamma}^I \mu_{I\alpha} B_\beta E_\gamma + \dots \\
 & - \frac{1}{4} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} B_\alpha B_\beta E_\gamma E_\delta + \dots + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I \mu_{I\alpha} B_\beta E_\gamma E_\delta + \dots \\
 & - \frac{1}{24} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} B_\alpha B_\beta B_\gamma B_\delta + \dots + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^I \mu_{I\alpha} B_\beta B_\gamma B_\delta + \dots
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

donde $W_a^{(0)}$ es la energía molecular en ausencia de campos y donde $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker. En esta expresión se utiliza la convención de suma implícita sobre índices repetidos^a (convención de Einstein).

En la Ec. (1.1) aparece un conjunto de propiedades moleculares que ponen de manifiesto la respuesta que tiene la molécula ante la presencia de campos eléctricos y/o magnéticos externos. A estas propiedades se las suele denominar *propiedades respuesta*. Por mencionar sólo algunas: la polarizabilidad $\alpha_{\alpha\beta}$, la susceptibilidad magnética $\chi_{\alpha\beta}$, el apantallamiento magnético $\sigma_{\alpha\beta}$, el momento dipolar eléctrico^b $\boldsymbol{\mu}$, etc.

Claramente dichas propiedades pueden definirse a partir de derivadas de la energía molecular W_a . Por ejemplo la susceptibilidad magnética se define:

$$\chi_{\alpha\beta} = - \frac{\partial^2 W_a}{\partial B_\alpha \partial B_\beta} \tag{1.2}$$

como puede verse se trata de un tensor de segundo orden simétrico.

Análogamente el apantallamiento magnético en el núcleo I se define:

^a En todas las ecuaciones de esta tesis donde aparezcan índices repetidos dados por letras griegas se estará utilizando la convención de suma implícita sobre las 3 coordenadas cartesianas x , y , z . En las pocas ecuaciones donde aparezcan índices de coordenadas repetidos y no haya que sumar sobre las componentes se utilizarán letras latinas minúsculas y se hará la aclaración pertinente. En el caso particular del índice I hay una suma implícita que corre sobre los núcleos de la molécula.

^b No confundir esta propiedad con el momento magnético $\boldsymbol{\mu}_I$ del núcleo I .

$$\sigma_{\alpha\beta}^I = \frac{\partial^2 W_a}{\partial \mu_{I\alpha} \partial B_\beta} + \delta_{\alpha\beta} \quad (1.3)$$

Cabe destacar que el apantallamiento magnético es un tensor de segundo orden asimétrico^c.

En forma similar la hipersusceptibilidad magnética se define:

$$X_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{\partial^4 W_a}{\partial B_\alpha \partial B_\beta \partial B_\gamma \partial B_\delta} \quad (1.4)$$

siendo un tensor de cuarto orden totalmente simétrico. Por último el hiperapantallamiento magnético en el núcleo I está dado por:

$$\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I = \frac{\partial^4 W_a}{\partial \mu_{I\alpha} \partial B_\beta \partial B_\gamma \partial B_\delta} \quad (1.5)$$

siendo un tensor de cuarto orden simétrico en sus últimos 3 subíndices y asimétrico respecto del primer subíndice. Estrictamente, las expresiones (1.2) a (1.5) deben ser evaluadas en el límite de $\mathbf{B} \rightarrow 0$ y $\mu_I \rightarrow 0^d$ para que, al aplicar estas definiciones, se reobtengan los coeficientes del desarrollo en serie dado por la ecuación (1.1).

Las otras propiedades respuesta que aparecen en la ecuación (1.1) que dependen de las distintas combinaciones de los campos \mathbf{E} y \mathbf{B} y del momento magnético nuclear, se pueden definir de forma análoga a las dadas en las Ec. (1.2) a (1.5).

A partir de la definición dada por la expresión (1.2) puede obtenerse la dependencia de la susceptibilidad respecto del campo magnético \mathbf{B} :

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{B}) = \chi_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} X_{\alpha\beta\gamma\delta} B_\gamma B_\delta + \dots \quad (1.6)$$

donde los tensores que aparecen del lado derecho de la ecuación corresponden a la susceptibilidad magnética y la hipersusceptibilidad magnética en ausencia de campo. Análogamente la dependencia del apantallamiento magnético nuclear respecto del campo \mathbf{B} se escribe en la forma:

^c No simétrico.

^d Se trata de un límite puramente formal.

$$\sigma_{\alpha\beta}^I(\mathbf{B}) = \sigma_{\alpha\beta}^I + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^I \mathbf{B}_\gamma \mathbf{B}_\delta + \dots \quad (1.7)$$

De las ecuaciones (1.6) y (1.7) se infiere que el tensor hipersusceptibilidad y el tensor hiperapantallamiento proveen la primera corrección no nula, respecto del campo \mathbf{B} , de los tensores susceptibilidad ordinaria y apantallamiento ordinario. Cabe destacar, que en ninguna de estas dos expresiones aparece el término lineal en el campo \mathbf{B} debido a la simetría de inversión temporal que cumplen los hamiltonianos de interacción involucrados.

Desarrollos similares a las ecuaciones (1.6) y (1.7) se obtienen cuando se considera la dependencia de la susceptibilidad o del apantallamiento respecto de un campo eléctrico externo:

$$\chi_{\alpha\beta}(E) = \chi_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta\gamma} E_\gamma + \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} E_\gamma E_\delta + \dots \quad (1.8)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^I(E) = \sigma_{\alpha\beta}^I + \sigma_{\alpha\beta\gamma}^I E_\gamma + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I E_\gamma E_\delta + \dots \quad (1.9)$$

Las propiedades $\chi_{\alpha\beta\gamma}$, $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^I$ y $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$ (que se denominan, respectivamente, hipersusceptibilidades e hiperapantallamientos eléctricos o bien polarizabilidades en la susceptibilidad y en el apantallamiento) han sido extensamente estudiadas en la bibliografía^{41,42,43,44,45}. Sin embargo no sucede lo mismo con las correcciones magnéticas, la hipersusceptibilidad magnética $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ y el hiperapantallamiento magnético $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$ que en esta tesis se estudiarán en forma sistemática.

Si se conservan únicamente los términos magnéticos de la expresión (1.1) se tiene:

$$W_a = W_a^{(0)} - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} \mathbf{B}_\alpha \mathbf{B}_\beta - \frac{1}{24} X_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathbf{B}_\alpha \mathbf{B}_\beta \mathbf{B}_\gamma \mathbf{B}_\delta + \dots + \sum_I^{(nuc)} \left[-(\delta_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\beta}^I) \mu_{I\alpha} \mathbf{B}_\beta + \frac{1}{6} \Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I \mu_{I\alpha} \mathbf{B}_\beta \mathbf{B}_\gamma \mathbf{B}_\delta + \dots \right] \quad (1.10)$$

donde se ha explicitado la suma sobre los núcleos.

1.2 Magnetización promedio de una sustancia

Dada la Ec. (1.10), el momento dipolar magnético de una molécula está dado por la expresión:

$$M_{\alpha}(\mathbf{B}) = -\frac{\partial W_a}{\partial B_{\alpha}} = \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} + \frac{1}{6} X_{\alpha\beta\gamma\delta} B_{\beta} B_{\gamma} B_{\delta} + \dots \quad (1.11)$$

$$\sum_I^{(nuc)} \left[\mu_{I\alpha} - \sigma_{\eta\alpha}^I \mu_{I\eta} - \frac{1}{2} \sum_{\eta\alpha\gamma\delta}^I \mu_{I\eta} B_{\gamma} B_{\delta} + \dots \right]$$

Analizamos los términos de la Ec (1.11) y su aporte al momento magnético macroscópico de una sustancia. En general, el término $\chi_{\alpha\beta} B_{\alpha}$ produce un momento inducido contrario a la dirección del campo externo (efecto diamagnético). Como se analizará en la sección 2.1 este término se puede separar en dos contribuciones, una diamagnética y otra paramagnética, teniendo generalmente mayor valor en módulo la contribución diamagnética.

Como se verá en el capítulo 4, para campos accesibles en laboratorio (del orden de 10T), la hipersusceptibilidad magnética introduce una pequeña corrección al término de la susceptibilidad (al menos para las moléculas estudiadas).

En esta tesis se estudian moléculas cuyo estado fundamental (electrónico) es singlete, razón por la cual no aparece en la Ec (1.11) ningún término relacionado con el espín electrónico. Cabe mencionar que en moléculas cuyo estado fundamental no es singlete, como por ejemplo el O_2 , el término que involucra al espín electrónico es el más importante para explicar el comportamiento magnético macroscópico (a temperatura ambiente) de esas sustancias, las cuales suelen ser paramagnéticas a dicha temperatura.

Por otra parte, a temperatura ambiente, los términos de la Ec (1.11) que involucran al espín nuclear no contribuyen al momento magnético macroscópico (o magnetización) de la sustancia. La razón de ello se puede entender fácilmente apelando a un modelo sencillo: suponiendo que los espines nucleares casi no interactúan entre sí y aplicando la distribución de Maxwell-Boltzmann, la magnetización promedio (por molécula) que producen los momentos magnéticos μ_I de los núcleos del tipo I está dada por⁴⁶:

$$|M^I| \approx |\mu_I|^2 B / k_B T \quad (1.12)$$

(donde se ha utilizado la aproximación $|\mu_I| B / k_B T \ll 1$). Recordando que μ_I tiene el mismo orden de magnitud que el magnetón de Bohr nuclear, es decir: $\approx 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ y suponiendo que $B \approx 1\text{T}$ y $T \approx 300\text{K}$, se obtiene que

$M^I / B \approx 10^{-34} \text{ JT}^{-2}$. Dado que este valor es 10^6 veces más pequeño que los valores típicos de la susceptibilidad, se desprende que los términos en los que interviene μ_I no contribuyen a la magnetización media.

Por lo expuesto, la magnetización media (por molécula) de una sustancia (en fase ordenada) puede escribirse:

$$\langle M_\alpha(\mathbf{B}) \rangle = \chi_{\alpha\beta} B_\beta + \frac{1}{6} X_{\alpha\beta\gamma\delta} B_\beta B_\gamma B_\delta + \dots \quad (1.13)$$

expresión válida para sustancias cuyas moléculas tengan un estado fundamental electrónico con capa cerrada, las cuales son generalmente diamagnéticas^e.

1.3 Desarrollo perturbativo, generalidades

En ausencia de campos eléctricos y magnéticos, el hamiltoniano para un sistema molecular no relativista es⁴⁷:

$$\hat{H}_0 = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I<J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.14)$$

donde \mathbf{r}_i son las coordenadas de los electrones, n es el número de electrones, M es el número de átomos en la molécula, Z_j es el número de protones de cada núcleo j y \mathbf{R}_j es la respectiva coordenada nuclear. Aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer las coordenadas de los núcleos se tratan clásicamente, es decir que se las considera como parámetros fijos que están dados por la geometría molecular.

Para escribir la ecuación anterior se han utilizado las unidades atómicas (a.u.), sistema de unidades que será empleado a lo largo de toda la tesis. Dado que trabajaremos con campos magnéticos es necesario aclarar que se usarán las unidades atómicas que se derivan del Sistema Internacional (SI) que denominaremos a.u.(SI), en el cual se toma: $\hbar = 1$, $e = 1$, $a_0 = 1$, $m_e = 1$ y además $4\pi \cdot \epsilon_0 = 1$, donde e y m_e son la carga (en módulo) y la masa del electrón, a_0 es el radio de Bohr, c es la velocidad de la luz y ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío. Sin embargo en algunas ecuaciones se conservarán

^e Esto se verifica al menos para los sistemas moleculares constituidos por átomos livianos.

explícitamente algunas o todas las constantes para una mejor comprensión y/o visualización de la expresión considerada.

Las interacciones del sistema molecular con los campos electromagnéticos externos pueden ser contempladas aplicando la Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger. Además, teniendo en cuenta que en esta tesis se trabaja únicamente con campos magnéticos externos estáticos y homogéneos, basta con considerar la Teoría de Perturbaciones Independiente del Tiempo.

Cabe recordar que en esta aproximación se supone que el problema de autovalores para el hamiltoniano no perturbado dado por:

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.15)$$

ha sido resuelto y se han determinado en forma exacta todas las autofunciones $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ y sus correspondientes autoenergías $E_i^{(0)}$ (a orden cero). Para simplificar la notación se denominará $|a\rangle \equiv |\Psi_a^{(0)}\rangle$ al estado fundamental (singlete) y $|i\rangle \equiv |\Psi_i^{(0)}\rangle$ al i-ésimo autoestado excitado.

Si al hamiltoniano no perturbado \hat{H}_0 se le suman los hamiltonianos perturbados a primer y segundo orden, $H^{(1)}$ y $H^{(2)}$, se puede ver que la corrección a primer orden en la energía está dada por la expresión:

$$W_a^{(1)} = \langle a | \hat{H}^{(1)} | a \rangle \quad (1.16)$$

La corrección a segundo orden en la energía es:

$$W_a^{(2)} = \langle a | \hat{H}^{(2)} | a \rangle - \frac{1}{\hbar} \sum_{i \neq a} \omega_{ia}^{-1} \langle a | \hat{H}^{(1)} | i \rangle \langle i | \hat{H}^{(1)} | a \rangle \quad (1.17)$$

donde se ha definido la *frecuencia de transición* $\omega_{ia} = \hbar^{-1}(E_i^{(0)} - E_a^{(0)})$. La corrección a tercer orden es:

$$W_a^{(3)} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{i \neq a} \sum_{j \neq a} \omega_{ia}^{-1} \omega_{ja}^{-1} \langle a | \hat{H}^{(1)} | i \rangle \langle i | \overline{\hat{H}^{(1)}} | j \rangle \langle j | \hat{H}^{(1)} | a \rangle - \frac{2}{\hbar} \sum_{i \neq a} \omega_{ia}^{-1} \text{Re} \left(\langle a | \hat{H}^{(1)} | i \rangle \langle i | \hat{H}^{(2)} | a \rangle \right) \quad (1.18)$$

El tercer orden es nulo para moléculas con capa cerrada si los hamiltonianos perturbativos incluyen solamente perturbaciones magnéticas. La contribución de cuarto orden está dada por:

$$W_a^{(4)} = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{i \neq a} \sum_{j \neq a} \sum_{k \neq a} \omega_{ia}^{-1} \omega_{ja}^{-1} \omega_{ka}^{-1} \langle a | \hat{H}^{(1)} | i \rangle \langle i | \overline{\hat{H}^{(1)}} | j \rangle \langle j | \overline{\hat{H}^{(1)}} | k \rangle \langle k | \hat{H}^{(1)} | a \rangle - \frac{1}{\hbar^3} \sum_{i \neq a} \sum_{j \neq a} \omega_{ia}^{-2} \omega_{ja}^{-1} \langle a | \hat{H}^{(1)} | i \rangle \langle i | \hat{H}^{(1)} | a \rangle \langle a | \hat{H}^{(1)} | j \rangle \langle j | \hat{H}^{(1)} | a \rangle + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{i \neq a} \sum_{j \neq a} \omega_{ia}^{-1} \omega_{ja}^{-1} \langle a | \hat{H}^{(1)} | i \rangle \langle i | \overline{\hat{H}^{(2)}} | j \rangle \langle j | \hat{H}^{(1)} | a \rangle + \frac{2}{\hbar^2} \sum_{i \neq a} \sum_{j \neq a} \omega_{ia}^{-1} \omega_{ja}^{-1} \text{Re} \left(\langle a | \hat{H}^{(2)} | i \rangle \langle i | \overline{\hat{H}^{(1)}} | j \rangle \langle j | \hat{H}^{(1)} | a \rangle \right) - \frac{1}{\hbar} \sum_{i \neq a} \omega_{ia}^{-1} \left(\langle a | \hat{H}^{(2)} | i \rangle \langle i | \hat{H}^{(2)} | a \rangle \right) \quad (1.19)$$

La barra sobre los operadores significa:

$$\overline{\hat{A}} = \hat{A} - \langle a | \hat{A} | a \rangle \quad (1.20)$$

Definiremos a continuación las *funciones respuesta* para operadores arbitrarios \hat{A}, \hat{B}, \dots . Dichas definiciones se pueden obtener tomando como base las expresiones de las correcciones perturbativas a la energía dadas en las Ec. (1.17) a (1.19) reuniendo los términos que tienen el mismo orden en el exponente de la frecuencia de transición ω_{ia} . Así, agrupando los términos lineales en ω_{ia} se obtiene la *función respuesta lineal*:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\}_{-1} = \frac{2}{\hbar} \sum_{i \neq a} \omega_{ia}^{-1} \text{Re} \left(\langle a | \hat{A} | i \rangle \langle i | \hat{B} | a \rangle \right) \quad (1.21)$$

A segundo orden en ω_{ia} (*función respuesta cuadrática*):

$$\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\}_{-2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} P_{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}}^{\alpha} \left(\sum_{i \neq a} \sum_{j \neq a} \omega_{ia}^{-1} \omega_{ja}^{-1} \langle a | \hat{A} | i \rangle \langle i | \hat{B} | j \rangle \langle j | \hat{C} | a \rangle \right) \quad (1.22)$$

A tercer orden en ω_{ia} (función respuesta cúbica):

$$\begin{aligned} \{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \hat{D}\}_{-3} = & \frac{1}{\hbar^3} \sum_{\alpha} P_{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \hat{D}}^{\alpha} \\ & \cdot \left(\sum_{i \neq a} \sum_{j \neq a} \sum_{k \neq a} \omega_{ia}^{-1} \omega_{ja}^{-1} \omega_{ka}^{-1} \langle a | \hat{A} | i \rangle \langle i | \hat{B} | j \rangle \langle j | \hat{C} | k \rangle \langle k | \hat{D} | a \rangle \right. \\ & \left. - \sum_{i \neq a} \sum_{j \neq a} \omega_{ia}^{-2} \omega_{ja}^{-1} \langle a | \hat{A} | i \rangle \langle i | \hat{B} | a \rangle \langle a | \hat{C} | j \rangle \langle j | \hat{D} | a \rangle \right) \end{aligned} \quad (1.23)$$

Donde $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \hat{D}$ son operadores hermíticos y donde, por ejemplo, $\sum_{\alpha} P_{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}}^{\alpha}$

indica la suma de todas las permutaciones posibles de los operadores $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$.

Los subíndices -1, -2 y -3 en cada una de las definiciones previas indican el exponente en ω_{ia} .

Empleando la notación definida más arriba, el término perturbativo de segundo orden en la energía es:

$$W_a^{(2)} = \langle \hat{H}^{(2)} \rangle - \frac{1}{2} \{\hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(1)}\}_{-1} \quad (1.24)$$

El término de tercer orden es:

$$W_a^{(3)} = \frac{1}{3!} \{\hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(1)}\}_{-2} - \{\hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(2)}\}_{-1} \quad (1.25)$$

Por último, el término perturbativo de cuarto orden en la energía está dado por:

$$\begin{aligned} W_a^{(4)} = & -\frac{1}{4!} \{\hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(1)}\}_{-3} + \\ & + \frac{1}{2} \{\hat{H}^{(2)}, \hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(1)}\}_{-2} - \frac{1}{2} \{\hat{H}^{(2)}, \hat{H}^{(2)}\}_{-1} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Como ya ha sido mencionado, las expresiones presentadas en esta sección suponen que los hamiltonianos perturbativos $H^{(1)}$ y $H^{(2)}$ no dependen explícitamente del tiempo.

Cabe destacar que en la bibliografía^{48,49,50} las *funciones respuesta* usualmente se definen en el marco más amplio de la Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger Dependiente del Tiempo en forma un poco más general a la dada en las Ec. (1.21) a (1.23), empleándose en ese contexto la notación: $\langle\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle\rangle_{\omega}$, $\langle\langle \hat{A}; \hat{B}, \hat{C} \rangle\rangle_{\omega, \omega'}$ y $\langle\langle \hat{A}; \hat{B}, \hat{C}, \hat{D} \rangle\rangle_{\omega, \omega', \omega''}$ para designar a las *funciones respuesta lineal, cuadrática y cúbica*, donde los subíndices están asociados a las frecuencias de oscilación (temporales) de los operadores perturbativos involucrados. En particular, estas *funciones respuesta* permiten, por ejemplo, analizar procesos donde campos electromagnéticos externos oscilantes (de frecuencia ω) interactúan perturbativamente con la molécula.

Por último, se puede probar que se cumplen las siguientes relaciones:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\}_{-1} = -\langle\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle\rangle_{\omega=0} \quad (1.27)$$

$$\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\}_{-2} = \langle\langle \hat{A}; \hat{B}, \hat{C} \rangle\rangle_{\omega, \omega'=0} \quad (1.28)$$

$$\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \hat{D}\}_{-3} = -\langle\langle \hat{A}; \hat{B}, \hat{C}, \hat{D} \rangle\rangle_{\omega, \omega', \omega''=0} \quad (1.29)$$

donde las definiciones de $\langle\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle\rangle_{\omega}$, $\langle\langle \hat{A}; \hat{B}, \hat{C} \rangle\rangle_{\omega, \omega'}$ y $\langle\langle \hat{A}; \hat{B}, \hat{C}, \hat{D} \rangle\rangle_{\omega, \omega', \omega''}$ ^f pueden verse en las ref[48,50].

^f Las expresiones explícitas no son reproducidas aquí por no ser relevantes debido a que en esta tesis no se trabaja con campos dependientes del tiempo.

2 Propiedades magnéticas estudiadas.

Para obtener las expresiones de las distintas propiedades magnéticas estudiadas en esta tesis, se aplica la Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (TPRS).

En presencia de un campo magnético externo \mathbf{B} estático y homogéneo, el hamiltoniano de una molécula está dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\boldsymbol{\pi}}_i^2}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I<J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I=1}^M \hat{\boldsymbol{\mu}}_I \cdot \mathbf{B} \quad (2.1)$$

donde:

$$\hat{\boldsymbol{\pi}}_i = \hat{\mathbf{p}}_i + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \hat{\mathbf{p}}_i + \mathbf{A}_i \quad (2.2)$$

(usando que la carga del electrón es -1 a.u.)

En principio debería incluirse también el término que acopla el espín electrónico con el campo magnético, pero puede verse que dicho término no interviene cuando se trabaja con sistemas moleculares de capa cerrada.

Un campo magnético uniforme tiene asociado el siguiente potencial vector en la medida de Coulomb:

$$\mathbf{A}^B(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) \quad (2.3)$$

mientras que el potencial vector asociado a cada espín nuclear es:

$$\mathbf{A}^{\mu_I}(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi \cdot m_e \varepsilon_0 c^2} \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_I \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} \quad (2.4)$$

y por ende el potencial vector total es:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}^B(\mathbf{r}) + \sum_{I=1}^M \mathbf{A}^{\mu_I}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

El hamiltoniano (2.1) puede reescribirse de manera que el campo magnético pueda interpretarse como un parámetro perturbativo:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \sum_{I=1}^M \boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} \quad (2.6)$$

donde \hat{H}_0 es el hamiltoniano de la molécula en ausencia de campo dado por la Ec. (1.14).

Los hamiltonianos perturbativos de primer y segundo orden en el campo magnético están dados por:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H}^B + \sum_{I=1}^M \hat{H}^{\mu_I} \quad (2.7)$$

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{H}^{BB} + \sum_{I=1}^M \hat{H}^{\mu_I B} \quad (2.8)$$

donde se han despreciado los términos del tipo $\hat{H}^{\mu_I \mu_J}$ porque no intervienen en las propiedades estudiadas en esta tesis.

Utilizando la medida de Coulomb^a los distintos términos se pueden escribir:

$$\hat{H}^B = \frac{e}{m_e} \sum_i^n \mathbf{A}_i^B \cdot \hat{\mathbf{p}}_i = -\hat{m}_\alpha B_\alpha \quad (2.9)$$

$$\hat{H}^{BB} = \frac{e^2}{2m_e} \sum_i^n \mathbf{A}_i^B \cdot \mathbf{A}_i^B = -\frac{1}{2} \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d B_\alpha B_\beta \quad (2.10)$$

$$\hat{H}^{\mu_I} = \frac{e}{m_e} \sum_i^n \mathbf{A}_i^{\mu_I} \cdot \hat{\mathbf{p}}_i = -\hat{B}_{I\alpha}^N \mu_{I\alpha} \quad (2.11)$$

$$\hat{H}^{\mu_I B} = \frac{e^2}{m_e} \sum_i^n \mathbf{A}_i^{\mu_I} \cdot \mathbf{A}_i^B = \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dI} \mu_{I\alpha} B_\beta \quad (2.12)$$

En las últimas expresiones aparecen los siguientes operadores:

- El *momento magnético electrónico* \hat{m}_α .
- El *operador campo magnético* generado por los electrones en la posición del núcleo I , $\hat{B}_{I\alpha}^n$

^a $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0 \rightarrow [\mathbf{A}, \hat{\mathbf{p}}] = 0$

Propiedades magnéticas estudiadas.

- El operador *susceptibilidad diamagnética* $\hat{\chi}_{\alpha\beta}^d$.
- El operador *apantallamiento diamagnético* $\hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl}$.

Los cuales se definen de la siguiente manera:

$$\hat{m}_{\alpha} = -\frac{e}{2m_e} \hat{L}_{\alpha} = -\frac{1}{2} \hat{L}_{\alpha} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \hat{l}_{i\alpha} \quad (2.13)$$

donde $\hat{L}_{\alpha} = \sum_i^n \hat{l}_{i\alpha}$, con \hat{L}_{α} el momento angular total y $\hat{l}_{i\alpha}$ el momento angular de cada electrón.

$$\hat{B}_{I\alpha}^n = -\frac{e}{m_e} \hat{M}_{I\alpha}^n = -\frac{e}{4\pi \cdot m_e \varepsilon_0 c^2} \sum_i^n \frac{\hat{l}_{i\alpha}(\mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|^3} \quad (2.14)$$

donde $\hat{l}_{i\alpha}(\mathbf{R}_I)$ es el momento angular de cada electrón referido a la posición del núcleo I , más concretamente $\hat{l}_{i\alpha}(\mathbf{R}_I) = (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) \times \hat{\mathbf{p}}_i$.

$$\hat{\chi}_{\alpha\beta}^d = -\frac{e^2}{4 \cdot m_e} \sum_i^n (\hat{r}_{i\gamma} \hat{r}_{i\gamma} \delta_{\alpha\beta} - \hat{r}_{i\alpha} \hat{r}_{i\beta}) \quad (2.15)$$

$$\hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl} = \frac{e}{2 \cdot m_e c^2} \sum_i^n (\hat{r}_{i\gamma} \hat{E}_{I\gamma}^i \delta_{\alpha\beta} - \hat{E}_{I\alpha}^i \hat{r}_{i\beta}) \quad (2.16)$$

donde el operador \hat{E}_I^i representa el campo eléctrico generado por el electrón i -ésimo en la posición del núcleo I :

$$\hat{E}_{I\alpha}^i = \frac{e}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \frac{(\hat{r}_{i\alpha} - R_{I\alpha})}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \mathbf{R}_I|^3} \quad (2.17)$$

En cuanto al término $-\sum_{I=1}^M \boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}$, como puede verse en la Ec. (2.6), éste ha sido excluido en forma explícita del hamiltoniano perturbativo $\hat{H}^{(1)}$ a pesar de depender linealmente del campo \mathbf{B} . La razón de excluirlo es que dicho término no depende de las coordenadas electrónicas (porque el campo \mathbf{B} es

espacialmente uniforme), por lo tanto interviene únicamente en la corrección a la energía de la molécula a través de la Ec. (1.16) y no participa en las correcciones a segundo, tercer y cuarto orden perturbativo en la energía dadas por las Ec. (1.17), (1.18) y (1.19). Por lo cual, no es conveniente incluirlo en el hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$. Como se verá en la sección 6.1, este término está íntimamente asociado con el efecto Zeeman nuclear.

2.1 Tensores de segundo rango

Usando la Teoría de Perturbaciones de R-S a segundo orden y los hamiltonianos perturbativos (2.7) y (2.8), la susceptibilidad se escribe:

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta}^d + \chi_{\alpha\beta}^p \quad (2.18)$$

Donde se ha separado la propiedad en una *contribución diamagnética* y una *contribución paramagnética*, dadas por las expresiones:

$$\chi_{\alpha\beta}^d = \langle a | \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d | a \rangle \quad (2.19)$$

y

$$\chi_{\alpha\beta}^p = \{ \hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta \}_{-1} \quad (2.20)$$

Los nombres “*contribución paramagnética*” y “*contribución diamagnética*” hacen referencia a que las componentes diagonales del tensor $\chi_{\alpha\beta}^d$ son negativas, induciendo un momento magnético asociado opuesto al campo \mathbf{B} . En contraposición, las componentes diagonales del tensor $\chi_{\alpha\beta}^p$ son positivas, induciendo un momento magnético en la dirección de \mathbf{B} .

Además, usando nuevamente la TPRS el apantallamiento magnético en el núcleo I se escribe:

$$\sigma_{\alpha\beta}^I = \sigma_{\alpha\beta}^{Id} + \sigma_{\alpha\beta}^{Ip} \quad (2.21)$$

Donde la *contribución diamagnética* es:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{Id} = \langle a | \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{Id} | a \rangle \quad (2.22)$$

y donde la *contribución paramagnética* es:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{lp} = -\left\{ \hat{\mathbf{B}}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\beta \right\}_{-1} \quad (2.23)$$

En este caso las componentes diagonales de la *contribución diamagnética* $\sigma_{\alpha\beta}^{ld}$ son positivas y las de la *contribución paramagnética* $\sigma_{\alpha\beta}^{lp}$ son negativas, lo cual contrasta con el caso anterior. Pero esto se debe únicamente al cambio de signo que se observa en la Ec. (1.11) entre el término que contiene al tensor $\chi_{\alpha\beta}$ y el que contiene al tensor $\sigma_{\alpha\beta}^I$, por ende la interpretación en función del momento magnético inducido coincide para ambas cantidades.

La separación en *contribución diamagnética* y *paramagnética* es en cierto modo arbitraria, esta arbitrariedad se pone de manifiesto en forma clara cuando se estudia el comportamiento de estas propiedades ante un cambio en el origen de coordenadas elegido para calcular la propiedad (ver capítulo 3). En este sentido, cabe destacar que las componentes diagonales de la *contribución paramagnética* $\sigma_{\alpha\beta}^{lp}$ pueden incluso tomar valores positivos si se elige un origen de coordenadas que no coincida con el núcleo en el que se calcula el apantallamiento.

2.2 Tensores de cuarto rango

Utilizando la Ec. (1.26) es sencillo hallar las expresiones para la hipersusceptibilidad y el hiperapantallamiento. Hay que introducir en dicha ecuación los hamiltonianos perturbativos dados por las expresiones (2.7) y (2.8) y recordar que:

$$\begin{aligned} W_a = W_a^{(0)} - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} \mathbf{B}_\alpha \mathbf{B}_\beta - \frac{1}{24} X_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathbf{B}_\alpha \mathbf{B}_\beta \mathbf{B}_\gamma \mathbf{B}_\delta + \dots \\ + \sigma_{\alpha\beta}^I \mu_{I\alpha} \mathbf{B}_\beta + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^I \mu_{I\alpha} \mathbf{B}_\beta \mathbf{B}_\gamma \mathbf{B}_\delta + \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

Si se conservan únicamente los términos a cuarto orden en \mathbf{B} se obtiene la expresión para la hipersusceptibilidad²¹:

$$\begin{aligned}
X_{\alpha\beta\gamma\delta} = & \left\{ \hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta \right\}_{-3} + \left\{ \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta \right\}_{-2} + \left\{ \hat{\chi}_{\alpha\gamma}^d, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\delta \right\}_{-2} \\
& + \left\{ \hat{\chi}_{\alpha\delta}^d, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\beta \right\}_{-2} + \left\{ \hat{\chi}_{\gamma\beta}^d, \hat{m}_\alpha, \hat{m}_\delta \right\}_{-2} + \left\{ \hat{\chi}_{\delta\beta}^d, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\alpha \right\}_{-2} + \left\{ \hat{\chi}_{\gamma\delta}^d, \hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta \right\}_{-2} \\
& + \left\{ \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d, \hat{\chi}_{\gamma\delta}^d \right\}_{-1} + \left\{ \hat{\chi}_{\alpha\gamma}^d, \hat{\chi}_{\beta\delta}^d \right\}_{-1} + \left\{ \hat{\chi}_{\alpha\delta}^d, \hat{\chi}_{\gamma\beta}^d \right\}_{-1}
\end{aligned} \quad (2.25)$$

Cabe destacar que la última expresión es simétrica ante el intercambio de cualquiera de sus índices tal como lo exige la definición (1.4).

En forma análoga puede hallarse la expresión para el tensor hiperapantallamiento magnético nuclear. Nuevamente hay que reemplazar las expresiones (2.7) y (2.8) en la ecuación (1.26), pero en este caso hay que conservar los términos cúbicos en el campo \mathbf{B} y lineales en el momento magnético nuclear μ_I . Se obtiene²⁶:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I = & - \left\{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta \right\}_{-3} + \left\{ \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dI}, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta \right\}_{-2} - \left\{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{\chi}_{\gamma\delta}^d \right\}_{-2} \\
& + \left\{ \hat{\sigma}_{\alpha\gamma}^{dI}, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\delta \right\}_{-2} - \left\{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\gamma, \hat{\chi}_{\beta\delta}^d \right\}_{-2} + \left\{ \hat{\sigma}_{\alpha\delta}^{dI}, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\beta \right\}_{-2} - \left\{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\delta, \hat{\chi}_{\gamma\beta}^d \right\}_{-2} \\
& + \left\{ \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dI}, \hat{\chi}_{\gamma\delta}^d \right\}_{-1} + \left\{ \hat{\sigma}_{\alpha\gamma}^{dI}, \hat{\chi}_{\beta\delta}^d \right\}_{-1} + \left\{ \hat{\sigma}_{\alpha\delta}^{dI}, \hat{\chi}_{\gamma\beta}^d \right\}_{-1}
\end{aligned} \quad (2.26)$$

Como puede observarse el tensor hiperapantallamiento es simétrico ante el intercambio de sus últimos 3 índices, tal como lo exige la definición (1.5).

2.3 Medios isótropos

En un medio isótropo, como por ejemplo un gas o una solución, las moléculas pueden rotar libremente adquiriendo, con igual probabilidad, cualquier orientación respecto de un sistema de coordenadas de laboratorio. Esto conduce a que, en los experimentos de RMN o en mediciones de la susceptibilidad magnética en medios isótropos, no puedan medirse las componentes individuales, $\chi_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha\beta}^I$, de los tensores de susceptibilidad y apantallamiento, pero sí se pueden medir los promedios isótropos de los mismos^b. Cabe recordar que para efectuar mediciones de estas propiedades se

^b Para poder medir las componentes individuales, o bien sus valores principales, es necesario hacerlo en un medio que esté en una fase ordenada.

Propiedades magnéticas estudiadas.

aplica un campo magnético \mathbf{B} externo sobre el sistema, dicho campo es uniforme y constante.

Póngase por caso el tensor de apantallamiento $\sigma_{\alpha\beta}^I$. La dependencia con el campo \mathbf{B} del tensor está dada por la expresión (1.7). Pero esta ecuación presenta la dificultad que, por un lado, las componentes de los tensores $\sigma_{\alpha\beta}^I$ y $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$ en ausencia de campo que figuran del lado derecho de la misma están dadas (calculadas), en un sistema de coordenadas propio de las moléculas (coordenadas moleculares), mientras que el campo externo \mathbf{B} está fijo al sistema de coordenadas de laboratorio. Para obtener las componentes del tensor en el sistema de laboratorio hay que proyectar las componentes del tensor, que está dado originalmente en las coordenadas moleculares, en el sistema de laboratorio y luego promediar sobre todas las orientaciones posibles de las moléculas, suponiendo que las mismas están orientadas con igual probabilidad en cualquier dirección^c.

Volviendo a la ecuación (1.7), sin pérdida de generalidad se puede suponer que el campo \mathbf{B} está orientado según la dirección z y escribir explícitamente la ecuación (1.7) para los tensores promediados en el sistema de laboratorio:

$$\langle \sigma^I(\mathbf{B}) \rangle_{mz}^{lab} = \langle \sigma^I \rangle_{mz}^{lab} + \frac{1}{2} \langle \Sigma^I \rangle_{mzzz}^{lab} B^2 + \dots \quad (2.27)$$

(el rótulo *lab* en el supraíndice indica que las componentes están dadas en el sistema de laboratorio). Si bien formalmente se ha dejado “libre” el primer subíndice de todos los tensores de la ecuación, las componentes xz e yz del tensor de segundo rango promediado y las componentes xzzz e yzzz del tensor de cuarto rango promediado dan cero y por ende el subíndice *m* debe tomarse igual a z para que la ecuación sea no trivial. Por otro lado, los otros subíndices de los tensores están automáticamente definidos por la dirección del campo \mathbf{B} que se ha tomado arbitrariamente en la dirección z. Reescribiendo entonces la ecuación anterior se tiene:

$$\sigma_{iso}^I(\mathbf{B}) = \langle \sigma^I(\mathbf{B}) \rangle_{zz}^{lab} = \langle \sigma^I \rangle_{zz}^{lab} + \frac{1}{2} \langle \Sigma^I \rangle_{zzzz}^{lab} B^2 + \dots = \sigma_{iso}^I + \frac{1}{2} \Sigma_{iso}^I B^2 \dots \quad (2.28)$$

^c Se ha despreciado en esta instancia el efecto de orientación parcial de las moléculas debida al campo magnético. Este efecto será estudiado en la sección 6.2.

Donde:

$$\sigma_{iso}^I = \langle \sigma^I \rangle_{zz}^{lab} = \frac{1}{3} \sigma_{\alpha\alpha}^I = \frac{1}{3} (\sigma_{xx}^I + \sigma_{yy}^I + \sigma_{zz}^I) \quad (2.29)$$

es el *apantallamiento isótopo* (también denominado en la bibliografía como *constante de apantallamiento*) y donde el *hiperapantallamiento isótopo* está dado por:

$$\Sigma_{iso}^I = \langle \Sigma^I \rangle_{zzzz}^{lab} = \frac{1}{15} (\Sigma_{\alpha\alpha\beta\beta}^I + \Sigma_{\alpha\beta\alpha\beta}^I + \Sigma_{\alpha\beta\beta\alpha}^I) \quad (2.30)$$

La ecuación (2.29) representa el único invariante que se puede construir a partir de un tensor de segundo rango. De manera similar la cantidad dada en (2.30) es un invariante para los tensores de cuarto rango, es decir que ambas expresiones son independientes del sistema de coordenadas (molecular) utilizado^d (Si bien las cantidades (2.29) y (2.30) están particularizadas a modo de ejemplo para los tensores apantallamiento e hiperapantallamiento, las expresiones son completamente generales y valen para cualquier tensor de segundo y de cuarto rango respectivamente).

En forma análoga, promediando la ecuación (1.6) se obtiene para la susceptibilidad:

^d Formalmente para un tensor A arbitrario de cuarto rango existen 4 invariantes, los cuales están vinculados con las componentes no nulas del tensor promediado $\langle A \rangle^{lab}$ en el sistema de laboratorio.

$$1. \quad \langle A \rangle_{iiii}^{lab} = \frac{1}{15} (A_{\alpha\alpha\beta\beta} + A_{\alpha\beta\alpha\beta} + A_{\alpha\beta\beta\alpha})$$

que corresponde al analizado en el texto en el que todos los índices del tensor promediado son iguales. Las otras componentes no nulas del tensor promediado son.

$$2. \quad \langle A \rangle_{ijij}^{lab} = \frac{1}{30} (4A_{\alpha\alpha\beta\beta} - A_{\alpha\beta\alpha\beta} - A_{\alpha\beta\beta\alpha})$$

$$3. \quad \langle A \rangle_{ijji}^{lab} = \frac{1}{30} (4A_{\alpha\beta\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha\beta\beta} - A_{\alpha\beta\beta\alpha})$$

$$4. \quad \langle A \rangle_{jiji}^{lab} = \frac{1}{30} (4A_{\alpha\beta\beta\alpha} - A_{\alpha\alpha\beta\beta} - A_{\alpha\beta\alpha\beta})$$

Para los dos tensores de cuarto rango analizados en esta tesis, sólo tiene sentido físico el primer invariante, debido a que el tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ tiene los 4 subíndices asociados al campo externo \mathbf{B} mientras que $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$ tiene 3 de sus subíndices asociados a dicho campo.

Propiedades magnéticas estudiadas.

$$\chi_{iso}(B) = \langle \chi(B) \rangle_{zz}^{lab} = \langle \chi \rangle_{zz}^{lab} + \frac{1}{2} \langle X \rangle_{zzzz}^{lab} B^2 + \dots = \chi_{iso} + \frac{1}{2} X_{iso} B^2 + \dots \quad (2.31)$$

Donde, al igual que en el caso del apantallamiento, la susceptibilidad magnética promedio o isotrópica está dada por:

$$\chi_{iso} = \langle \chi \rangle_{zz}^{lab} = \frac{1}{3} \chi_{\alpha\alpha} \quad (2.32)$$

y la hipersusceptibilidad promedio:

$$X_{iso} = \langle X \rangle_{zzzz}^{lab} = \frac{1}{15} (X_{\alpha\alpha\beta\beta} + X_{\alpha\beta\alpha\beta} + X_{\alpha\beta\beta\alpha}) \quad (2.33)$$

Otra cantidad que suele definirse para los tensores simétricos de segundo orden es la anisotropía del tensor que, para el caso del tensor susceptibilidad, está dada por la expresión:

$$\Delta\chi = \chi_{33} - \frac{1}{2}(\chi_{11} + \chi_{22}) \quad (2.34)$$

donde χ_{11} , χ_{22} y χ_{33} son los autovalores del tensor, que por convención se los suele numerar de manera que cumplan: $|\chi_{33}| \geq |\chi_{22}| \geq |\chi_{11}|$.

La definición de la anisotropía del tensor apantallamiento es similar a la expresión de la anisotropía para la susceptibilidad, es decir:

$$\Delta\sigma^I = \sigma_{33}^I - \frac{1}{2}(\sigma_{11}^I + \sigma_{22}^I) \quad (2.35)$$

pero, a diferencia del caso anterior, σ_{11}^I , σ_{22}^I y σ_{33}^I son los autovalores de la parte simétrica del tensor apantallamiento. Recuérdese que el tensor apantallamiento es asimétrico y por lo tanto en principio no estaría garantizado que sea diagonalizable. Es por esta razón que en este caso deben tomarse los autovalores del tensor simetrizado, de manera de garantizar que la diagonalización pueda efectuarse, y a su vez que los autovalores sean reales y sus autovectores (ejes principales) sean ortogonales entre sí.

Cabe destacar que, en general para una dada molécula, los ejes principales del tensor apantallamiento (simetrizado) estarán rotados respecto a los ejes principales del tensor susceptibilidad. Dicha rotación puede representarse en el caso más general a través de un conjunto de 3 ángulos de Euler.

2.4 Teoría Respuesta y Hartree-Fock Acoplado

En las secciones 2.1 y 2.2 se han obtenido las expresiones de las distintas propiedades magnéticas estudiadas en esta tesis, aplicando la Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (TPRS). Sin embargo hay que tener en cuenta que formalmente, en el desarrollo perturbativo dado por esta teoría, se supone conocida la solución exacta del hamiltoniano a orden cero, Ec. (1.14). En la práctica nunca se conoce el estado fundamental exacto a orden cero y siempre se trabaja con aproximaciones al estado fundamental, por ejemplo, Hartree-Fock y DFT por mencionar solamente las aproximaciones con las que se trabaja en esta tesis.

En la bibliografía han sido desarrollados distintos métodos para calcular las *funciones respuesta lineal, cuadrática y cúbica* (definidas en la sección 1.3) dependiendo de cuál sea la aproximación utilizada para representar el estado fundamental a orden cero. Así, por mencionar sólo algunos ejemplos, en la ref[48] puede verse el desarrollo teórico de la Teoría Respuesta a nivel MCSCF^e y en la ref[51] puede observarse el desarrollo de la Teoría Respuesta a nivel DFT.

En la siguiente sección se presenta uno de los posibles desarrollos matemáticos de la Teoría Respuesta al nivel Hartree-Fock, también denominada Hartree-Fock Acoplado (CHF, *Coupled Hartree-Fock*). Se presenta este desarrollo en particular porque es el que ha sido empleado en las implementaciones computacionales de la hipersusceptibilidad magnética, $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$, y la densidad perturbada a segundo orden, $\rho^{B\alpha B\beta}(\mathbf{r})$, desarrolladas en el contexto de este trabajo de tesis. (Véase sección 4.1)

2.4.1 Hartree-Fock Acoplado.

A continuación se presenta en forma resumida el método de Hartree-Fock Acoplado en la forma desarrollada por Mc Weeny^{52,50}. En esta sección se supone conocido el método de Hartree-Fock para capa cerrada y sólo se hace

^e A partir de la cual, la Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock puede obtenerse como un caso particular.

un resumen de las principales expresiones para establecer la notación a emplear.

Dado un cierto hamiltoniano (por ejemplo el de la Ec. (2.1)), mediante el método de Hartree-Fock se obtiene como aproximación al estado fundamental una función de onda unideterminantal de la forma:

$$|\Psi_{HF}\rangle = |\phi_1, \bar{\phi}_1, \phi_2, \bar{\phi}_2, \dots, \phi_{n/2}, \bar{\phi}_{n/2}\rangle \quad (2.36)$$

constituida por los $n/2$ orbitales moleculares ϕ_i (doblemente ocupados) de energía orbital más baja, todos ellos son soluciones autoconsistentes de la ecuación de Fock. Los orbitales moleculares ϕ_i se expresan en función de una dada base de m orbitales atómicos φ_j (predeterminados antes de iniciar el cálculo de Hartree-Fock)

$$\phi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \varphi_j \quad (2.37)$$

En general, la base de orbitales atómicos no es ortogonal, por lo cual se define la matriz \mathbf{S} de solapamiento (overlap) como:

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (2.38)$$

Por otra parte, se puede definir la matriz \mathbf{R} como^f:

$$R_{ij} = \sum_{a(ocu)} c_{ai}^* c_{aj} \quad (2.39)$$

donde, si se define el vector columna de m elementos:

$$\mathbf{c}_a = \begin{pmatrix} c_{a1} \\ \vdots \\ c_{am} \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

la matriz \mathbf{R} puede escribirse alternativamente como:

$$\mathbf{R} = \sum_{a(ocu)} \mathbf{c}_a \cdot \mathbf{c}_a^\dagger \quad (2.41)$$

Además, usando que los orbitales moleculares son ortonormales se puede obtener la relación de idempotencia:

^f A menos de un factor 2, esta matriz es conocida usualmente en la bibliografía como *matriz de cargas y órdenes de enlace*.

$$\mathbf{RSR} = \mathbf{R} \quad (2.42)$$

Por otro lado, cabe recordar que el operador de Fock es:

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{a(\text{ocup})} 2\hat{J}_a - \hat{K}_a \quad (2.43)$$

donde \hat{h} es el operador que involucra a la energía cinética del electrón y a la interacción del electrón con los núcleos y los campos externos. \hat{J}_a y \hat{K}_a son los operadores de Coulomb y de intercambio.

Definiendo la matriz de Fock \mathbf{f} a partir de los elementos de matriz del operador de Fock en la base atómica ($f_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{f} | \varphi_j \rangle$) y en forma análoga la matriz \mathbf{h} como

$h_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_j \rangle$, se obtiene:

$$\mathbf{f} = \mathbf{h} + \mathbf{G}(\mathbf{R}) \quad (2.44)$$

con

$$G_{ij}(\mathbf{R}) = R_{mn} (2\langle im | jn \rangle - \langle im | nj \rangle) \quad (2.45)$$

donde las $\langle ij | kl \rangle$ son las integrales bielectrónicas.

Ahora bien, en este método, se propone un desarrollo perturbativo para el operador \hat{h} de manera de considerar a los términos que dependen de los campos externos como “correcciones perturbativas” al término en ausencia de campos $\hat{h}^{(0)}$ de manera que:

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}^{(0)} + \mathbf{h}^{(1)} + \mathbf{h}^{(2)} \quad (2.46)$$

Si bien podría proponerse una serie infinita (como se hace en la ref[52]), para calcular propiedades magnéticas basta con perturbaciones hasta segundo orden en el operador \hat{h} .

De manera similar, se propone que las matrices \mathbf{R} y \mathbf{f} también se desarrollan perturbativamente de la forma:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}^{(0)} + \mathbf{R}^{(1)} + \mathbf{R}^{(2)} + \dots \quad (2.47)$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}^{(0)} + \mathbf{f}^{(1)} + \mathbf{f}^{(2)} + \dots \quad (2.48)$$

donde $\mathbf{f}^{(k)} = \mathbf{h}^{(k)} + \mathbf{G}(\mathbf{R}^{(k)})$.

En estos desarrollos se supone resuelto el problema de Hartree-Fock en ausencia de campos, es decir que las matrices sin perturbar $\mathbf{f}^{(0)}$ y $\mathbf{R}^{(0)}$ son conocidas.

Cabe destacar que los desarrollos de las Ec. (2.47) y (2.48) son infinitos a pesar de que el desarrollo para la matriz \mathbf{h} tenga un número finito de términos. Claramente la Ec. (2.42) impone restricciones a las matrices $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$,... que pueden ser expresadas convenientemente en función de las “proyecciones” de estas matrices con respecto al subespacio generado por los orbitales ocupados y al generado por los vacantes (en ambos casos se hace referencia a los orbitales sin perturbar).

Para escribir dichos proyectores en forma más clara conviene trabajar con una base atómica ortonormalizada. Recordemos que aplicando, por ejemplo, la ortonormalización simétrica de Löwdin:

$$\tilde{\varphi}_i = \sum_{k=1}^m (\mathbf{S}^{-1/2})_{ki} \varphi_k \quad (2.49)$$

se obtiene una base atómica $\tilde{\varphi}_i$ ortonormal. La ventaja de utilizar este tipo de base atómica se observa, por ejemplo, al reescribir la Ec. (2.42) en la nueva base:

$$\tilde{\mathbf{R}}^2 = \tilde{\mathbf{R}} \quad (2.50)$$

es decir que en este caso la matriz $\tilde{\mathbf{R}}$ es un proyector. Por otro lado, las ecuaciones de Hartree-Fock pueden escribirse de la forma:

$$\tilde{\mathbf{f}} \tilde{\mathbf{R}} - \tilde{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{f}} = 0 \quad (2.51)$$

donde $\tilde{f}_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{f} | \tilde{\varphi}_j \rangle$.

El proyector sobre los orbitales ocupados sin perturbar está dado por $\tilde{\mathbf{R}}_1 = \tilde{\mathbf{R}}^{(0)}$ y el proyector sobre los orbitales vacantes sin perturbar es: $\tilde{\mathbf{R}}_2 = 1 - \tilde{\mathbf{R}}^{(0)}$ ⁹. Estos proyectores permiten descomponer una matriz genérica en sus distintas proyecciones:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{A}} &= \tilde{\mathbf{R}}_1 \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{R}}_1 + \tilde{\mathbf{R}}_1 \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{R}}_2 + \tilde{\mathbf{R}}_2 \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{R}}_1 + \tilde{\mathbf{R}}_2 \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{R}}_2 \\ &= \tilde{\mathbf{A}}_{11} + \tilde{\mathbf{A}}_{12} + \tilde{\mathbf{A}}_{21} + \tilde{\mathbf{A}}_{22} \end{aligned} \quad (2.52)$$

⁹ Recordar que la matriz $\tilde{\mathbf{R}}^{(0)}$ también cumple la Ec. (2.50).

Utilizando en forma combinada las Ec. (2.50) y (2.51) (introduciendo en dichas expresiones los desarrollos perturbativos de $\tilde{\mathbf{R}}$ y $\tilde{\mathbf{f}}$ dados por las Ec. (2.47) y (2.48)), y aplicando convenientemente los proyectores $\tilde{\mathbf{R}}_1$ y $\tilde{\mathbf{R}}_2$, se obtienen las ecuaciones que permiten calcular las distintas proyecciones de las matrices $\tilde{\mathbf{R}}^{(k)}$, es decir: $\tilde{\mathbf{R}}_{11}^{(k)}$, $\tilde{\mathbf{R}}_{12}^{(k)}$, $\tilde{\mathbf{R}}_{21}^{(k)}$ ($= \tilde{\mathbf{R}}_{12}^{(k)\dagger}$) y $\tilde{\mathbf{R}}_{22}^{(k)}$.

En concreto (utilizando nuevamente la base no ortogonal), se puede ver que:

$$\mathbf{R}^{(1)} = \mathbf{x} + \mathbf{x}^\dagger \quad (2.53)$$

donde la matriz \mathbf{x} ($= \mathbf{R}_{12}^{(1)}$) cumple la siguiente relación:

$$\mathbf{x} = \sum_{\substack{a(ocu) \\ j(vir)}} \frac{\mathbf{c}_a^{(0)\dagger} \mathbf{f}^{(1)} \mathbf{c}_j^{(0)}}{\mathcal{E}_a^{(0)} - \mathcal{E}_j^{(0)}} \mathbf{c}_a^{(0)} \mathbf{c}_j^{(0)\dagger} \quad (2.54)$$

donde $\mathbf{c}_a^{(0)}$ y $\mathcal{E}_a^{(0)}$ son, respectivamente, el a-ésimo autovector y su correspondiente autovalor (energía orbital) de la matriz de Fock sin perturbar $\mathbf{f}^{(0)}$.

Dado que la matriz $\mathbf{f}^{(1)}$ depende de la matriz \mathbf{x} ($\mathbf{f}^{(1)} = \mathbf{h}^{(1)} + \mathbf{G}(\mathbf{x} + \mathbf{x}^\dagger)$) la ecuación anterior debe ser resuelta iterativamente buscando una solución autoconsistente.

La matriz $\mathbf{R}^{(2)}$ toma la forma:

$$\mathbf{R}^{(2)} = \mathbf{R}_{11}^{(2)} + \mathbf{R}_{12}^{(2)} + \mathbf{R}_{21}^{(2)} + \mathbf{R}_{22}^{(2)} = -\mathbf{xSx}^\dagger + \mathbf{y} + \mathbf{y}^\dagger + \mathbf{x}^\dagger \mathbf{Sx} \quad (2.55)$$

donde sólo queda por determinar la matriz \mathbf{y} ($= \mathbf{R}_{12}^{(2)}$). Se puede probar que la matriz \mathbf{y} cumple la siguiente relación:

$$\mathbf{y} = \sum_{\substack{a(ocu) \\ j(vir)}} \frac{\mathbf{c}_a^{(0)\dagger} [\mathbf{f}^{(2)} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{x} \cdot \mathbf{f}^{(1)} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{f}^{(1)} \cdot \mathbf{S}] \mathbf{c}_j^{(0)}}{\mathcal{E}_a^{(0)} - \mathcal{E}_j^{(0)}} \mathbf{c}_a^{(0)} \mathbf{c}_j^{(0)\dagger} \quad (2.56)$$

Como $\mathbf{f}^{(2)}$ depende de la matriz \mathbf{y} (a través de su dependencia con $\mathbf{R}^{(2)}$), entonces esta matriz también debe calcularse en forma autoconsistente mediante un procedimiento iterativo. Cabe aclarar que a los efectos del cálculo autoconsistente de la Ec. (2.56), las matrices $\mathbf{f}^{(1)}$ y \mathbf{x} se suponen conocidas porque lógicamente la Ec. (2.54) debe ser resuelta previamente.

En forma análoga a lo analizado para el primer y segundo orden, para cada orden k , la proyección $\mathbf{R}_{12}^{(k)}$ se determina resolviendo una ecuación

autoconsistente similar a las Ec. (2.54) y (2.56) ^h. Mientras que las proyecciones $\mathbf{R}_{11}^{(k)}$ y $\mathbf{R}_{22}^{(k)}$ quedan determinadas por matrices obtenidas en los cálculos de los órdenes anteriores.

De esta manera, las matrices $\mathbf{R}_{11}^{(3)}$ y $\mathbf{R}_{22}^{(3)}$ están dadas por:

$$\mathbf{R}_{11}^{(3)} = -(\mathbf{xS}\mathbf{y}^\dagger + \mathbf{yS}\mathbf{x}^\dagger) \quad (2.57)$$

$$\mathbf{R}_{22}^{(3)} = \mathbf{x}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{y} + \mathbf{y}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{x} \quad (2.58)$$

A partir de las expresiones anteriores, ya se dispone de todos los elementos para escribir los desarrollos perturbativos de la energía de Hartree-Fock hasta el cuarto orden. Recordando que la energía de Hartree-Fock está dada por:

$$W = 2\text{Tr}[(\mathbf{h} + \frac{1}{2}\mathbf{G}(\mathbf{R})) \cdot \mathbf{R}] \quad (2.59)$$

entonces, aplicando los desarrollos de \mathbf{h} y \mathbf{R} , y separando orden a orden, se obtienen los distintos términos perturbativos en la energía $W^{(k)}$:

$$W^{(1)} = 2\text{Tr}[\mathbf{h}^{(1)} \cdot \mathbf{R}^{(0)}] \quad (2.60)$$

$$W^{(2)} = 2\text{Tr}[\mathbf{h}^{(2)} \cdot \mathbf{R}^{(0)} + \frac{1}{2}\mathbf{h}^{(1)} \cdot \mathbf{R}^{(1)}] \quad (2.61)$$

$$W^{(3)} = 2\text{Tr}[\mathbf{h}^{(2)} \cdot \mathbf{R}^{(1)} + \mathbf{f}^{(1)} \cdot (\mathbf{R}_{11}^{(2)} + \mathbf{R}_{22}^{(2)})] \quad (2.62)$$

$$W^{(4)} = 2\text{Tr}[\frac{1}{2}\mathbf{h}^{(2)} \cdot \mathbf{R}^{(2)} + \frac{1}{2}\mathbf{f}^{(2)} \cdot (\mathbf{R}_{11}^{(2)} + \mathbf{R}_{22}^{(2)}) + \frac{1}{2}\mathbf{f}^{(1)} \cdot (\mathbf{R}_{11}^{(3)} + \mathbf{R}_{22}^{(3)}) + \mathbf{f}^{(0)} \cdot (-\mathbf{R}_{11}^{(2)} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{R}_{11}^{(2)} + \mathbf{R}_{22}^{(2)} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{R}_{22}^{(2)})] \quad (2.63)$$

Cabe destacar que, como es usual en Teoría de Perturbaciones, el cálculo de la corrección en la función de onda hasta un orden k (efectuado en este caso a través de la obtención de la matriz $\mathbf{R}^{(k)}$), determina la corrección a la energía hasta el orden $2k+1$.

^h Recordar que $\mathbf{R}_{21}^{(k)\dagger} = \mathbf{R}_{12}^{(k)}$

2.4.1.1 Hipersusceptibilidad magnética.

Para efectuar el cálculo del tensor hipersusceptibilidad magnética $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ mediante el método descrito en la sección anterior, debe tomarse como parámetro perturbativo el campo magnético externo \mathbf{B} (ver sección 2.2).

Para referencias futuras se reescriben las Ec. (2.46) a (2.48) expresando explícitamente la dependencia de esas matrices con el campo magnético:

$$\mathbf{h}(\mathbf{B}) = \mathbf{h}^{(0)} + \mathbf{h}^{B_\alpha} B_\alpha + \mathbf{h}^{B_\alpha B_\beta} B_\alpha B_\beta \quad (2.64)$$

$$\mathbf{R}(\mathbf{B}) = \mathbf{R}^{(0)} + \mathbf{R}^{B_\alpha} B_\alpha + \mathbf{R}^{B_\alpha B_\beta} B_\alpha B_\beta + \dots \quad (2.65)$$

$$\mathbf{f}(\mathbf{B}) = \mathbf{f}^{(0)} + \mathbf{f}^{B_\alpha} B_\alpha + \mathbf{f}^{B_\alpha B_\beta} B_\alpha B_\beta + \dots \quad (2.66)$$

Como ya se ha mencionado el operador de Fock $\mathbf{f}^{(0)}$ es el asociado a la molécula aislada en ausencia de campos, descrita mediante el hamiltoniano (1.14).

Los operadores que representan la interacción del electrón con el campo \mathbf{B} externo, son:

$$\hat{h}^{B_\alpha} = -\frac{1}{2} \hat{l} \quad (2.67)$$

$$\hat{h}^{B_\alpha B_\beta} = \frac{1}{8} (\hat{r}_\gamma \hat{r}_\gamma \delta_{\alpha\beta} - \hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta) \quad (2.68)$$

donde se utiliza la notación definida previamente. Cabe recordar que los operadores \hat{h}^{B_α} y $\hat{h}^{B_\alpha B_\beta}$, que actúan en el espacio de un electrón, están relacionados con los operadores \hat{H}^{B_α} y $\hat{H}^{B_\alpha B_\beta}$ definidos en las Ec. (2.9) y (2.10) mediante las expresiones $\hat{H}^{B_\alpha} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{B_\alpha}$, $\hat{H}^{B_\alpha B_\beta} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{B_\alpha B_\beta}$.

Si se toma una base atómica compuesta por funciones reales $\varphi_i(\mathbf{r})^i$, la matriz \mathbf{h}^{B_α} (dada por $h_{ij}^{B_\alpha} = \langle \varphi_i | \hat{h}^{B_\alpha} | \varphi_j \rangle$) es imaginaria puraⁱ y antisimétrica. Es sencillo observar, mediante la Ec. (2.54), que las matrices \mathbf{R}^{B_α} y \mathbf{f}^{B_α} también lo son. En

ⁱ Como es usual, todos los cálculos numéricos de esta tesis han sido efectuados usando bases atómicas de orbitales reales.

^j Recordar que son matrices hermíticas.

Propiedades magnéticas estudiadas.

cambio, puede verse que las matrices $\mathbf{h}^{B_\alpha B_\beta}$, $\mathbf{R}^{B_\alpha B_\beta}$ y $\mathbf{f}^{B_\alpha B_\beta}$ son las tres reales y simétricas.

La expresión para las componentes $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ del tensor hipersusceptibilidad magnética en función de las matrices: \mathbf{h}^{B_α} , \mathbf{R}^{B_α} , \mathbf{f}^{B_α} , etc, puede obtenerse fácilmente a partir de la expresión de $W^{(4)}$, dada por la Ec. (2.63), derivándola 4 veces respecto del campo \mathbf{B} (tal como indica la Ec. (1.4)).

3 Consecuencias de la invariancia de medida de las propiedades magnéticas.

El potencial vector asociado a un campo magnético está definido a menos de una transformación de medida, esto es, una transformación del tipo:

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \vec{\nabla}f(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

donde la función $f(\mathbf{r})$ es arbitraria. Como es sabido, dicha transformación no afecta al campo magnético dado que $\vec{\nabla} \times \mathbf{A}' = \vec{\nabla} \times \mathbf{A}$. Por lo tanto, la invariancia de las propiedades respuesta magnéticas frente a una transformación de medida es un requerimiento físico fundamental.

Cabe hacer notar que un cambio de medida en el potencial vector se puede representar mediante una transformación canónica en el hamiltoniano (2.1), la cual preserva la invariancia en la ecuación de Schrödinger y en la energía, al menos, en el caso ideal de trabajar con las autofunciones exactas del hamiltoniano.

Ahora bien, si sobre el potencial vector \mathbf{A} de la Ec. (2.5) se efectúa la transformación de medida dada por la siguiente función $f(\mathbf{r})$ en particular:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{r} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{d}) \quad (3.2)$$

(donde, como siempre, \mathbf{B} es el campo magnético externo), entonces el potencial vector \mathbf{A} se transforma:

$$\mathbf{A}' = \sum_{l=1}^M \mathbf{A}^{\mu_l}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}'_o) \quad (3.3)$$

con $\mathbf{r}'_o = \mathbf{r}_o - \mathbf{d}$.

Como puede observarse claramente en la expresión del potencial transformado, el cambio de medida aplicado es equivalente a efectuar traslación de origen de coordenadas. Más precisamente, si al potencial vector original de la Ec. (2.5) se le aplica una traslación de origen de coordenadas del tipo:

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{d} \quad (3.4)$$

y usando que $\mathbf{A}^{\mu_i}(\mathbf{r}') = \mathbf{A}^{\mu_i}(\mathbf{r})$ ^a, se puede ver rápidamente que el potencial vector \mathbf{A} en el sistema de coordenadas primado efectivamente toma la forma dada por la (3.3).

En resumen, para propiedades puramente magnéticas como las estudiadas en esta tesis, una traslación en el origen de coordenadas es equivalente a un cambio de medida en el potencial vector \mathbf{A} de la Ec. (2.5). Lo cual tiene como consecuencia que dichas propiedades deben ser invariantes ante una traslación del origen de coordenadas. La invariancia de origen debe cumplirse estrictamente, al menos, en caso de trabajar con la autofunción exacta del hamiltoniano (1.14). En la sección 3.2 se analizará más detalladamente este punto.

Ante una traslación de origen de coordenadas del tipo de la Ec. (3.4), los operadores $\hat{\chi}_{\alpha\beta}^d$, \hat{m}_α , $\hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl}$ y $\hat{B}_{I\alpha}^n$, que intervienen en la definiciones de las propiedades magnéticas estudiadas, se transforman:

$$\hat{m}_\alpha(\mathbf{r}') = \hat{m}_\alpha(\mathbf{r}) + \frac{e}{2m_e} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} d_\beta \hat{P}_\gamma \quad (3.5)$$

$$\hat{\chi}_{\alpha\beta}^d(\mathbf{r}') = \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d(\mathbf{r}) - \frac{e}{4 \cdot m_e} \left[2\hat{\mu}_\gamma(\mathbf{r}) d_\gamma \delta_{\alpha\beta} - \hat{\mu}_\alpha(\mathbf{r}) d_\beta - \hat{\mu}_\beta(\mathbf{r}) d_\alpha + en(d_\gamma d_\gamma \delta_{\alpha\beta} - d_\alpha d_\beta) \right] \quad (3.6)$$

$$\hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl}(\mathbf{r}') = \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl}(\mathbf{r}) + \frac{e}{2 \cdot m_e c^2} (d_\gamma \hat{E}_{I\gamma}^i \delta_{\alpha\beta} - \hat{E}_{I\alpha}^i d_\beta) \quad (3.7)$$

$$\hat{B}_{I\alpha}^n(\mathbf{r}') = \hat{B}_{I\alpha}^n(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

donde:

^a Esta relación surge en forma inmediata de la Ec. (2.4).

Consecuencias de la invariancia de medida de las propiedades magnéticas.

$$\hat{\mu}_\alpha = -e\hat{R}_\alpha = -e\sum_i^n \hat{r}_{i\alpha} \quad (3.9)$$

es el operador de dipolo eléctrico. En forma similar se define el operador \hat{P}_α como:

$$\hat{P}_\alpha = \sum_i^n \hat{p}_{i\alpha} \quad (3.10)$$

y también se define el campo eléctrico total generado por todos los electrones en la posición del núcleo l como:

$$\hat{E}_{l\alpha} = \sum_i^n \hat{E}_{i\alpha}^i \quad (3.11)$$

Empleando las Ec. (3.5) a (3.8) es posible hallar, por ejemplo, las expresiones que surgen de efectuar una traslación de origen a las distintas propiedades magnéticas estudiadas empleando las definiciones de las mismas vistas en las secciones 2.1 y 2.2. Con esas expresiones, aplicando la condición de invariancia ante un cambio de origen de coordenadas sobre esas propiedades, pueden obtenerse diferentes restricciones matemáticas conocidas como *reglas de suma*.

Así por ejemplo, imponiendo la condición de invariancia para el tensor susceptibilidad $\chi_{\alpha\beta}$, es decir pidiendo que $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') = \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ para un desplazamiento arbitrario del sistema de coordenadas se obtienen las siguientes *reglas de suma*⁵³:

$$\left\{ \hat{P}_\alpha, \hat{m}_\beta \right\}_{-1} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle a | \hat{\mu}_\gamma | a \rangle \quad (3.12)$$

$$\left\{ \hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta \right\}_{-1} = m_e n \delta_{\alpha\beta} \quad (3.13)$$

De manera similar, de la condición de invariancia de medida para el apantallamiento $\sigma_{\alpha\beta}^l$ se deduce la *regla de suma* adicional⁵³:

$$\left\{ \hat{P}_\alpha, \hat{B}_{l\beta}^n \right\}_{-1} = -\frac{1}{c^2} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle a | \hat{E}_{l\gamma} | a \rangle \quad (3.14)$$

Distintos autores^{54,45,55,43} han hallado las *reglas de suma* que surgen a partir de imponer la condición de invariancia de medida para algunas de las propiedades respuesta, representadas por tensores de segundo, tercer y cuarto rango, vistas en la sección 1.1. En particular, a partir de la invariancia de medida del tensor de tercer rango denominado primera polarizabilidad en la susceptibilidad $\chi_{\alpha\beta\gamma}$ (ver Ec.(1.1)), en las ref[54,55] se han obtenido las expresiones:

$$\left\{ \hat{m}_\alpha, \hat{P}_\beta, \hat{\mu}_\gamma \right\}_{-2} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\kappa} \left\{ \hat{\mu}_\kappa, \hat{\mu}_\gamma \right\}_{-1} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\kappa} \alpha_{\kappa\gamma}$$

$$\left\{ \hat{\mu}_\alpha, \hat{P}_\beta, \hat{P}_\gamma \right\}_{-2} = 0$$

que tienen la peculiaridad de que serán reobtenidas en la próxima sección al estudiar las *reglas de suma* de la hipersusceptibilidad $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Véase las Ec. (3.19) y (3.22).

3.1 Reglas de suma derivadas de la invariancia de medida de la hipersusceptibilidad magnética

En esta sección se hallan las *reglas de suma* de la hipersusceptibilidad magnética (publicadas en la ref[23]). Estas relaciones surgen de imponer la invariancia del tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ante una traslación arbitraria del origen de coordenadas.

Si se efectúa una traslación en el origen de coordenadas del tipo:

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{d} \quad (3.15)$$

y se utiliza que los operadores $\hat{\chi}_{\alpha\beta}^d$ y \hat{m}_α que intervienen en la definición de $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ se transforman ante la misma de la manera indicada en las Ec. (3.5) y (3.6); entonces, el tensor hipersusceptibilidad expresado en función del sistema de coordenadas primado es:

Consecuencias de la invariancia de medida de las propiedades magnéticas.

$$X_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}') = X_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}) + \Delta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}, \mathbf{d}) \quad (3.16)$$

donde $\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}, \mathbf{d})$ es un polinomio de cuarto grado en el desplazamiento \mathbf{d} . Con lo cual, la invariancia con el origen del tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ exige que todos los coeficientes del polinomio $\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}, \mathbf{d})$ sean nulos.

A partir de los términos de $\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}, \mathbf{d})$ lineales en el desplazamiento \mathbf{d} se obtienen las siguientes reglas de suma:

$$\left\{ \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d, \hat{P}_\gamma, \hat{m}_\delta \right\}_{-2} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\gamma\delta\varepsilon} \left\{ \hat{\mu}_\varepsilon, \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d \right\}_{-1} \quad (3.17)$$

$$\left\{ \hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{P}_\delta \right\}_{-3} = -\frac{1}{2} \left(\varepsilon_{\alpha\delta\varepsilon} \left\{ \hat{\mu}_\varepsilon, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma \right\}_{-2} + \varepsilon_{\beta\delta\varepsilon} \left\{ \hat{\mu}_\varepsilon, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\alpha \right\}_{-2} + \varepsilon_{\gamma\delta\varepsilon} \left\{ \hat{\mu}_\varepsilon, \hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta \right\}_{-2} \right) \quad (3.18)$$

De los términos a segundo orden en \mathbf{d} se obtienen:

$$\left\{ \hat{m}_\alpha, \hat{P}_\beta, \hat{\mu}_\gamma \right\}_{-2} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\kappa} \left\{ \hat{\mu}_\kappa, \hat{\mu}_\gamma \right\}_{-1} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\kappa} \alpha_{\kappa\gamma} \quad (3.19)$$

$$\left\{ \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d, \hat{P}_\gamma, \hat{P}_\delta \right\}_{-2} = 0 \quad (3.20)$$

$$\left\{ \hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta, \hat{P}_\gamma, \hat{P}_\delta \right\}_{-3} = \frac{1}{4} \left(\varepsilon_{\alpha\gamma\kappa} \varepsilon_{\beta\delta\eta} + \varepsilon_{\alpha\delta\kappa} \varepsilon_{\beta\gamma\eta} \right) \alpha_{\eta\kappa} \quad (3.21)$$

De los términos a tercer orden en \mathbf{d} se obtienen:

$$\left\{ \hat{\mu}_\alpha, \hat{P}_\beta, \hat{P}_\gamma \right\}_{-2} = 0 \quad (3.22)$$

$$\left\{ \hat{m}_\alpha, \hat{P}_\beta, \hat{P}_\gamma, \hat{P}_\delta \right\}_{-3} = 0 \quad (3.23)$$

Y finalmente, de los de cuarto orden en \mathbf{d} se obtiene:

$$\left\{ \hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta, \hat{P}_\gamma, \hat{P}_\delta \right\}_{-3} = 0 \quad (3.24)$$

En las expresiones anteriores ha aparecido la polarizabilidad eléctrica que se define:

$$\alpha_{\alpha\beta} = \left\{ \hat{\mu}_\alpha, \hat{\mu}_\beta \right\}_{-1} \quad (3.25)$$

Cabe destacar que para hallar las expresiones anteriores, además de la condición $\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}, \mathbf{d})=0$ mencionada más arriba, se han debido utilizar las siguientes relaciones dadas por el teorema del hipervirial⁵³ (para términos extradiagonales):

$$\langle a | \hat{P}_\gamma | i \rangle = -im_e \omega_{ia} \langle a | \hat{R}_\gamma | i \rangle, \quad \langle i | \hat{P}_\gamma | a \rangle = im_e \omega_{ia} \langle i | \hat{R}_\gamma | a \rangle \quad (3.26)$$

junto con la definición de la identidad:

$$\sum_{k \neq a} |k\rangle \langle k| = 1 - |a\rangle \langle a| \quad (3.27)$$

Como se ha dicho en la sección anterior, dos de las ocho reglas de suma presentadas en la sección actual ya habían sido obtenidas previamente por otros autores^{54,55}, estas son las Ec. (3.19) y (3.22). En cambio, respecto a las otras seis relaciones, es en este trabajo de tesis donde se las ha obtenido por primera vez.

3.2 Invariancia de origen como criterio de evaluación de la calidad de los cálculos numéricos.

Como fuera explicado en secciones anteriores, la invariancia de origen de las propiedades magnéticas es un requisito físico indispensable porque es equivalente a la invariancia de medida que como es sabido debe cumplir cualquier teoría confiable que involucre al magnetismo. Este requisito se verifica de manera estricta para la función de onda que es solución exacta del hamiltoniano (1.14). Pero para soluciones aproximadas obtenidas mediante, por ejemplo el método de Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock, la invariancia se verifica en forma exacta solamente en el límite de Hartree-Fock y en forma aproximada para cálculos hechos con bases finitas⁵⁶. Esta falta de invariancia

Consecuencias de la invariancia de medida de las propiedades magnéticas.

con el origen en el cálculo de las propiedades magnéticas, muchas veces es tomada como una desventaja del método frente a otros, como el CTOCD⁵⁷ o el de base atómica de orbitales GIAO⁵⁸ (en estos otros métodos la invariancia de origen se cumple estrictamente para propiedades como la susceptibilidad o el apantallamiento magnéticos, cualquiera sea el tamaño de la base de funciones utilizada en el cálculo). Sin embargo, el estudio del *grado de invariancia* con el origen se ha usado en esta tesis como una herramienta muy útil para analizar la calidad de las distintas bases empleadas en los cálculos de los tensores $\chi_{\alpha\beta}$, $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $\sigma_{\alpha\beta}^I$ y $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$ hechos al nivel Hartree-Fock. Dicho de otra manera este estudio nos ha provisto de un criterio cuantitativo de convergencia (respecto al límite de Hartree-Fock) de los cálculos numéricos efectuados con una dada base de funciones atómicas.

4 Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

4.1 Implementación computacional de las propiedades magnéticas.

En esta sección se hace un resumen de las implementaciones computacionales desarrolladas para este trabajo de tesis:

La hipersusceptibilidad magnética $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ se ha implementado en el código SYSMO⁵⁹ creando un módulo donde se efectúa el cálculo a través del método de Hartree-Fock Acoplado en la forma dada por el desarrollo de Mc Weeny⁵² que ha sido explicado en la sección 2.4.1. (Cabe destacar que buena parte de esta implementación ha sido desarrollada durante la tesis de licenciatura.)

Para la implementación de los cálculos del hiperapantallamiento y la hipersusceptibilidad (junto con sus reglas de suma) se ha utilizado el código Dalton⁶⁰, el cual permite evaluar separadamente las distintas *funciones respuesta lineales, cuadráticas y cúbicas* que aparecen en la Ec. (2.26). En este caso, para facilitar el cálculo de las componentes tensoriales, así como de los promedios isotropos, se ha desarrollado un código (en lenguaje C++) para procesar las salidas (*output*) del Dalton.^a

Por último, respecto de las densidades a segundo orden, ha sido desarrollado un código propio (en lenguaje C++) que emplea los datos de la *matriz de cargas y órdenes de enlace* generada por el módulo de SYSMO que calcula la hipersusceptibilidad, así como otros datos necesarios, permitiendo generar los mapas de densidad mostrados en el capítulo 5.

^a En las salidas (*output*) del código Dalton, las tres *funciones respuesta* ($\langle\langle\hat{A};\hat{B}\rangle\rangle_{\omega}$, $\langle\langle\hat{A};\hat{B},\hat{C}\rangle\rangle_{\omega,\omega'}$ y $\langle\langle\hat{A};\hat{B},\hat{C},\hat{D}\rangle\rangle_{\omega,\omega',\omega''}$) vienen definidas con signos opuestos al empleado en la bibliografía. Por ende, esto debe ser tenido en cuenta al utilizar las Ec (1.27), (1.28) y (1.29).

4.2 Hipersusceptibilidades magnéticas en moléculas pequeñas.

En esta sección se presentan algunos cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética para un conjunto de moléculas pequeñas. Los resultados mostrados aquí han sido publicados en la ref[21].

Las moléculas estudiadas son H₂, FH, H₂O, NH₃ y CH₄. Se ha utilizado el método Hartree-Fock Acoplado (CHF) que ha sido implementado en el código SYSMO como parte de esta tesis.

Los cálculos se efectúan para un conjunto de bases atómicas de calidad creciente y para dos orígenes de medida (estos son, el centro de masa, y uno de los núcleos de hidrógeno de la molécula). El cálculo de propiedades magnéticas en orígenes diferentes permite estudiar el *grado de invariancia* de los resultados ante la traslación de origen, dando un criterio cuantitativo para evaluar la calidad de las funciones de onda electrónicas representadas por dichas bases^b (Ver sección 3.2).

Las bases empleadas están rotuladas de I a IV y son, respectivamente, *aug-cc-pCVDZ*, *aug-cc-pCVTZ*, *aug-cc-pCVQZ* y *aug-cc-pCV5Z*.^c En las mismas se han eliminado las funciones atómicas superiores a las funciones tipo *f*^d para los átomos pesados. Además, se han quitado también las funciones tipo *f* para el átomo de hidrógeno, con excepción de la molécula H₂ donde se las conserva.

A modo de ejemplo comenzaremos analizando la molécula CH₄. En la Tabla 4.1 se muestran las componentes no nulas del tensor hipersusceptibilidad $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ para dicha molécula. Las coordenadas nucleares (en bohr) usadas en este cálculo son:

^b Cabe recordar que, para cada base atómica, mediante el método de Hartree-Fock se obtiene una aproximación a la función de onda electrónica del estado fundamental del hamiltoniano (1.14). Con lo cual, se puede pensar que cada base atómica elegida está asociada a una dada aproximación del estado fundamental de la molécula.

^c Ver el Apéndice B para la descripción de las bases atómicas.

^d Es decir que se han eliminado las funciones tipo *g*, *h*, etc. Estas funciones han sido quitadas debido a que no están implementadas en el código SYSMO.

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

$C = (0 ; 0 ; 0)$, $H1 = (0 ; 1,683396 ; 1,190341)$, $H2 = (0 ; -1,683396 ; 1,190341)$,
 $H3 = (1,683396 ; 0 ; -1,190341)$, $H4 = (-1,683396 ; 0 ; -1,190341)$

Es decir que se ha elegido un sistema de coordenadas en el cual el plano x-z es equivalente al plano y-z.

Base	Compon.	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [C.M.]	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [H1]		Compon.	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [C.M.]	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [H1]
I	xxxx	86,66	67,15		yyyy	86,66	78,93
II		91,51	90,50			91,51	91,52
III		91,75	91,27			91,75	91,72
IV		91,88	91,75			91,88	91,88
I	zzzz	59,41	44,81		xxyy	10,72	5,53
II		62,90	61,98			11,43	10,98
III		63,12	62,69			11,49	11,30
IV		63,24	63,12			11,54	11,47
I	xxzz	37,97	32,40		yyzz	37,97	35,11
II		40,04	40,10			40,04	39,94
III		40,13	40,12			40,13	40,07
IV		40,17	40,18			40,17	40,16

Tabla 4.1: Componentes no nulas del tensor hipersusceptibilidad $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ para la molécula CH_4 . Cálculos efectuados en dos orígenes de medida: en el centro de masa (C.M) y en el núcleo H1 (el origen de medida está indicado entre corchetes). Valores en a.u.(SI)

En la tabla anterior puede observarse cómo, para cada componente, los valores obtenidos en los dos orígenes se aproximan entre sí a medida que aumenta el tamaño de la base utilizada. Lógicamente también puede apreciarse la convergencia de cada componente comparando los valores obtenidos entre las distintas bases para un dado origen. Para todas las componentes, la base IV puede considerarse convergida al límite de Hartree-Fock.

Cabe destacar que, en la Tabla 4.1, hay algunas componentes que deben ser iguales debido a la simetría molecular. Así por ejemplo, los valores de las componentes X_{xxxx} y X_{yyyy} calculadas con origen en el centro de masa coinciden exactamente para todas las bases. Sin embargo, esas componentes son diferentes para los cálculos con origen en el núcleo H1 efectuados con las bases de menor calidad. Lo mismo sucede con las componentes X_{xxzz} y X_{yyzz} .

Las componentes nulas por simetría también pueden dar información acerca de la calidad de las bases. A modo de ejemplo en la Tabla 4.2 se muestra la

componente $xxyz$, donde, en el cálculo con origen en el núcleo H1, se obtienen valores apreciablemente no nulos para las bases de menor calidad.

Base	Compon.	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [C.M.]	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [H1]
I	$xxyz$	0,00	1,12
II		0,00	0,24
III		0,00	0,10
IV		0,00	0,03

Tabla 4.2: Ejemplo de una componente nula del tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ para la molécula CH_4 . Valores en a.u.(SI). En el cálculo con origen en el núcleo H1 se obtienen valores apreciablemente no nulos para las bases de menor calidad.

Ahora bien, para simplificar el análisis se puede suponer que los compuestos estudiados se encuentran en fase desordenada. De manera, que de aquí en adelante, se trabajará con el promedio isotrópico de la hipersusceptibilidad X_{iso} , en lugar de las componentes individuales del tensor. De todos modos, en la ref[21] se reportan las tablas con todas las componentes del tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ para las moléculas estudiadas en esta sección.

En la Tabla 4.3 se muestran los promedios isotrópicos X_{iso} evaluados en los dos orígenes de medida (indicado entre corchetes) para las moléculas H_2 , H_2O y CH_4 .

Base	H_2		H_2O		CH_4	
	X_{iso} [C.M.]	X_{iso} [H]	X_{iso} [C.M.]	X_{iso} [H]	X_{iso} [C.M.]	X_{iso} [H]
I	5,25	4,48	16,90	11,98	81,21	67,39
II	5,84	5,63	18,30	18,01	85,79	85,21
III	5,97	5,87	18,45	18,25	86,03	85,73
IV	6,03	6,00	18,45	18,30	86,15	86,08

Tabla 4.3: Hipersusceptibilidad isotrópica para las moléculas indicadas. Cálculos efectuados en dos orígenes de medida: en C.M y en un núcleo de hidrógeno^e (indicado entre corchetes). Valores en a.u.(SI).

La Tabla 4.3 permite visualizar (en forma más compacta que la Tabla 4.1) el *grado de convergencia* respecto del límite de Hartree-Fock de cada una de las bases en las moléculas seleccionadas.

Para las tres moléculas, la diferencia entre X_{iso} [H] y X_{iso} [C.M.] disminuye al aumentar el tamaño de la base. Para la base IV, la diferencia porcentual entre

^e No es necesario indicar cuál de los núcleos de hidrógeno se toma como origen de medida porque son todos equivalentes para el cálculo de promedios isotrópicos en estas moléculas.

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

$X_{iso}[\text{H}]$ y $X_{iso}[\text{C.M.}]$ es inferior al 0,9% en los 3 casos. A su vez, la diferencia porcentual entre los valores de $X_{iso}[\text{C.M.}]$ para las bases III y IV es del orden del 1% para la molécula de H_2 y del orden de 0,1% para H_2O y CH_4 . Con lo cual, la base IV puede considerarse convergida al límite de Hartree-Fock.

Cabe destacar, que ya con la base II se obtiene (en ambos orígenes de medida) el valor “correcto” de la primera cifra significativa de X_{iso} y una muy buena aproximación de la segunda cifra significativa (siempre respecto del límite de Hartree-Fock).

En la Tabla 4.4 se presentan, a modo de resumen, los valores de X_{iso} que se consideran convergidos al límite de Hartree-Fock (calculados con la base IV y con origen en el C.M.) para las cinco moléculas estudiadas.

A los efectos de poder comparar el peso relativo de las dos contribuciones a $X_{iso}(B)$, dadas en la Ec. (2.31), se ha calculado también la cantidad χ_{iso} (utilizando el mismo método y la misma base que para el cálculo de X_{iso}).

Molécula	χ_{iso}	X_{iso}
H_2	-0,9	6,0
FH	-2,2	7,0
H_2O	-2,9	18,5
NH_3	-3,6	42,7
CH_4	-4,0	86,1

Tabla 4.4: Susceptibilidades e hipersusceptibilidades isotropas para las moléculas indicadas. Ambas en a.u.(SI). Se ha utilizado la base de mayor calidad (IV) y el origen de medida se ha tomado en el centro de masa.

Como puede verse en la Tabla 4.4, la susceptibilidad isotropa χ_{iso} varía (en módulo) en un rango que va entre 1 a.u.(SI) $\approx 8 \times 10^{-29}$ ppm T^{-2} y 4 a.u.(SI) $\approx 3 \times 10^{-28}$ ppm T^{-2} ^f para estas moléculas. Mientras que $\frac{1}{2}X_{iso}$ varía entre 3 a.u.(SI) $\approx 4 \times 10^{-39}$ ppm T^{-4} y 43 a.u.(SI) $\approx 6 \times 10^{-38}$ ppm T^{-4} . Con lo cual, el peso relativo del término $\frac{1}{2}X_{iso}B^2$ respecto del término χ_{iso} en la Ec. (2.31), está dado aproximadamente por $(\frac{1}{2}X_{iso}B^2)/|\chi_{iso}| \approx 10^{-10}B^2$ (para un campo B medido en Tesla).

^f Ver Apéndice A para los factores de conversión de unidades.

Por ejemplo, para un campo magnético $B = 10\text{T}$ se tiene que $(\frac{1}{2}X_{iso}B^2)/|\chi_{iso}| \approx 10^{-8}$, lo cual implica que el tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ es muy difícil de medir experimentalmente.

4.3 Evaluación numérica de las reglas de suma de la hipersusceptibilidad magnética.

En esta sección se muestran algunos resultados numéricos de las reglas de suma de la hipersusceptibilidad magnética desarrolladas en la sección 3.1. Aquí se presentan a modo de ejemplo los cálculos de las mismas para la molécula CH_4 . Estos resultados han sido publicados en la ref[23] junto con otras moléculas pequeñas (se trata del mismo conjunto de sistemas moleculares estudiado en la sección 4.2, estas son: H_2 , FH , H_2O y NH_3 además del CH_4 presentado aquí).

Los cálculos numéricos se han efectuado utilizando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock y han sido implementados empleando el código Dalton⁶⁰. Para representar la función de onda del estado fundamental de la molécula se ha utilizado el mismo conjunto de bases atómicas de calidad creciente empleado en la sección 4.2 (donde nuevamente se han truncado los orbitales atómicos superiores a los del tipo f para el carbono y los superiores a los del tipo d para los hidrógenos). También se ha tomado la misma geometría molecular para el CH_4 mostrada en la sección 4.2.

Como se ha visto en el capítulo 3, cuando los cálculos se efectúan a nivel Hartree-Fock, las *reglas de suma* se cumplen en forma aproximada para bases finitas y se verifican de manera exacta únicamente al *límite de Hartree-Fock*. Por esta razón, proveen de un criterio para evaluar la calidad de las distintas bases atómicas. Estrictamente hablando, se trata de un criterio completamente equivalente al empleado en la sección 4.2, consistente en la comparación de cálculos del tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ efectuados en dos orígenes de medida distintos. Ahora bien, la “ventaja” de utilizar las *reglas de suma* radica en el hecho de que evaluar la totalidad de las componentes de las mismas es equivalente, de algún

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

modo, a estudiar simultáneamente todos los desplazamientos posibles del origen de medida.

En las tablas de esta sección se presenta la evaluación numérica de las *reglas de suma* dadas por las ecuaciones tensoriales (3.17) a (3.24). En todas las tablas se descartan aquellas componentes que son idénticamente nulas independientemente de la calidad de la base. También se descartan las componentes cuyo valor se repite por simetría.

Una forma sencilla de verificar cuáles son las componentes “repetidas” consiste en evaluar la *regla de suma* considerada empleando primero una base atómica “pequeña”⁹ para la cual ambos miembros de la ecuación difieran en forma importante para todas las componentes de la misma. De esta manera, las componentes “repetidas entre sí” pueden identificarse fácilmente porque para ellas se cumple que tanto los miembros izquierdos como los derechos de las mismas coinciden exactamente entre sí independientemente de la calidad de la base atómica utilizada.

Por simplicidad se presentan únicamente los resultados obtenidos con la base atómica *aug-cc-pCV5Z*.

En el caso de las *reglas de suma* en las cuales el miembro derecho es no nulo (Ec. (3.17), (3.18), (3.19) y (3.21)), a medida que aumenta la calidad de la base atómica, el miembro de la derecha converge más rápidamente al *límite de Hartree-Fock* que el miembro de la izquierda. Esto se debe a que el miembro de la derecha contiene *funciones respuesta* de menor orden que las del otro miembro.

Observando las tablas, puede apreciarse efectivamente que el miembro derecho tiene un *grado de convergencia* mayor que el miembro izquierdo. Más concretamente, en la Tabla 4.5, las tres cantidades no nulas de la columna de la derecha toman el mismo valor en módulo, mientras que las cantidades correspondientes de la columna central (que representa al miembro de la izquierda de la ecuación) sólo son aproximadamente iguales en módulo. Lo mismo ocurre tanto para el par de componentes *xyzz*, *xzzy* de la Tabla 4.6 como para los dos conjuntos de componentes de la Tabla 4.8 dados por *xyyy*,

⁹ Por ejemplo la base *aug-cc-pCVDZ*.

xxzz, zzxx (para las cuales el miembro derecho de la ecuación vale 8,058 a.u.(SI)) y por xyxy, xzxx (cuyo miembro derecho toma el valor de -4,029 a.u.(SI)).

$\alpha\beta\gamma\delta$	$\{\hat{\chi}_{\alpha\beta}^d, \hat{P}_\gamma, \hat{m}_\delta\}_{-2}$	$\frac{1}{2} \varepsilon_{\gamma\delta\varepsilon} \{\hat{\mu}_\varepsilon, \hat{\chi}_{\alpha\beta}^d\}_{-1}$
xxxy	-0,811	-0,809
xxyx	0,807	0,809
xyxx	0,002	0,000
xyzz	-0,004	0,000
xzyz	-0,808	-0,809

Tabla 4.5: Evaluación del miembro izquierdo y del miembro derecho de la Ec. (3.17) para el CH₄ utilizando el método y la base indicados en el texto. Valores en a.u.(SI). Se descartan las componentes idénticamente nulas y también las repetidas por simetría a las ya mostradas en la tabla.

En particular, los tensores de ambos miembros de la Ec. (3.17) son simétricos ante el intercambio de los índices $\alpha \leftrightarrow \beta$. Por otra parte, el tensor del lado derecho de dicha ecuación es antisimétrico ante el intercambio $\gamma \leftrightarrow \delta$, pero el miembro izquierdo cumple estrictamente con esa condición solamente para bases *al límite de Hartree-Fock*. Por lo tanto, el grado en el cual se cumple la mencionada antisimetría para el miembro de la izquierda, brinda un criterio adicional para evaluar la calidad de la base atómica utilizada (ver las componentes xxxy y xxyx de la Tabla 4.5).

$\alpha\beta\gamma\delta$	$\{\hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{P}_\delta\}_{-3}$	$T_{\alpha\beta\gamma\delta}$
xxxy	3,215	3,212
xxyx	-1,072	-1,071
xyzz	2,145	2,141
xzzy	-2,144	-2,141

Tabla 4.6: Evaluación del lado izquierdo y del lado derecho de la Ec. (3.18) para el CH₄. Valores en a.u.(SI). $T_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv -\frac{1}{2}(\varepsilon_{\alpha\delta\varepsilon} \{\hat{\mu}_\varepsilon, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma\}_{-2} + \varepsilon_{\beta\delta\varepsilon} \{\hat{\mu}_\varepsilon, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\alpha\}_{-2} + \varepsilon_{\gamma\delta\varepsilon} \{\hat{\mu}_\varepsilon, \hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta\}_{-2})$. Se descartan las componentes idénticamente nulas y también las repetidas por simetría a las ya mostradas en la tabla.

La evaluación numérica de la Ec. (3.19) para el CH₄ consta de una única componente no nula que es la xyz, en el sentido que sus permutaciones yzx,

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

zyx, etc son todas componentes repetidas por simetría^h, (a menos de un signo si la permutación es impar). Para la componente xyz, ambos miembros de la ecuación toman exactamente el mismo valor de -8,058 a.u.(SI) para la base *aug-cc-pCV5Z*, por esta razón no se presenta la tabla correspondiente y la regla de suma (3.19) se puede considerar *convergiada*.

$\alpha\beta\gamma\delta$	$\{\hat{\chi}_{\alpha\beta}^d, \hat{P}_\gamma, \hat{P}_\delta\}_{-2}$
xxxx	-0,003
xxyy	-0,004
xxzz	-0,014
xyxy	0,011
zzyy	-0,014
zzzz	0,007

Tabla 4.7: Evaluación del miembro de la izquierda de la Ec. (3.20) para el CH₄. Valores en a.u.(SI). Se descartan las componentes idénticamente nulas y también las repetidas por simetría a las ya mostradas en esta tabla.

$\alpha\beta\gamma\delta$	$\{\hat{m}_\alpha, \hat{m}_\beta, \hat{P}_\gamma, \hat{P}_\delta\}_{-3}$	$U_{\alpha\beta\gamma\delta}$
xxxx	-0,011	0,000
xxyy	8,058	8,058
xxzz	8,046	8,058
xyxy	-4,023	-4,029
xzxz	-4,036	-4,029
zzxx	8,046	8,058
zzzz	0,001	0,000

Tabla 4.8: Evaluación del miembro de la izquierda y el de la derecha de la Ec. (3.21) para el CH₄. Valores en a.u.(SI). $U_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \frac{1}{4}(\varepsilon_{\alpha\gamma\kappa} \varepsilon_{\beta\delta\eta} + \varepsilon_{\alpha\delta\kappa} \varepsilon_{\beta\gamma\eta}) \alpha_{\eta\kappa}$. Se descartan las componentes idénticamente nulas y también las repetidas por simetría a las ya mostradas en esta tabla.

La mayoría de las componentes de la Ec. (3.22) son nulas por simetría independientemente del tamaño de la base atómica que se emplee para el cálculo. Sólo un pequeño conjunto de componentes, todas iguales entre sí por simetría, no son idénticamente nulas para las bases atómicas “pequeñas” (como la *aug-cc-pCVDZ*), pero estas componentes son menores a 10⁻³ a.u.(SI) para la base *aug-cc-pCV5Z*, razón por la cual en este caso no se presenta la

^h Para esta regla de suma, no es trivial observar *a priori* que el miembro de la izquierda da el mismo valor para cualquier permutación de índices independientemente de la calidad de la base empleada. Pero (al igual que en todos los otros casos) esto ha sido verificado efectuando un cálculo con la base más “pequeña” (*aug-cc-pCVDZ*), para la cual dado que la *regla de suma* no está convergiada todavía, el miembro izquierdo y el derecho difieren en forma importante.

tabla correspondiente y dicha regla de suma también está convergida al nivel de precisión considerado.

$\alpha\beta\gamma\delta$	$\{\hat{m}_\alpha, \hat{P}_\beta, \hat{P}_\gamma, \hat{P}_\delta\}_{-3}$
xxxy	-0,004
xyyy	0,012
xyzz	-0,009
zxyz	0,009

Tabla 4.9: Evaluación del miembro de la izquierda de la Ec. (3.23) para el CH₄. Valores en a.u.(SI). Se descartan las componentes idénticamente nulas y también las repetidas por simetría a las ya mostradas en esta tabla.

$\alpha\beta\gamma\delta$	$\{\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta, \hat{P}_\gamma, \hat{P}_\delta\}_{-3}$
xxxx	-0,037
xyyy	-0,023
xxzz	-0,006
zzzz	-0,053

Tabla 4.10: Evaluación del miembro de la izquierda de la Ec. (3.24) para el CH₄. Valores en a.u.(SI). Se descartan las componentes idénticamente nulas y también repetidas por simetría a las ya mostradas en esta tabla.

En líneas generales el *grado de convergencia* respecto del límite de Hartree-Fock de las reglas de suma evaluadas en esta sección se puede considerar muy adecuado. En todos los casos, la diferencia entre el miembro de la izquierda y el de la derecha es menor o del orden de 10^{-2} a.u.(SI), siendo en algunos casos menor a 10^{-3} a.u.(SI). Esto se cumple tanto para las reglas de suma donde ambos miembros son no nulos (ver Tabla 4.5, Tabla 4.6 y Tabla 4.8), como en aquellas en las cuales el lado derecho de la ecuación es igual a cero (Tabla 4.7, Tabla 4.9 y Tabla 4.10). Como era de esperar, estos resultados son compatibles con los obtenidos en la sección 4.2 al estudiar el *grado de invariancia* del tensor hipersusceptibilidad $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$, dado que la diferencia entre X_{iso} [H] y X_{iso} [C.M.] para el CH₄ es también del orden de 10^{-2} a.u.(SI).

Como fuera mencionado en sección 3.1, las Ec. (3.19) y (3.22) ya habían sido halladas y evaluadas numéricamente por otros autores^{54,55} previamente a este trabajo de tesis.

Respecto de las 6 nuevas *reglas de suma*, en general, para alcanzar una adecuada convergencia, las mismas requieren de bases atómicas más

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

extensas que muchas de las *reglas de suma* previamente estudiadas en la bibliografía (por ejemplo las vistas al comienzo del capítulo 3 obtenidas a partir de propiedades moleculares representadas por tensores de rango dos o tres). Debido a que, en la mayoría de estas nuevas expresiones, intervienen combinaciones de *funciones respuesta* de mayor orden (cuadráticas y cúbicas) que en esos otros casos.

4.4 Resultados numéricos de la hipersusceptibilidad magnética obtenidos por otros autores.

En esta sección se analizan algunos cálculos del tensor hipersusceptibilidad efectuados en las ref[29,30] por otros autores tomando como base nuestros trabajos publicados sobre este tensor en el marco de esta tesis. En dichos trabajos, Tellgren y colaboradores han aplicado dos metodologías de cálculo que, en algún sentido, contienen un grado de aproximación menor que la Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock usada en la mayoría de los cálculos de esta tesis. Los métodos empleados en esos trabajos son:

- 1- Hartree-Fock No Perturbativo (HFNP) utilizando orbitales atómicos gaussianos.
- 2- Hartree-Fock No Perturbativo utilizando orbitales atómicos de London^{61,62}.

Por completitud, cabe aclarar que, en ambos casos, se ha trabajado con estados de capa cerrada (Hartree-Fock Restringido)

La expresión "Hartree-Fock No Perturbativo" hace referencia al tratamiento no perturbativo que se le da al campo magnético externo \mathbf{B} al abordar el *problema de Hartree-Fock*. Es decir que, a diferencia del desarrollo expuesto en la sección 2.4.1, en el cual el campo externo \mathbf{B} juega el rol de parámetro perturbativo, en este caso se resuelve el problema autoconsistente de Hartree-Fock directamente para el operador de Fock $\mathbf{f}(\mathbf{B})$ dado por la Ec. (2.44) que

está construido utilizando el operador $\mathbf{h}(\mathbf{B})$ completo de la Ec. (2.64) que incluye la interacción entre el electrón y el campo \mathbf{B}^i .

La desventaja del método No Perturbativo radica en que para efectuar un cálculo concreto debe especificarse algún valor numérico para el campo \mathbf{B} . Así por ejemplo, si se quiere calcular la susceptibilidad o la hipersusceptibilidad debe hallarse primero la función $W_a(\mathbf{B})$ (energía de la molécula en función del campo \mathbf{B}) en una cantidad razonable de puntos como para poder utilizar las Ec. (1.2) o (1.4) mediante *diferencias finitas*.

Por otra parte, la ventaja del método HFNP está relacionada con que, en teoría, se puede aplicar a campos \mathbf{B} de cualquier intensidad. En cambio, el método de *Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock* en principio sólo puede ser utilizado cuando el campo externo \mathbf{B} , es “pequeño”, es decir para valores del campo tales que se cumplan las desigualdades $W_a^{(0)} \gg \left| \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta \right|$ y $W_a^{(0)} \gg \left| \frac{1}{24} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} B_\alpha B_\beta B_\gamma B_\delta \right|$ en la Ec. (1.10). Sin embargo, ambas condiciones se satisfacen con claridad para las intensidades de campo magnéticos accesibles actualmente en laboratorio en todas los sistemas moleculares estudiados en esta tesis. Incluso se verifican para intensidades bastante mayores, como por ejemplo $10^3 \text{T} \approx 4 \times 10^{-3} \text{ au (SI)}$ (en la ref[25] se analiza más extensamente este punto).

Volviendo a la descripción de los dos métodos de cálculo de las ref[29,30], en el primer caso se han utilizado bases de orbitales atómicos construidos a partir de combinaciones lineales de funciones gaussianas primitivas (es decir, la misma clase de bases que han sido usadas en los cálculos de esta tesis).

En el segundo caso se han empleado orbitales de London (que también se los suele denominar orbitales GIAO). Estos orbitales, en lugar de construirse directamente a partir de gaussianas primitivas $g(\mathbf{r})$, se constituyen a partir de funciones híbridas de la forma $g(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ que son un producto de una gaussiana por una onda plana. Ahora bien, el punto importante es que \mathbf{k} depende del origen de medida del potencial vector asociado al campo \mathbf{B} (ver la Ec. (2.3)). Dicha dependencia se escoge de manera tal que los cálculos de la energía de la molécula (en función del campo) $W_a(\mathbf{B})$ sean independientes del

ⁱ Recordar que $\mathbf{h}(\mathbf{B})$ actúa en el espacio de un electrón.

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

origen de medida cualquiera sea la calidad de la base atómica utilizada. De este modo, también serán independientes del origen de medida los cálculos de los tensores susceptibilidad e hipersusceptibilidad hallados por *diferencias finitas* a partir de la curva $W_a(\mathbf{B})$.

Resumiendo, para bases atómicas de tamaño finito, los valores de las componentes de la hipersusceptibilidad calculados con orbitales gaussianos son dependientes de la medida (ver sección 3.2), mientras que los calculados con orbitales de London no lo son.

	Comp.	Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock		Hartree-Fock No Perturbativo		
		Base ^j	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [C.M.] (Orb. Gaus.)	Base ^k	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ [C.M.] (Orb. Gaus.)	$X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (Orb. London)
FH	xxxx	aug-cc-pCVTZ	7,85	aug-cc-pVTZ	7,93	7,96
	zzzz		5,80		5,81	5,81
	xxxx	aug-cc-pCV5Z	7,99			
	zzzz		5,71			
H ₂ O	xxxx	aug-cc-pCVTZ	23,43	aug-cc-pVTZ	23,45	22,42
	yyyy		14,74		14,8	14,95
	zzzz		15,91		15,95	12,87
	xxxx	aug-cc-pCV5Z	23,79			
	yyyy		14,71			
	zzzz		16,12			
CH ₄	zzzz	aug-cc-pCVTZ	62,90	aug-cc-pVTZ	62,87	63,42
	zzzz	aug-cc-pCV5Z	63,24			
C ₆ H ₆	xxxx	aug-cc-pCVDZ	-480,73	aug-cc-pVDZ	-412,51	-316,46
	zzzz		-200,33		-158,50	-152,67
	xxxx	aug-cc-pCVQZ	-335,43			
	zzzz		-97,95			

Tabla 4.11: Comparación de los valores de algunas componentes de la hipersusceptibilidad magnética obtenidos con distintos métodos para las moléculas indicadas. Valores en a.u. (SI). A la izquierda: cálculos empleando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock (utilizando bases atómicas de orbitales gaussianos) efectuados como parte de este trabajo de tesis^{21,22}. A la derecha: cálculos empleando el método de Hartree-Fock No Perturbativo extraídos de la ref[29], donde en la penúltima columna se utilizan orbitales gaussianos (Orb. Gaus.) y en la última, orbitales de London (Orb. London). El origen de medida usado en los cálculos hechos con orbitales gaussianos es el centro de masa (c.m.) de la molécula.

En la Tabla 4.11 se muestran los valores de las componentes del tensor hipersusceptibilidad que tienen los cuatro índices iguales para las moléculas FH, H₂O, CH₄ y C₆H₆. Esta tabla permite comparar los valores obtenidos

^j Las bases aug-cc-pCVQZ y aug-cc-pCV5Z han sido truncadas de la manera indicada en la sección 4.2.

^k Estas bases se han tomado completamente descontraídas.

aplicando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock (calculados para esta tesis^{21,22}), con los que se observan en la ref[29] que surgen de emplear Hartree-Fock no Perturbativo.

Respecto de los cálculos a nivel Hartree-Fock no Perturbativo, únicamente se presentan en la tabla los valores que corresponden a la base más extendida utilizada en la ref[29] para cada molécula. Por otra parte, para poder efectuar una adecuada comparación de los resultados, en el caso de los cálculos correspondientes a Teoría Respuesta, se muestran tanto los valores obtenidos con una base atómica de similar calidad a la usada en la ref[29], como también los calculados con la base atómica más extendida utilizada en cada caso.

Debe mencionarse que los cálculos de la ref[29] han sido efectuados empleando los mismos sistemas de coordenadas y geometrías moleculares que fueron utilizados en los cálculos de esta tesis.

Ahora bien, a los efectos de la obtención de las componentes del tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ a nivel Hartree-Fock, el método perturbativo de Teoría Respuesta y el No Perturbativo (de orbitales gaussianos) deben dar resultados casi iguales cuando ambos cálculos se efectúan utilizando exactamente la misma base atómica (independientemente del tamaño de la misma), pero lógicamente pueden diferir ligeramente debido a la aproximación por *diferencias finitas* de las derivadas de la Ec. (1.4) que se hace en el caso No Perturbativo.

En este sentido, si se comparan los valores de la Tabla 4.11 entre el método de Teoría Respuesta y el No Perturbativo (de orbitales gaussianos), se observa que los valores de las componentes difieren en la segunda cifra decimal (tercera o cuarta cifra significativa) en todos los casos¹, con excepción del benceno donde la diferencia entre los valores es bastante mayor, ya que difieren en la segunda cifra significativa.

Para comprender el caso del benceno hay que tener en cuenta que en ambos cálculos, las bases atómicas no son exactamente las mismas y difieren levemente entre sí (ver Apéndice B). Ahora bien, esta diferencia entre las bases se hace relativamente mucho más importante en este caso porque las bases utilizadas (*aug-cc-pCVDZ* y *aug-cc-pVDZ*) son bastante más pequeñas a

¹ Deben compararse los valores numéricos (de ambos métodos) que estén sobre una misma fila de la Tabla 4.11.

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

las usadas en las otras moléculas. Dicho de otro modo, es esperable que, si ambos cálculos se hubiesen efectuado empleando exactamente la misma base, ambos resultados habrían sido mucho más parecidos también para este caso.

Por otra parte, si se comparan los valores numéricos del método Hartree-Fock No perturbativo en el cual se emplean orbitales de London con los valores hallados mediante las bases de orbitales gaussianos, claramente éstos sólo deben coincidir para cálculos al *límite de Hartree-Fock*^m. Observando la Tabla 4.11 puede verse que, para el H₂O ambos valores difieren en la segunda cifra significativa (para la componente *zzzz*), y para el CH₄ y el FH difieren en la tercera cifra significativa. Esto se debe a que con la base *aug-cc-pCVTZ* se obtienen resultados muy cercanos al *límite de Hartree-Fock*. En cambio para el benceno la diferencia entre ambos valores es mucho más grande, lo cual es razonable porque los cálculos con la base *aug-cc-pCVDZ* claramente están muy alejados del *límite de Hartree-Fock*ⁿ.

En resumen, se puede afirmar que hay una gran concordancia entre los resultados numéricos obtenidos en este trabajo de tesis con los resultados de las ref[29,30].

Por último, en estos artículos, Tellgren y colaboradores han hecho un análisis minucioso de la curva de energía $W_a(\mathbf{B})$ para campos \mathbf{B} intensos. Complementando dichos trabajos, en la ref[28] hemos efectuado un estudio similar pero empleando en los cálculos la Teoría Respuesta con el objeto de analizar el rango de validez de esta aproximación comparando los resultados con los trabajos antes citados.

^m Para justificar esta afirmación, se puede argumentar, que si una base atómica es *completa* (o al menos aproximadamente completa), lo será ya sea que la misma esté compuesta por gaussianas primitivas o que lo esté por orbitales de London (productos de una onda plana y una gaussiana).

ⁿ Para sustentar esta afirmación basta con observar en la tabla la gran diferencia entre los valores obtenidos cuando se emplea Teoría Respuesta con las bases *aug-cc-pCVDZ* y *aug-cc-pCVQZ*

4.5 Hiperapantallamientos magnéticos nucleares en moléculas pequeñas.

En esta sección se presentan cálculos numéricos del hiperapantallamiento magnético nuclear para el mismo conjunto de moléculas pequeñas seleccionado en la sección 4.2. Es decir, H₂, FH, H₂O, NH₃ y CH₄. Para cada molécula se ha calculado los hiperapantallamientos en un núcleo de hidrógeno y en el núcleo pesado de la molécula. Esta sección se basa en los resultados publicados en la ref[26].

Los cálculos numéricos se han efectuado utilizando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock (Hartree-Fock Acoplado, CHF) y han sido implementados con el código Dalton⁶⁰.

Para representar la función de onda electrónica del estado fundamental de las moléculas se ha empleado el mismo conjunto de bases atómicas que fuera utilizado en la sección 4.2. Estas bases son: *aug-cc-pCVDZ*, *aug-cc-pCVTZ*, *aug-cc-pCVQZ* y *aug-cc-pCV5Z*, las cuales nuevamente son rotuladas de I a IV. Cabe aclarar que para los cálculos presentados en esta sección, a diferencia de lo hecho en los cálculos de la sección 4.2, dichas bases no han sido truncadas, es decir que se han conservado las funciones atómicas tipo *f*, *g* y *h* en todos los casos.

Por simplicidad se supone que se tiene un medio en fase desordenada y se trabaja con el promedio isótropo Σ_{iso}^I del tensor hiperapantallamiento. De todos modos, en la ref[26] se reportan todas las componentes del hiperapantallamiento en los núcleos para las moléculas estudiadas.

Siguiendo un procedimiento similar al utilizado en la sección 4.2, para evaluar la calidad de los valores obtenidos del hiperapantallamiento isótropo Σ_{iso}^I en las distintas moléculas, se han efectuado los cálculos de Σ_{iso}^I para cada base atómica en dos orígenes de medida distintos. Cabe recordar que cuanto más próximos entre sí sean los valores calculados en distintos orígenes (para una dada base), tanto más cercano es el resultado al límite de Hartree-Fock, lo cual brinda un criterio cuantitativo para evaluar la calidad del cálculo (ver sección 3.2).

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

En la Tabla 4.12 se muestran los valores de Σ_{iso}^{H1} (hiperapantallamiento isótropo en el núcleo H1) para la molécula de H₂ y los valores de Σ_{iso}^O y Σ_{iso}^H (hiperapantallamientos en el núcleo pesado y en el hidrógeno^o respectivamente) para la molécula H₂O. Cabe destacar que como notación accesoria se indica en *negrilla* el núcleo en el cual se calcula el hiperapantallamiento (por ejemplo H₂**O** para indicar Σ_{iso}^O). Los cálculos han sido efectuados utilizando dos orígenes de medida, el cual ha sido indicado entre corchetes.

Base	H ₂		H ₂ O		H ₂ O	
	Σ_{iso}^{H1} [H1]	Σ_{iso}^{H1} [H2]	Σ_{iso}^O [O]	Σ_{iso}^O [H]	Σ_{iso}^H [H]	Σ_{iso}^H [O]
I	32,37	15,36	-2132,41	-2393,65	88,08	29,65
II	20,84	16,45	-2273,97	-2319,84	34,66	30,65
III	19,99	17,34	-2305,23	-2311,01	32,17	31,40
IV	18,72	18,50	-2313,21	-2316,47	31,72	31,55

Tabla 4.12: Hiperapantallamientos en un núcleo de H₂, en el núcleo pesado y un núcleo de hidrógeno de H₂O. Cálculos efectuados en dos orígenes de medida (indicado entre corchetes). Valores en ppm a.u.(SI).

En cada caso, la columna de la izquierda corresponde al cálculo con origen en el propio núcleo en el que se calcula el hiperapantallamiento y la columna de la derecha corresponde al cálculo con origen en otro núcleo de la molécula.

La Tabla 4.12 permite estudiar el *grado de convergencia* respecto del límite de Hartree-Fock de cada una de las cuatro bases en los tres casos seleccionadas, pudiéndose observar que la diferencia entre los valores de Σ_{iso}^I calculados en ambos orígenes disminuye al aumentar el tamaño de la base. También puede apreciarse dicha convergencia comparando los valores obtenidos entre las distintas bases para cada origen por separado. Lógicamente con la base más extensa (base IV) se obtienen los resultados “más próximos” al *límite de Hartree-Fock*. Cabe destacar, que con la base II ya se obtiene el valor “correcto” de la primera cifra significativa de Σ_{iso}^I y, para el caso de H₂**O**, una muy buena aproximación de la segunda cifra significativa (similarmemente a lo que ocurre con la hipersusceptibilidad estudiada en la sección 4.2).

^o Para las moléculas estudiadas en esta sección no es necesario indicar sobre cuál núcleo de hidrógeno se calcula el hiperapantallamiento isótropo, porque (para estos sistemas) todos ellos son equivalentes para dicho cálculo.

En la Tabla 4.13 se muestran los valores de Σ_{iso}^I en los núcleos pesados para las moléculas **CH₄**, **NH₃** y **FH**. En la misma solamente se presentan los cálculos obtenidos para las dos bases de mayor calidad utilizadas.

CH ₄			NH ₃			FH		
Base	Σ_{iso}^C [C]	Σ_{iso}^C [H]	Base	Σ_{iso}^N [N]	Σ_{iso}^N [H]	Base	Σ_{iso}^F [F]	Σ_{iso}^F [H]
II	-3748,3	-3735,9	II	-3601,3	-3612,7	III	-937,9	-932,4
III	-3790,8	-3789,9	III	-3642,0	-3647,2	IV	-938,7	-938,4

Tabla 4.13: Hiperapantallamientos isótopos en el núcleo pesado para las moléculas indicadas. Cálculos efectuados en dos orígenes de medida (indicado entre corchetes). Valores en ppm a.u.(SI).

En forma similar, en la Tabla 4.14 se presentan los valores de Σ_{iso}^H para las mismas moléculas de la tabla anterior. Mostrándose las dos bases más extensas utilizadas en cada caso.

CH ₄			NH ₃			FH		
Base	Σ_{iso}^H [H]	Σ_{iso}^H [C]	Base	Σ_{iso}^H [H]	Σ_{iso}^H [N]	Base	Σ_{iso}^H [H]	Σ_{iso}^H [F]
II	-62,18	-66,06	III	-2,14	-2,94	III	39,06	35,99
III	-63,64	-64,30	IV	-2,20	-2,55	IV	36,94	36,03

Tabla 4.14: Hiperapantallamiento isótopo en un núcleo de hidrógeno para las moléculas indicadas. Cálculos efectuados en dos orígenes de medida (indicado entre corchetes). Valores en ppm a.u.(SI).

A partir de las tablas anteriores, puede analizarse cuantitativamente el *grado de invariancia* respecto del cambio de origen de medida de los distintos hiperapantallamientos isótopos Σ_{iso}^I calculados. Para los hiperapantallamientos en los núcleos pesados (Σ_{iso}^O , Σ_{iso}^C , Σ_{iso}^N y Σ_{iso}^F) en todos los casos la diferencia porcentual de valores entre los dos orígenes evaluados es menor o del orden del 0,1%. Mientras que para los hiperapantallamientos en el hidrógeno (Σ_{iso}^H) dicha diferencia porcentual es del orden de entre 2% y el 0,5% para **FH**, **H₂O** y **CH₄**, y excepcionalmente del 20% para **NH₃**. (Este valor inusual está relacionado con que el módulo de Σ_{iso}^H para esta molécula es un orden de magnitud mas chico que en las otras moléculas. Esto se debe a que en este caso $\Sigma_{xxxx}^H + \Sigma_{zzzz}^H \approx -\Sigma_{yyyy}^H$, lo cual conduce a que el valor de Σ_{iso}^H sea un orden de magnitud menor al que tienen las componentes individuales.)

A su vez, la diferencia porcentual entre los valores de Σ_{iso}^I (en un origen fijo) entre las dos “mejores” bases (ya sea la base III y IV o bien la II y III según el

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

caso) es menor o del orden del 1% para los hiperapantallamientos en los núcleos pesados y del orden de entre el 6% y el 3% para Σ_{iso}^H [H] en todas las moléculas. Con lo cual, en todos los casos los resultados pueden considerarse “suficientemente cercanos” al *límite de Hartree-Fock*. Cabe destacar que los hiperapantallamientos en los núcleos pesados tienen un *grado de convergencia* mayor respecto a dicho *límite de Hartree-Fock*, al menos cuando se analizan (como se ha hecho aquí) diferencias porcentuales relativas. Pero esta última afirmación no es necesariamente válida si se analizan las diferencias absolutas en lugar de porcentajes relativos.

A modo de resumen, en la Tabla 4.15 se presentan los valores de Σ_{iso}^I que se consideran convergidos al límite de Hartree-Fock (calculados con la base más extensa y con origen de medida en el propio núcleo en que se calcula el hiperapantallamiento) para las cinco moléculas estudiadas. Los Σ_{iso}^I en los núcleos pesados han sido agrupados en la tabla de la derecha, mientras que los Σ_{iso}^H están agrupados en la tabla de la izquierda.

Molécula	Base	σ_{iso}^H [H]	Σ_{iso}^H [H]
FH	IV	28,13	36,94
H₂O	IV	30,45	31,72
CH₄	III	31,42	-63,64
NH₃	IV	31,52	-2,20
H ₂	IV	26,46	18,72

Molécula	Base	σ_{iso}^I	Σ_{iso}^I
FH	IV	414,3	-938,7
H₂O	IV	327,4	-2313,2
CH₄	III	193,8	-3790,8
NH₃	III	262,1	-3642,0

Tabla 4.15: Apantallamientos e hiperapantallamientos isotropos en los núcleos indicados en negrilla para las moléculas indicadas (en la tabla de la izquierda, núcleos de hidrógeno y en la de la derecha, núcleos pesados). Apantallamientos en ppm, hiperapantallamientos en ppm a.u.(SI). Se ha utilizado la base de mayor calidad y el origen de medida se ha tomado en el propio núcleo en que se calcula el apantallamiento y el hiperapantallamiento.

Como información complementaria se presentan los apantallamientos isotropos σ_{iso}^I asociados,^P destacándose que son positivos para estos sistemas. En cambio la “corrección” dada por Σ_{iso}^I toma valores positivos y negativos. También cabe hacer notar que los hiperapantallamientos Σ_{iso}^I en los núcleos pesados son entre 10^2 y 10^3 veces mayores en módulo que los valores de Σ_{iso}^H .

^P También calculados empleando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock.

Otro aspecto para remarcar es que para los núcleos pesados las cantidades σ_{iso}^I y Σ_{iso}^I tienen signos opuestos (esta característica también se observa en las moléculas estudiadas en la sección 6.4). Con lo cual, según la Ec. (2.28), el módulo del apantallamiento isótropo en el núcleo pesado $\sigma_{iso}^I(B)$ disminuye ante la presencia de un campo magnético intenso.

A partir de los valores presentados en la Tabla 4.15 puede verse que el hiperapantallamiento Σ_{iso}^I es muy difícil de medir en laboratorio para los sistemas estudiados en esta sección. Tomemos como ejemplo el CH_4 o el NH_3 , en ambos casos el hiperapantallamiento Σ_{iso}^C y Σ_{iso}^N es aproximadamente $-3,7 \times 10^3 \text{ ppm au(SI)} \approx -7 \times 10^{-8} \text{ ppm T}^{-2}$. Con lo cual, si se supone por caso un campo magnético externo $B=100\text{T}$, la corrección al apantallamiento isótropo esta dada por $\frac{1}{2} \Sigma_{iso}^I B^2 \approx -3,5 \times 10^{-4} \text{ ppm}$, siendo éste un valor muy difícil de medir en la actualidad.

En el capítulo 6 (más concretamente en la sección 6.4) se presentan una serie de compuestos nitrosos (RNO) e isodiacenos (RNN) en los cuales Σ_{iso}^N tal vez pueda llegar a ser medido en el corto plazo dado el orden de magnitud estimado en esos sistemas.

4.6 Invariancia de medida del hiperapantallamiento magnético nuclear

Como ya se ha mencionado en la sección 3.1 todos los operadores que intervienen en los distintos términos de las Ec. (2.25) y (2.26) dependen del origen de coordenadas empleado para el cálculo de los tensores $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$ y $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$, con lo cual cada uno de esos términos individualmente también depende del origen, aún en el caso en que estas propiedades no dependan globalmente del origen de coordenadas, como es por ejemplo, en los cálculos al límite de Hartree-Fock. Mostrando los resultados de algunas moléculas particulares, analizaremos globalmente el comportamiento de los distintos términos de la Ec. (2.26). Para simplificar el análisis, en vez de trabajar separadamente con las

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

diferentes componentes tensoriales de $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$, se estudiará el promedio isótropo Σ_{iso}^I .

Haciendo el promedio isótropo término a término en la Ec. (2.26) se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle \Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I \rangle &= \Sigma_{iso}^I = -\langle \{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta \}_{-3} \rangle + 3\langle \{ \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl}, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta \}_{-2} \rangle \\ &\quad - 3\langle \{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{\chi}_{\gamma\delta}^d \}_{-2} \rangle + 3\langle \{ \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl}, \hat{\chi}_{\gamma\delta}^d \}_{-1} \rangle \\ &= \Sigma_{Bmmm}^I + \Sigma_{\sigma mm}^I + \Sigma_{Bm\chi}^I + \Sigma_{\sigma\chi}^I \end{aligned} \quad (4.1)$$

A las cantidades $\Sigma_{Bmmm}^I = -\langle \{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta \}_{-3} \rangle$, $\Sigma_{\sigma mm}^I = 3\langle \{ \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl}, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta \}_{-2} \rangle$, $\Sigma_{Bm\chi}^I = -3\langle \{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{\chi}_{\gamma\delta}^d \}_{-2} \rangle$ y $\Sigma_{\sigma\chi}^I = 3\langle \{ \hat{\sigma}_{\alpha\beta}^{dl}, \hat{\chi}_{\gamma\delta}^d \}_{-1} \rangle$ se las denominará *promedios isótopos parciales* (o bien *promedios parciales*) de Σ_{iso}^I .

Aprovechando el hecho de que para efectuar el cálculo del tensor $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$ empleando Teoría Respuesta por medio del código Dalton se deben evaluar por separado cada uno de los 10 términos de la Ec. (2.26), ha sido relativamente simple hallar dichos *promedios parciales*.

En la Tabla 4.16 se muestran los *promedios isótopos parciales* para un grupo de moléculas. Los mismos han sido obtenidos usando la aproximación de Hartre-Fock y calculados en dos orígenes de coordenadas distintos.

Molécula	Base	Origen	Σ_{Bmmm}^I	$\Sigma_{Bm\chi}^I$	$\Sigma_{\sigma mm}^I$	$\Sigma_{\sigma\chi}^I$	Σ_{iso}^I
NH ₃	aug-cc-pCVQZ	N	-3444,5	-249,4	-32,7	84,7	-3642,0
		H	-3503,6	-193,7	73,9	-23,7	-3647,2
NH ₃	aug-cc-pCV5Z	H	-136,38	89,34	-15,73	60,58	-2,20
		N	-34,20	22,13	78,09	-68,57	-2,55
H ₂ O	aug-cc-pCV5Z	H	-90,78	90,69	-14,74	46,54	31,72
		O	28,69	1,75	59,18	-58,06	31,56
He	aug-cc-pCV5Z	He	0,00	0,00	0,00	23,58	23,58
		2 a.u.	-105,68	105,74	106,18	-82,72	23,52

Tabla 4.16: Cálculo de los *promedios parciales* del hiperapantallamiento isótropo del núcleo marcado en negrilla^q, utilizando los dos orígenes indicados y empleando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock. La última columna contiene el hiperapantallamiento total (Σ_{iso}^I) y es la suma de las 4 columnas anteriores. Valores en ppm a.u.(SI)

^q Para las moléculas de la tabla que contienen núcleos de H, no se necesita indicar en estos casos cuál núcleo se toma para el cálculo del hiperapantallamiento isótropo, porque, a los efectos de este cálculo, los núcleos de H son equivalentes para estas moléculas.

Las moléculas seleccionadas en esta tabla permiten mostrar en forma concreta cómo los distintos términos de la Ec. (2.26) dependen individualmente del origen, pero en los dos orígenes la suma de las distintas contribuciones da prácticamente el mismo hiperapantallamiento, lo cual quiere decir que estos cálculos pueden considerarse muy cercanos al límite de Hartree-Fock. De hecho se han efectuado con las bases más extensas empleadas para estas moléculas. Tal vez el ejemplo más claro para mostrar cómo se modifica el valor de los distintos términos de la Ec. (2.26) al cambiar el origen de medida sea el del átomo de He. En este caso, el valor de Σ_{iso}^{He} , obtenido en el cálculo con origen en el propio núcleo, proviene únicamente del *promedio parcial* $\Sigma_{\sigma_z}^{He}$. En cambio, en el cálculo con origen a 2a.u. de distancia del núcleo los 4 *promedios parciales* son distintos de cero, pero su suma da aproximadamente el mismo valor que el obtenido en el cálculo con origen en el propio átomo de He.

En el caso de los cálculos de Σ_{iso}^H (hiperapantallamiento en el núcleo H), tanto para la molécula NH_3 como para H_2O , todos los *promedios parciales* son distintos de cero para ambos orígenes de medida. Pero además, cada promedio parcial cambia enormemente entre un origen y otro, llegando inclusive a producirse cambios de signo en algunos de estos *promedios* (en el caso del H_2O cambian de signo 3 de los 4 *promedios parciales*), lo cual contrasta con el alto grado de convergencia de la suma de dichos promedios dada por Σ_{iso}^H .

Respecto al cálculo de Σ_{iso}^N (hiperapantallamiento en el núcleo N, el núcleo pesado de la molécula) se puede destacar que, si bien al igual que en los casos anteriores los cuatro promedios parciales difieren de un origen a otro, el *promedio parcial* Σ_{Bmmmm}^N es de 10 a 100 veces mayor que los otros *promedios*. Sin embargo, es nuevamente la contribución de los otros términos la que conduce a que el Σ_{iso}^N sea prácticamente invariante para esta base (el cálculo en ambos orígenes difiere sólo en 0,2% en este caso).

Las grandes variaciones entre los valores de los distintos términos de Ec. (2.26) al cambiar el origen de coordenadas (o equivalentemente origen de medida) impiden, en principio, hacer alguna interpretación física de cada uno de ellos individualmente.

Cálculos numéricos de la hipersusceptibilidad magnética y del hiperapantallamiento magnético nuclear.

Cabe mencionar que un análisis completamente análogo al desarrollado aquí puede hacerse con el tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ para estudiar el comportamiento de los distintos términos que intervienen en la Ec. (2.25) ante un cambio en el origen de coordenadas. De manera idéntica a lo hecho en la Ec (4.1), promediando la Ec. (2.25) se pueden definir los *promedios parciales* de X_{iso} . Con ejemplos numéricos, puede verse que también los *promedios parciales* de X_{iso} dependen del origen de medida, aún para cálculos de X_{iso} hechos al límite de Hartree-Fock.

5 Efectos de un campo magnético intenso sobre la densidad electrónica

El campo magnético intenso produce modificaciones, efectos concretos en la densidad electrónica de átomos y moléculas, que causan justamente la respuesta no lineal descrita precedentemente.

La densidad electrónica de átomos y moléculas en presencia de un campo magnético intenso \mathbf{B} externo, estático y homogéneo se describe por medio de una serie de potencias pares en el campo externo:

$$\rho(\mathbf{B}) = \rho^{(0)} + \frac{1}{2} \rho^{B_\alpha B_\beta} B_\alpha B_\beta + \dots \quad (5.1)$$

Los términos de primer orden en el campo externo son idénticamente nulos para cualquier sistema par en el tiempo, dado que el hamiltoniano perturbativo de primer orden $\hat{H}^{(1)}$ contiene operadores imaginarios puros^a (ver Ec. (2.9)). En particular ello se cumple para todos los sistemas moleculares de capa cerrada. Por las mismas razones, el vector densidad de corriente \mathbf{J} se escribe como una serie de potencias impares en el campo magnético externo:

$$\mathbf{J}(\mathbf{B}) = \mathbf{J}^{B_\alpha} B_\alpha + \dots \quad (5.2)$$

Los sistemas moleculares de capa cerrada tienen un estado fundamental singlete, que se puede representar mediante una función de onda real, lo cual conduce a que la densidad de corriente en ausencia de campo sea nula^b.

La densidad de segundo orden $\rho^{B_\alpha B_\beta}(\mathbf{r})$ tiene en cuenta los cambios que el campo externo induce en la densidad electrónica. Integrando término a término la Ec. (5.1) en todo el espacio se verifica que:

^a Siempre que estos operadores estén expresados en la representación de coordenadas.

^b Recordar que, en general, en ausencia de campo magnético, se tiene:

$$J_\alpha(\mathbf{r}) = \text{Im} \left[\int \dots \int \Psi^*(r, \omega_1, r_2, \omega_2, \dots, r_n, \omega_n) \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \Psi(r', \omega_1, r_2, \omega_2, \dots, r_n, \omega_n) \Big|_{r=r'} dr_2 d\omega_2 \dots dr_n d\omega_n \right]$$

donde las variables mudas ω_i representan la integración sobre las “coordenadas de espín”.

$$\int \rho^{B_\alpha B_\beta}(\mathbf{r}) d^3 r = 0 \quad (5.3)$$

donde se ha utilizado que $\int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{B}) d^3 r = \int \rho^{(0)}(\mathbf{r}) d^3 r = n$, con n el número de electrones.

Si bien el orden de magnitud de esta corrección a la densidad electrónica es sumamente pequeño, su comportamiento da información sobre la distorsión de la carga electrónica que muestra una respuesta no lineal ante un campo magnético intenso.

El método Hartree-Fock acoplado (aplicado al cálculo de la hipersusceptibilidad magnética) permite desarrollar en forma natural la densidad electrónica como una serie de potencias del campo externo \mathbf{B} . Más concretamente, a partir de la Ec. (2.65) y recordando que a nivel Hartree-Fock la densidad electrónica se escribe:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{B}) = 2 \sum_{i,j}^m R_{ij}(\mathbf{B}) \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (5.4)$$

(donde se utiliza la notación establecida en las secciones 2.4.1 y 2.4.1.1), la densidad perturbada a segundo orden en el campo \mathbf{B} está dada por^c:

$$\rho^{B_\alpha B_\beta}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i,j}^m R_{ij}^{B_\alpha B_\beta} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

Mientras que la densidad en ausencia de campo es:

$$\rho^{(0)}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i,j}^m R_{ij}^{(0)} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (5.6)$$

Cabe destacar que, $\rho^{B_\alpha}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i,j}^m R_{ij}^{B_\alpha} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0$ en concordancia con la Ec.

(5.1), debido a que la matriz $R_{ij}^{B_\alpha}$ es antisimétrica (ver sección 2.4.1.1).

Otro punto para remarcar es que la Ec. (5.3) es equivalente a la expresión:

$$\sum_{i,j}^m R_{ij}^{B_\alpha B_\beta} S_{ij} = 0 \quad (5.7)$$

esta ecuación se verifica independientemente del tamaño de la base atómica.

Todos los mapas de la densidad perturbada $\rho^{B_\alpha B_\beta}(\mathbf{r})$ presentados en las siguientes secciones de este capítulo han sido calculados empleando un

^c En estas expresiones se ha supuesto que los m orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ que constituyen la base atómica son reales.

código desarrollado específicamente para este trabajo de tesis que utiliza como base algunos módulos del código SYSMO (ver sección 4.1).

El estudio de la *densidad perturbada a segundo orden* $\rho^{B_\alpha B_\beta}(\mathbf{r})$ se ejemplifica en gases nobles y moléculas cíclicas.

5.1 Gases nobles.

Se estudia en primera instancia la densidad perturbada $\rho^{B_\alpha B_\beta}(\mathbf{r})$ en gases nobles porque al ser sistemas monoatómicos, tienen la peculiaridad de ser los más sencillos con capa cerrada. En esta sección se resumen los resultados publicados en la ref[24].

Para los gases nobles, la densidad electrónica $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ en ausencia de campo magnético \mathbf{B} tiene simetría esférica. El campo magnético produce una deformación en la estructura electrónica del átomo.

Comenzaremos analizando por simplicidad el caso del átomo de helio. Sin pérdida de generalidad, se puede elegir el eje z coincidente con la dirección del campo externo \mathbf{B} aplicado. Con lo cual, particularizando la Ec. (5.1) se tiene que la dependencia de la densidad electrónica con el campo magnético está dada por $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{B}) = \rho^{(0)}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \rho^{B_z B_z}(\mathbf{r}) \cdot B^2$.

En las siguientes figuras se muestra la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ en dos planos diferentes, tomando en la Figura 5.1 el plano x-y ($z=0$) perpendicular al campo \mathbf{B} y en la Figura 5.2 el plano x-z ($y=0$) paralelo al campo. El cálculo se ha efectuado utilizando la base *t-aug-cc-pV5Z* donde se han truncado las funciones atómicas superiores a las del tipo *f*.^d

^d Las mismas han sido truncadas por la razón explicada en la sección 4.2.

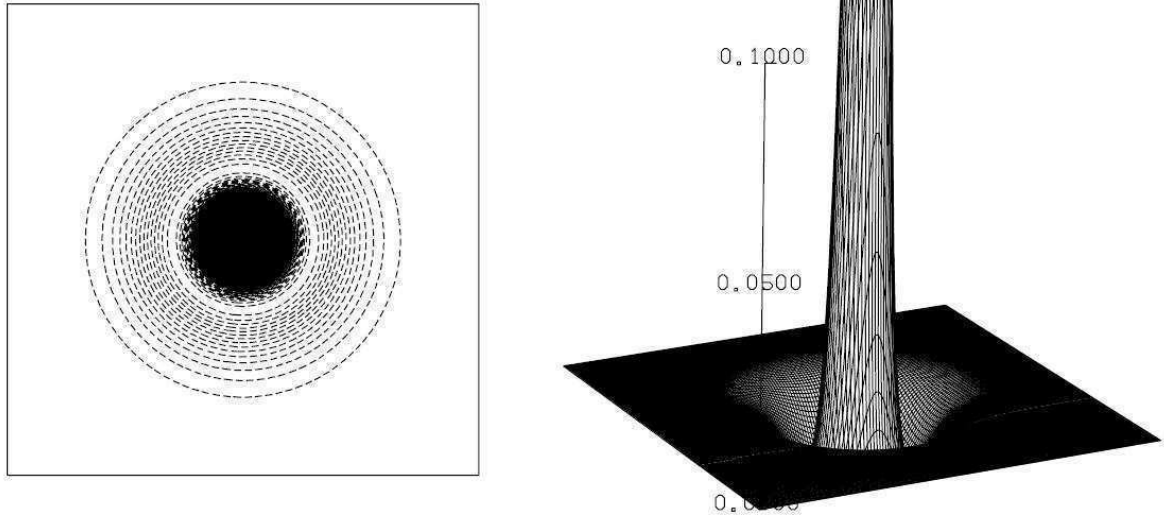


Figura 5.1: Densidad perturbada $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$, en a.u.(SI), para el átomo de helio. Se observa el corte del plano x-y ($z=0$) con el núcleo del átomo ubicado en el origen de coordenadas. La región mostrada es un cuadrado de 10 bohr de lado. A la izquierda se tiene el gráfico de curvas de nivel, las líneas punteadas indican valores negativos y las líneas llenas valores positivos. El valor del incremento (o decremento) entre una curva de nivel y otra es de 1×10^{-3} a.u.(SI). En el gráfico tridimensional de la derecha se presenta $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$ versus coordenadas x,y. (no se grafican los valores mayores a 0,1 a.u.(SI)). El mínimo y el máximo calculados (para el plano $z=0$) son -0,015 a.u.(SI) y 1,64 a.u.(SI)

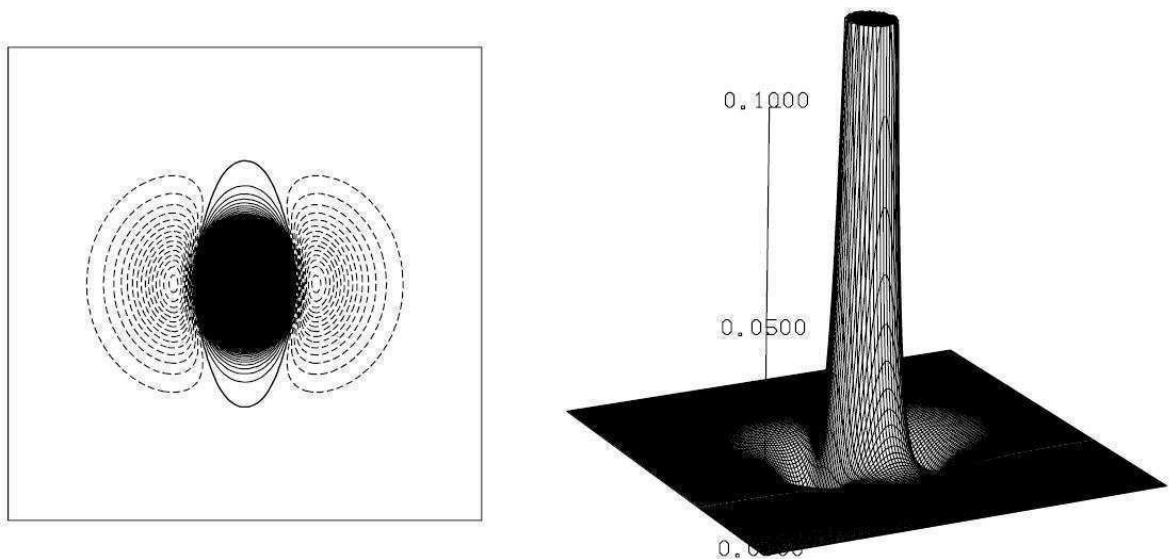


Figura 5.2: Densidad perturbada $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$, en a.u.(SI), para el átomo de helio. Se observa el corte del plano x-z ($y=0$). La región mostrada es un cuadrado de 10 bohr de lado. Las convenciones de los gráficos son las mismas que en la Figura 5.1. El valor del incremento entre una curva de nivel y otra es de 1×10^{-3} a.u.(SI). En el gráfico tridimensional no se grafican los valores mayores a 0,1 a.u.(SI). El mínimo y el máximo calculados (para el plano $y=0$) son -0,015 a.u.(SI) y 1,64 a.u.(SI).

En el átomo de helio, el campo magnético externo \mathbf{B} “rompe” la simetría esférica de la densidad de carga en ausencia de campo, observándose un

Efectos de un campo magnético intenso sobre la densidad electrónica

“estiramiento” en la distribución de la densidad de carga debido a la presencia del campo \mathbf{B} . La carga se concentra en la dirección del campo formando una estructura semejante a un elipsoide de revolución prolado cuyo eje mayor está en la dirección de \mathbf{B} (dicho fenómeno se visualiza claramente en la Figura 5.2). En los gráficos de *curvas de nivel* de ambas figuras se puede ver cómo la distribución de carga electrónica se desplaza desde la periferia de la región atómica hacia el centro de la misma, obteniéndose valores negativos de la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ en la región externa al átomo y positivos en la región “interior” del átomo. El radio de la región de concentración de carga (es decir, la región positiva de la Figura 5.1) es de aproximadamente 1 bohr que es similar al radio atómico del helio.

Estos cambios en la densidad de carga electrónica producidos por el campo \mathbf{B} pueden ser interpretados apelando a argumentos sencillos basados en la expresión de la fuerza de Lorentz actuando sobre la nube electrónica dada por la electrodinámica clásica. La fuerza que “siente” un elemento de volumen d^3r en la posición \mathbf{r} está dada por:

$$d\mathbf{F} = \mathbf{J}(\mathbf{r}) \times \mathbf{B} d^3r \quad (5.8)$$

Recordando que, para los sistemas estudiados, el vector densidad de corriente inducida depende, al orden más bajo, linealmente del campo \mathbf{B} ($\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}^{B_\alpha}(\mathbf{r}) B_\alpha$), se tiene que la fuerza $d\mathbf{F}$ actuando sobre la carga contenida en el elemento de volumen d^3r es proporcional al campo magnético al cuadrado, B^2 , al igual que la corrección magnética de la densidad electrónica $\rho^{B_\alpha B_\beta}(\mathbf{r})$. De manera que se puede interpretar que la presencia del campo magnético externo \mathbf{B} induce una densidad de corriente $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ que a su vez interactúa con el propio campo \mathbf{B} y como consecuencia de dicha interacción genera un desplazamiento de la densidad de carga electrónica representado por la densidad perturbada $\rho^{B_\alpha B_\beta}(\mathbf{r})$. Aplicando un razonamiento semi-clásico se puede interpretar que el desplazamiento de la carga electrónica se produce para balancear la fuerza de Lorentz (Ec. (5.8)) sobre cada elemento de volumen cargado, d^3r , con las otras fuerzas presentes en el sistema (las de interacción electrón-núcleo y electrón-electrón) cuya magnitud también se ve modificada por la redistribución de la carga electrónica. Por otra parte desde

un punto de vista puramente cuántico, el teorema del hipervirial aplicado al momento cinético $\hat{\pi}^e$ (también conocido como teorema de la fuerza) permite afirmar que el valor medio de las fuerzas que actúan sobre los electrones es nulo.⁶³ Dicho de otra manera, la densidad de carga se redistribuye de manera tal de alcanzar un nuevo estado de equilibrio que minimiza la energía del sistema ante la presencia del campo \mathbf{B} .⁵⁶

Concretamente en el caso del helio, el campo externo $\mathbf{B} = B_z \hat{z}$ induce una densidad de corriente diamagnética^f $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}^{B_z}(\mathbf{r})B_z$ alrededor del núcleo (cuyas líneas de corriente son cualitativamente similares a las que se observa en el gráfico de la izquierda de la Figura 5.5 para el sistema H_6). La Ec. (5.8) predice una fuerza centrípeta que produce la redistribución de la carga $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ como un efecto de segundo orden en el campo externo.

El efecto de *estiramiento (o concentración) de la distribución de carga* en la dirección del campo magnético observado en la Figura 5.2 también se visualiza en los otros gases nobles estudiados en la Ref[24]. Para mostrar otro ejemplo, en la Figura 5.3 se presenta un “corte” de la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ en el plano $x-z$ ($y=0$) para el átomo de argón. Nuevamente se ha utilizado la base *t-aug-cc-pV5Z* truncando los orbitales superiores a los del tipo *f*. En esa figura puede observarse claramente el efecto mencionado obteniéndose nuevamente una estructura similar a un elipsoide prolado. Sin embargo, a diferencia del caso sencillo del átomo de helio, en este caso la densidad $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ tiene un conjunto de máximos y mínimos locales en la región cercana al núcleo. Esta estructura de máximos y mínimos está asociada al efecto del campo magnético externo sobre las capas electrónicas internas del átomo.

^e Ver Ec. (2.1).

^f Es decir, una densidad de corriente que induce un momento magnético contrario a la dirección del campo externo.

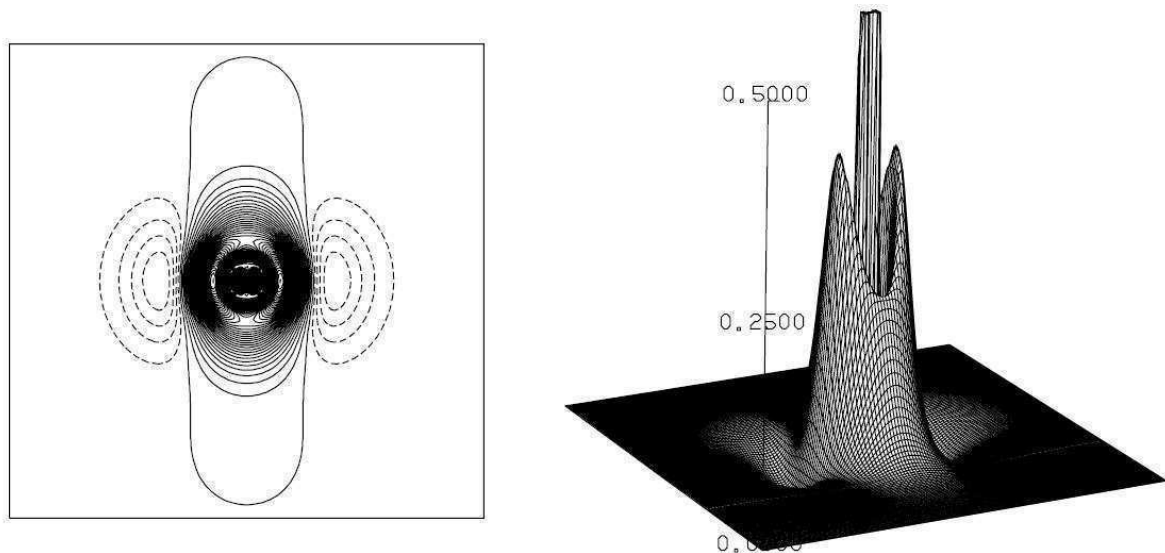


Figura 5.3: Densidad perturbada $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$, en a.u.(SI), para el átomo de argón. Se observa el corte del plano x-z ($y=0$) con el núcleo del átomo ubicado en el origen de coordenadas. La región mostrada es un cuadrado de 13 bohr de lado. Las convenciones de los gráficos son las mismas que en la Figura 5.1. El valor del incremento entre una curva de nivel y otra es de 9×10^{-3} a.u.(SI). En el gráfico tridimensional no se grafican los valores mayores a 0,5 a.u.(SI). El mínimo y el máximo calculados (para el plano analizado) son -0,33 a.u.(SI) y 2,88 a.u.(SI)

5.2 Otros sistemas donde se observa el efecto de “concentración” de la densidad de carga electrónica

En esta sección se presentan a modo de ejemplo otros dos sistemas donde puede observarse el mismo efecto de *concentración* de la densidad de carga electrónica que se presenta en el caso de los gases nobles. Dichos sistemas son: el ciclo H_6 y el fullereno (C_{60}) publicados en las referencias [22] y [25] respectivamente.

Además de los gráficos de densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$, en ésta y en las siguientes secciones de este capítulo se reproducen también algunos gráficos de densidad de corriente $\mathbf{J}^{B_z}(\mathbf{r})$ (a primer orden perturbativo en el campo \mathbf{B}) publicadas por otros autores^{38,39} a los efectos de poder comparar ambas densidades⁹.

⁹ Los gráficos de densidad de corriente están calculados empleando diferentes métodos y/o bases a las que hemos utilizado en esta tesis para calcular la densidad de carga perturbada, pero esto no invalida los argumentos cualitativos que se presentan en este capítulo.

En primer lugar analizaremos el sistema aromático H_6 de geometría plana y forma de anillo^h (optimizado utilizando el código GAUSSIAN⁶⁴). Como es sabido el H_6 no forma una molécula estable pero es un sistema modelo sencillo que usualmente se utiliza para estudiar el fenómeno de la aromaticidad.⁶⁵

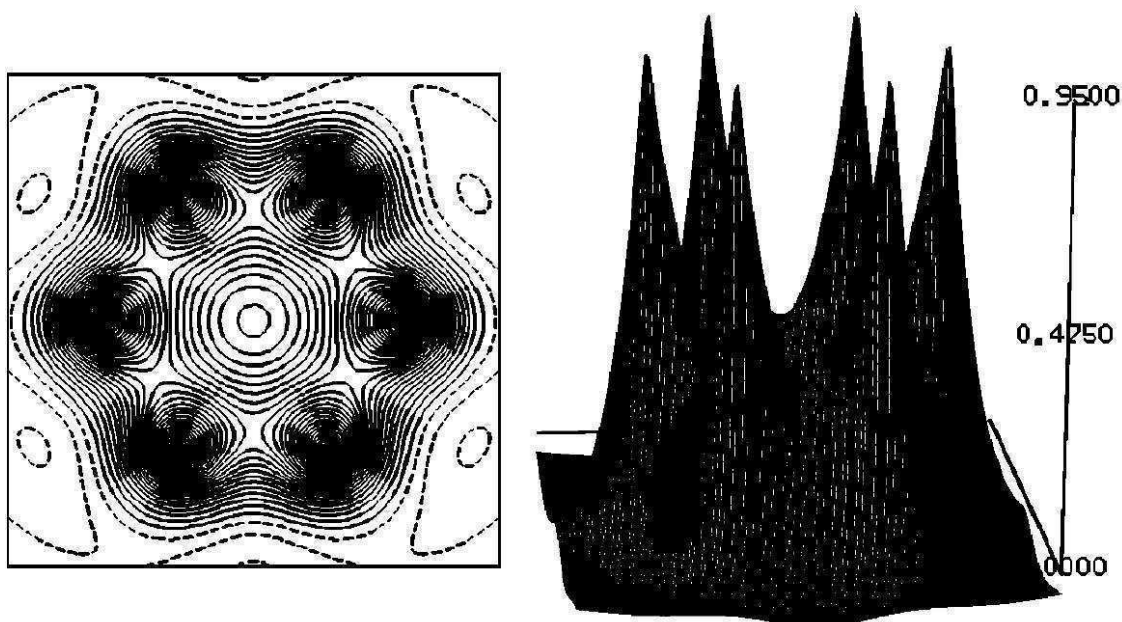


Figura 5.4: Densidad perturbada $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$, en a.u.(SI), para el sistema modelo H_6 . Se observa el corte del plano x-y ($z=0$) que corresponde al plano molecular. La región mostrada es un cuadrado de 6 bohr de lado. Las convenciones de los gráficos son las mismas que en la Figura 5.1. El valor del incremento entre una curva de nivel y otra es de 3×10^{-2} a.u.(SI). El mínimo y el máximo calculados (para el plano analizado) son -0,09 a.u.(SI) y 0,94 a.u.(SI).

^h La distancia entre dos átomos de hidrógenos consecutivos es $r_{H,H}=1,8865$ bohr. La geometría ha sido optimizada mediante el método DFT-BLYP usando la base atómica D95**.

Efectos de un campo magnético intenso sobre la densidad electrónica

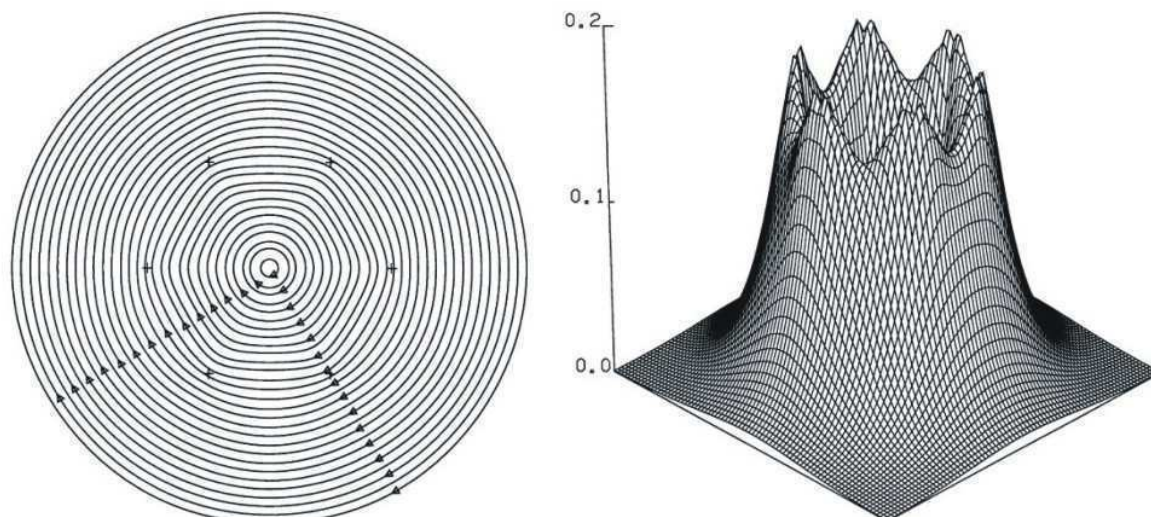


Figura 5.5: Densidad de corriente perturbada \mathbf{J}^{Bz} , en a.u.(Gaussiano), del sistema modelo H_6 extraído de la ref[38] (corresponde a la figura 9 de la misma). Se grafica el plano molecular x - y ($z=0$). A la izquierda: líneas de corriente en las cuales se indica con flechas el sentido de la corriente. En el gráfico tridimensional de la derecha se presenta el módulo de \mathbf{J}^{Bz} versus coordenadas x,y .

En la Figura 5.4 se muestra la densidad perturbada $\rho^{BzBz}(\mathbf{r})$ para el H_6 . La base utilizada es *aug-cc-pCV5Z* (truncando las funciones atómicas superiores a las del tipo f). Además, en la Figura 5.5 se reproduce el gráfico de densidad de corriente $\mathbf{J}^{Bz}(\mathbf{r})$ extraído de la ref[38]. En ambas figuras se grafica el plano molecular (x - y). El campo magnético externo aplicado $\mathbf{B} = B\hat{z}$ es perpendicular a dicho plano y su sentido es “saliente del papel”. Los “picos” de ambas figuras están ubicados en las posiciones de los hidrógenos.

Como puede observarse en la Figura 5.5 el campo \mathbf{B} induce una corriente puramente diamagnética (puesto de manifiesto en el sentido horario de todas las líneas de corriente). Esta corriente diamagnética produce una fuerza de Lorentz centrípeta que es responsable de que la carga se redistribuya de la manera que se manifiesta en la Figura 5.4, donde puede verse que hay un desplazamiento de la carga electrónica desde la periferia del anillo de átomos de hidrógeno hacia el centro del mismo. Es decir que se produce un fenómeno de *concentración de carga* muy similar al observado en los gases nobles. Cabe destacar que en este caso sólo se observa el efecto cuando el campo \mathbf{B} es perpendicular al plano de la molécula, porque únicamente en este caso se induce una densidad de corriente puramente diamagnética como la observada en la Figura 5.5.

Pasemos al estudio de la molécula de fullereno C_{60} . Como es sabido, en esta molécula, los átomos están ubicados sobre una esfera imaginaria de un radio aproximado de 6,71 bohr. En la Figura 5.6 se muestra un esquema de la molécula. La geometría empleada ha sido tomada de la ref[66].

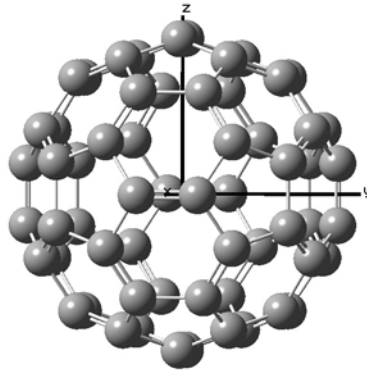


Figura 5.6: Esquema de la molécula de fullereno (C_{60}), donde se indica el sistema de coordenadas utilizado.

La distribución esférica de los átomos de la molécula produce que la densidad electrónica en ausencia de campo $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ tenga aproximadamente una forma esférica, siempre que se la analice desde un punto de vista global sin prestar atención a las regiones cercanas a los átomos de carbono individuales sino considerando la estructura en su conjunto (aunque estrictamente hablando es claro que la densidad $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ no es esféricamente simétrica). Por esa razón este sistema se comporta globalmente parecido a como lo hacen los gases nobles ante la presencia de un campo \mathbf{B} externo. Es decir que las corrientes diamagnéticas inducidas en el exterior de la molécula generan una fuerza centrípeta que produce un efecto de *concentración* o *estiramiento* de la densidad de carga, “deformándose” la estructura globalmente esférica, tomando ésta una forma similar a un elipsoide prolado con su eje mayor en la dirección del campo \mathbf{B} .

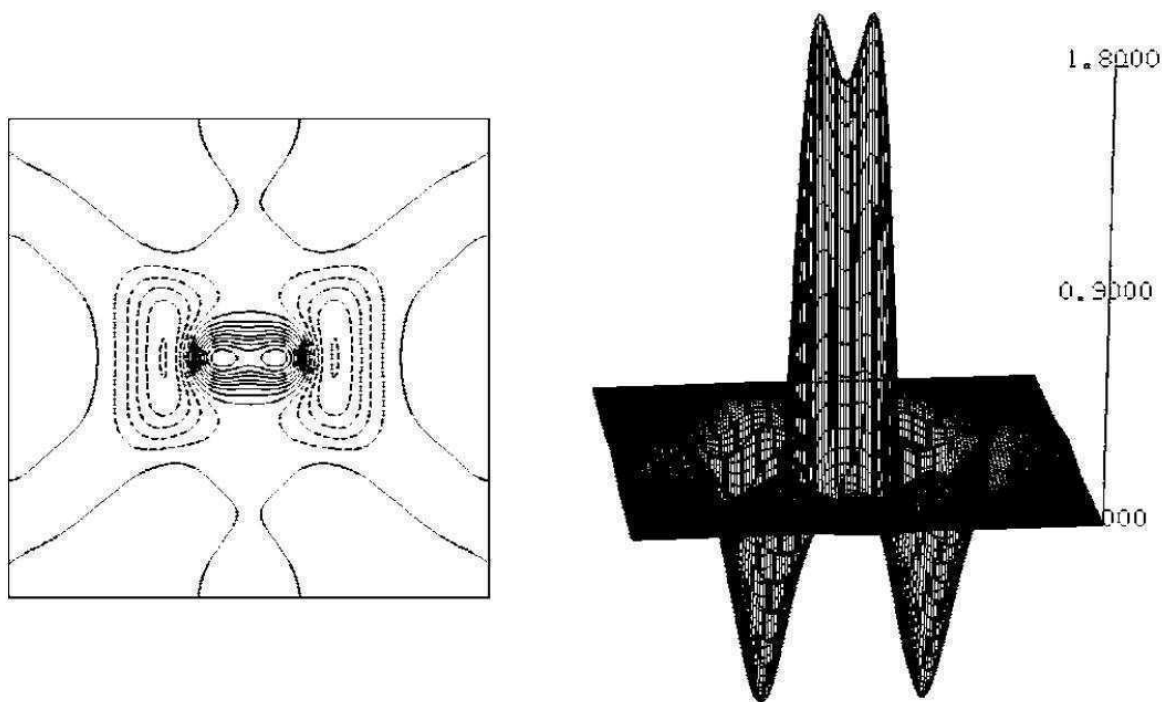


Figura 5.7: Densidad perturbada $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$, en a.u.(SI), para el fullereno (C_{60}). Se observa el corte del plano x-y para $z=7,7$ bohr (la molécula está centrada en el origen). La región mostrada es un cuadrado de 15 bohr de lado. Las convenciones de los gráficos son las mismas que en la Figura 5.1. El valor del incremento entre una curva de nivel y otra es de 0,2 a.u.(SI). El mínimo y el máximo calculados (para el plano analizado) son -1,01 a.u.(SI) y 1,78 a.u.(SI).

El efecto de *estiramiento* de la densidad mencionado puede visualizarse en la Figura 5.7 donde se muestra un gráfico de la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ en un plano que pasa a una distancia de aproximadamente 1 bohr por *encima* del borde superior de la esfera imaginaria formada por los núcleos de carbono. En esta figura se observa cómo la carga se redistribuye concentrándose en la zona central del gráfico (asociada a la región cercana al eje mayor del “símil-elipsoide” antes mencionado). Cabe mencionar que la base atómica utilizada en este cálculo es *cc-pVDZ*.

5.3 Ciclos aromáticos y antiaromáticos.

En esta sección se presentan a modo de ejemplo el estudio de los gráficos de densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ para las moléculas de benceno (C_6H_6), naftaleno ($C_{10}H_8$) e indaceno ($C_{12}H_8$) estos resultados han sido publicados en las

referencias [22] y [25] respectivamente, en donde además se estudian otras moléculas cíclicas.

Las tres moléculas consideradas son planas y en ese contexto se estudia, en cada caso, la densidad electrónica perturbada en presencia de un campo magnético \mathbf{B} perpendicular al plano molecular. Por convención el sistema de coordenadas se elige de manera análoga a la utilizada para el sistema H_6 estudiado en la sección anterior, es decir que se toma el eje z perpendicular al plano molecular (de manera que $\mathbf{B} = B\hat{z}$) y éste corresponde a $z=0$.

Las bases y las geometrías utilizadas para obtener los gráficos de $\rho^{BzBz}(\mathbf{r})$ presentados aquí son: para el benceno, la base es la *aug-cc-pCVQZ*ⁱ y la geometría es la experimental extraída de la ref[67], para el naftaleno se usan tanto la geometría como la base dadas en la ref[39], y para el indaceno se emplean la geometría y base dadas en la ref[68].

Comencemos analizando el benceno, el ciclo aromático por excelencia. En la Figura 5.8 se muestra la densidad perturbada $\rho^{BzBz}(\mathbf{r})$ y en la Figura 5.9 se reproduce la densidad de corriente $\mathbf{J}^{Bz}(\mathbf{r})$ extraída de la ref[38], en ambos casos los gráficos corresponden al plano molecular ($z=0$). Las posiciones de los átomos se indican con una cruz y el correspondiente símbolo químico.

Cabe destacar que los 6 máximos principales de la Figura 5.8 (es decir, los “picos” que han sido truncados en la figura de la derecha) corresponden a las posiciones de los núcleos de carbono y, al igual que en el caso del átomo de argón^j, los mismos están asociados a los electrones de la capa interna de los carbonos.^k

Tal como se ha visto en las dos secciones anteriores el gráfico de densidad de corriente perturbada a primer orden $\mathbf{J}^{Bz}(\mathbf{r})$ ayuda a interpretar en forma relativamente sencilla el gráfico de densidad de carga perturbada a segundo orden $\rho^{BzBz}(\mathbf{r})$.

ⁱ Como en todos los cálculos de densidad perturbada se ha truncado las funciones superiores a las del tipo *f* para los átomos pesados y las superiores a las del tipo *d* para los hidrógenos.

^j Estudiado en la sección 5.1.

^k Si bien las cruces indicativas de las posiciones de los núcleos de la Figura 5.8 casi no pueden observarse, los “picos” principales muestran la ubicación de los carbonos, además la orientación de la molécula es exactamente la misma que en la Figura 5.9, donde las cruces pueden verse claramente.

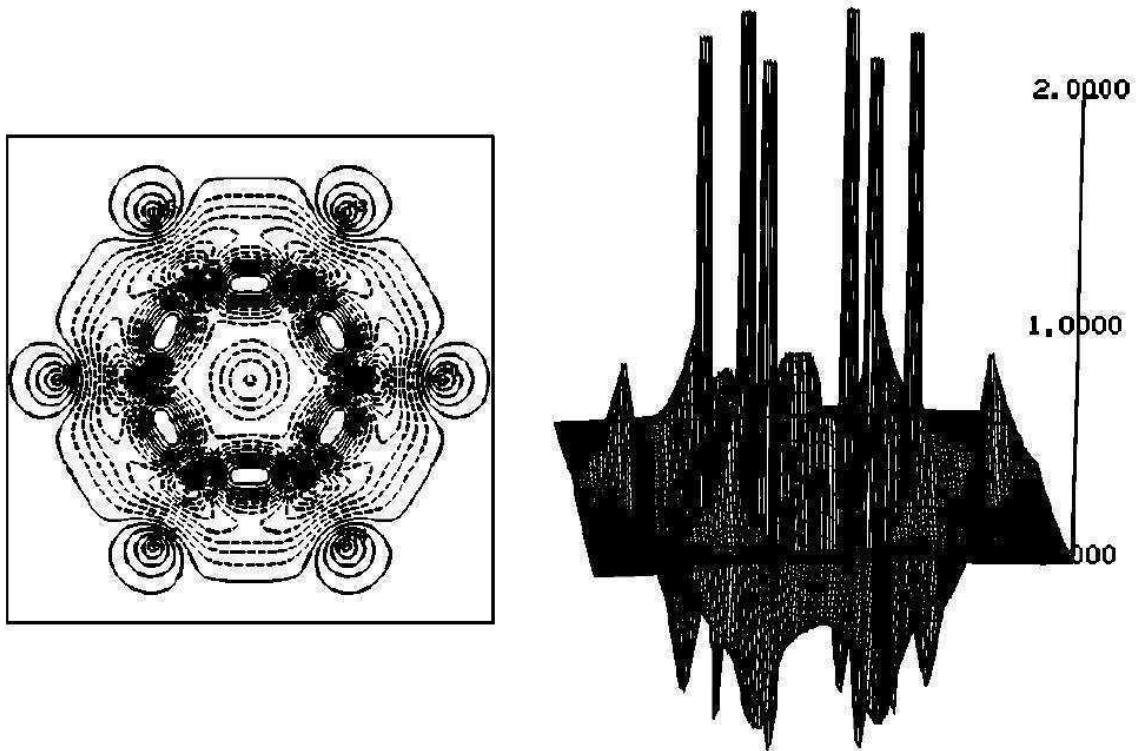


Figura 5.8: Densidad perturbada $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$, en a.u.(SI), para el benceno (C_6H_6). Se observa el corte del plano x-y ($z=0$) que corresponde al plano molecular. La región mostrada es un cuadrado de 12 bohr de lado. Las convenciones de los gráficos son las mismas que en la Figura 5.1. El valor del incremento entre una curva de nivel y otra es de 0,1 a.u.(SI). El mínimo y el máximo calculados (para el plano analizado) son -1,1 a.u.(SI) y 14,1 a.u.(SI). En el gráfico tridimensional han sido truncados los valores superiores a 2,0 a.u.(SI).

Como ha sido explicado en la sección 5.1, en las regiones con corrientes diamagnéticas (que corresponden a “ciclos cerrados” o “vórtices” de corriente con sentido horario en la Figura 5.9) se produce una fuerza centrípeta que tiende a producir concentración o acumulación de carga en dichas regiones. Efectuando un razonamiento similar, cuando se tiene una región del espacio con una corriente paramagnética (formando un ciclo cerrado con sentido antihorario) se produce una fuerza centrífuga que desplaza carga hacia fuera de dicha región, generando una disminución en la densidad de carga electrónica en la misma.

Ahora bien, comparando la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ de la Figura 5.8 y la densidad de corriente $\mathbf{J}^{B_z}(\mathbf{r})$ de la Figura 5.9 y aplicando los razonamientos expuestos en el párrafo previo, puede observarse cualitativamente que, por un lado, en la zona central (es decir, en la zona interior al anillo de átomos de carbono) hay un “vórtice” paramagnético que “empuja” parte de la carga

electrónica hacia la zona del anillo de carbonos y, por ende, a las regiones donde se encuentran los enlaces carbono-carbono. Por otro lado, en la región exterior que circunda a la molécula circula una corriente diamagnética que “empuja” carga electrónica hacia “adentro” de la molécula, yendo la misma también a la zona del anillo de carbonos. Por último, como puede verse en la Figura 5.9, cada uno de los 6 enlaces carbono-carbono contiene un “pequeño vórtice” paramagnético que produce que se refuerce aún más la concentración de carga electrónica en estos enlaces.

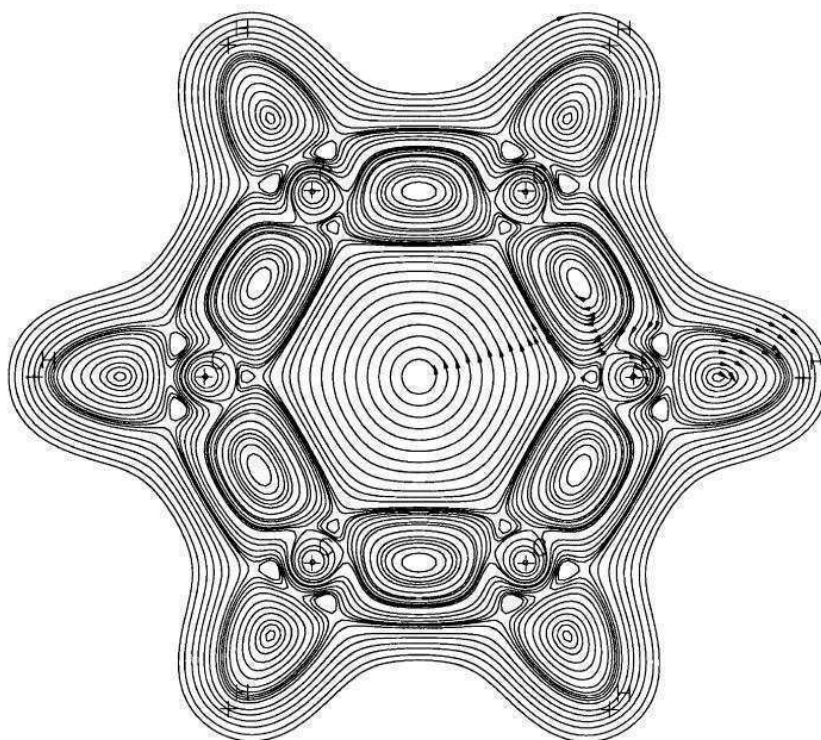


Figura 5.9: Densidad de corriente perturbada \mathbf{J}^{Bz} para el benceno (C_6H_6) extraído de la ref[38] (corresponde a la figura 4a de la misma). Se observa el plano molecular x - y ($z=0$). Se grafican las líneas de corriente y se indica con flechas el sentido de la corriente.

Pasemos al análisis de la molécula aromática bicíclica de naftaleno. Nuevamente en la Figura 5.10 se presenta la densidad perturbada $\rho^{BzBz}(\mathbf{r})$ y en la Figura 5.11 se reproduce la densidad de corriente $\mathbf{J}^{Bz}(\mathbf{r})$ extraída de la ref[39], pero en este caso para la primera figura el plano de “corte” corresponde a $z=0,5$ bhor, es decir que es un plano paralelo al de la molécula. (Se ha elegido este plano en lugar de tomar el propio de la molécula para

Efectos de un campo magnético intenso sobre la densidad electrónica

reducir el “efecto” de los electrones de las capas internas del carbono en el gráfico de la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$.

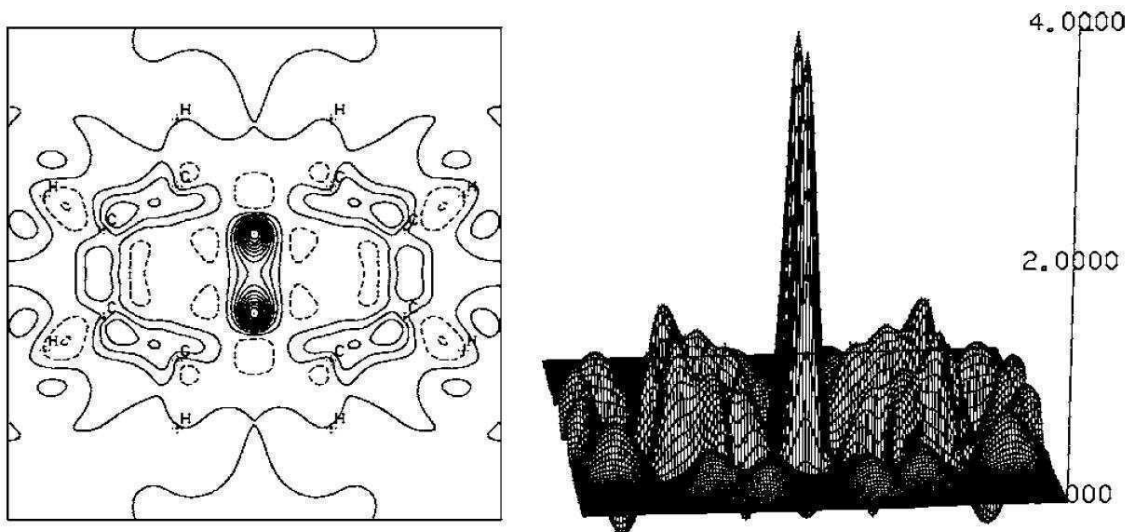


Figura 5.10: Densidad perturbada $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$, en a.u.(SI), para el naftaleno ($C_{10}H_8$). Se observa el corte del plano $z=0,5$ bohr, el cual es paralelo al plano x-y de la molécula. La región mostrada es un cuadrado de 15 bohr de lado. Las convenciones de los gráficos son las mismas que en la Figura 5.1. El valor del incremento entre una curva de nivel y otra es de 0,34 a.u.(SI). El mínimo y el máximo calculados (para el plano analizado) son -0,69 a.u.(SI) y 3,37 a.u.(SI).

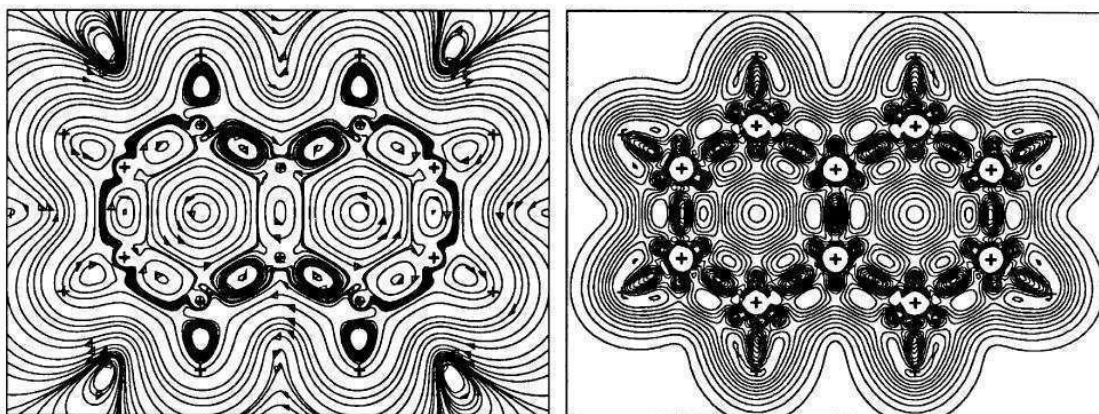


Figura 5.11: Densidad de corriente perturbada \mathbf{J}^{B_z} del naftaleno extraído de la ref[39] (corresponde a la figura 1a de la misma). Se grafica el plano molecular x-y ($z=0$). A la izquierda: líneas de corriente en las cuales se indica con flechas el sentido de la corriente. A la derecha se presenta el módulo de \mathbf{J}^{B_z} versus coordenadas x,y.

Observando los gráficos anteriores para el naftaleno (Figura 5.10 y Figura 5.11) se puede hacer un análisis muy similar al efectuado para el benceno. Concretamente, en la región interior de cada uno de los dos ciclos de carbonos

hay sendos vórtices paramagnéticos de corriente que producen que una parte de la carga electrónica se desplace hacia la zona de los enlaces carbono-carbono. Por otro lado, al igual que en el caso del benceno, en la región exterior que circunda a la molécula circula una corriente diamagnética que también produce el desplazamiento de parte de la carga electrónica propia de la zona externa de la molécula hacia la región de los enlaces carbono-carbono. Además, también en este caso, cada uno de los enlaces carbono-carbono contiene su propio vórtice paramagnético que refuerza aún más la concentración de carga electrónica en los enlaces. Cabe destacar que, tal como puede observarse en la Figura 5.10, el enlace que se ve más reforzado es el central (es decir el que pertenece simultáneamente a los dos ciclos).

A modo de resumen se puede destacar que en las moléculas aromáticas estudiadas, el campo magnético intenso \mathbf{B} (perpendicular al plano molecular) produce un reforzamiento en los enlaces carbono-carbono, es decir que hay un aumento en la densidad de carga electrónica de los mismos.

Por último, como exponente de las moléculas antiaromáticas se presenta la molécula tricíclica de indaceno, En la Figura 5.12 se muestra la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ en el plano $z=0,5$ bohr (paralelo al intermolecular).

Sintéticamente, la gran diferencia que se observa en el gráfico de $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ respecto de las moléculas aromáticas es que en este caso los enlaces carbono-carbono tienden a debilitarse en este caso ante la presencia del campo \mathbf{B} .

En la Figura 5.12, si se la examina de arriba hacia abajo, se observa que el átomo de carbono superior pierde carga, al igual que el inferior, entre estos átomos extremos hay 5 pares de carbonos enfrentados que, en forma alternada, “reciben” y “pierden” carga electrónica.

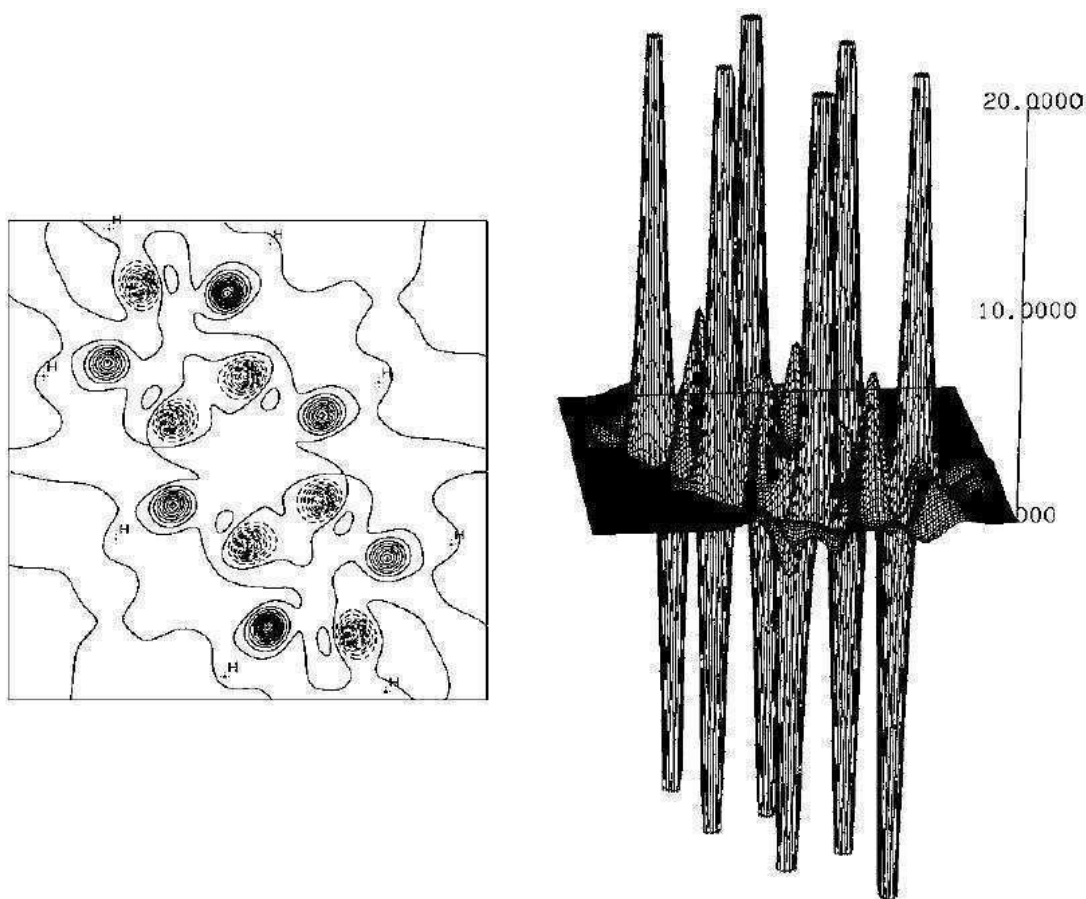


Figura 5.12: Densidad perturbada $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}$, en a.u.(SI), para el indaceno ($C_{12}H_8$). Se observa el corte del plano $z=0,5$ bohr, el cual es paralelo al plano x-y de la molécula. La región mostrada es un cuadrado de 15 bohr de lado. Las convenciones de los gráficos son las mismas que en la Figura 5.1. El valor del incremento entre una curva de nivel y otra es de 4,3 a.u.(SI). El mínimo y el máximo calculados (para el plano analizado) son -40,3 a.u.(SI) y 43,1 a.u.(SI). En el gráfico tridimensional han sido truncados los valores superiores en módulo a 20,0 a.u.(SI).

Para finalizar, cabe destacar que este efecto de debilitamiento de los enlaces también se produce en los otros sistemas antiaromáticos: pentaleno y ciclooctatetraeno plano, así como en el ciclo no-aromático boracina, estudiados en la ref[25].

5.4 Densidad perturbada e hipersusceptibilidad magnética.

En la Tabla 5.1 se presentan los valores de χ_{zz} y X_{zzzz} para las moléculas estudiadas en las secciones 5.1 a 5.3. El sistema de coordenadas es el mismo

al utilizado previamente, es decir que en los ciclos planos el eje z es perpendicular al plano de la molécula.

Molécula	χ_{zz} [c.m]	X_{zzzz} [c.m]
He	-0,39	0,99
Ar	-4,34	15,77
H ₆	-7,66	58,51
C ₆ H ₆	-22,52	-97,95
C ₁₀ H ₈	-4,20E+01	5,98E+02
C ₁₂ H ₈	-1,53E+01	-7,24E+04
C ₆₀	-8,05E+02	-2,32E+05

Tabla 5.1: Valores en a.u. (SI) de las componentes zz y $zzzz$ de los tensores susceptibilidad e hipersusceptibilidad magnética para los sistemas estudiados en las secciones 5.1 a 5.3. El sistema de coordenadas es el mismo al utilizado previamente, es decir que en los ciclos planos el eje z es perpendicular al mismo.

Como puede observarse, los valores de χ_{zz} son negativos en todos los casos, es decir que son sistemas moleculares diamagnéticos.

Los datos de la Tabla 5.1 están ordenados en orden creciente del módulo de la componente X_{zzzz} . En líneas generales, el módulo de la componente χ_{zz} acompaña la misma tendencia creciente (con alguna excepción).

En cuanto al peso relativo del término correctivo $\frac{1}{2}X_{zzzz}B^2$ respecto del término χ_{zz} en la Ec. (1.6), tanto para los gases nobles como para los ciclos aromáticos benceno (C₆H₆) y naftaleno (C₁₀H₈), está dado aproximadamente por $|\frac{1}{2}X_{zzzz}B^2|/|\chi_{zz}| \approx 10^{-10}B^2$ (donde el campo B está medido en Tesla). Es decir que es similar al de moléculas estudiadas en la sección 4.2.

En cambio, para el fullereno (C₆₀) y el ciclo antiaromático indaceno (C₁₂H₈) el peso relativo del término $\frac{1}{2}X_{zzzz}B^2$ es 2 órdenes de magnitud mayor que en el caso anterior, es decir que $|\frac{1}{2}X_{zzzz}B^2|/|\chi_{zz}| \approx 10^{-8}B^2$. A pesar de lo cual, el tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ es muy difícil de medir experimentalmente aún en estos últimos casos.

En los razonamientos anteriores se ha supuesto implícitamente que las sustancias están en fase ordenada y el campo magnético está orientado según el eje z . Sin embargo, a los efectos de evaluar los órdenes de magnitud relativos del término asociado a la hipersusceptibilidad, esta cuestión no es demasiado relevante porque el orden de magnitud de la cantidad $(\frac{1}{2}X_{zzzz}B^2)/\chi_{zz}$ es el mismo que el de $(\frac{1}{2}X_{iso}B^2)/\chi_{iso}$.

Efectos de un campo magnético intenso sobre la densidad electrónica

Con respecto al peso relativo de la corrección $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})B^2$ a la densidad $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$, si se tiene en cuenta que $\rho^{(0)}(\mathbf{r}) \approx e/a_0^3 \approx 1$ a.u., entonces el cociente $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})B^2 / \rho^{(0)}(\mathbf{r})$ toma valores que están aproximadamente en el rango entre $10^{-11} B^2$ y $10^{-9} B^2$. Es decir que la corrección aportada por $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})B^2$ también es “pequeña”.

A continuación, se pasará a analizar el significado del signo de la componente X_{zzzz} . Según se desprende de la Ec. (1.13) y de que $\chi_{zz} < 0$, si $X_{zzzz} > 0$ entonces el término correctivo $\frac{1}{6}X_{zzzz}B^3$ tiene signo opuesto al término principal $\chi_{zz}B$ y por lo tanto el módulo del momento magnético inducido de la molécula disminuye al tener en cuenta dicha corrección. En cambio, si $X_{zzzz} < 0$, el término correctivo produce que el módulo del momento magnético aumente.

Para los gases nobles y el sistema H_6 , la componente X_{zzzz} es positiva. Por otra parte, como se ha visto en las secciones 5.1 y 5.2, ante la presencia de un campo magnético \mathbf{B} , en estos sistemas se produce tanto un *vórtice diamagnético* observable en la densidad de corriente perturbada $\mathbf{J}^{B_z}(\mathbf{r})$ como un *efecto de concentración de la carga electrónica* que puede visualizarse en la densidad de carga perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$.

Ahora bien, apelando al siguiente argumento cualitativo, el *efecto de concentración de la carga* permite dar una explicación razonable de por qué $X_{zzzz} > 0$ para estos sistemas. Teniendo en mente el diagrama de líneas de corriente de la Figura 5.5, si se “interpreta” a una dada línea de corriente como una espira de corriente I , entonces el momento magnético que aporta dicha espira es proporcional a $I \cdot A$, donde A es el área de la espira. Pero es razonable pensar que, a orden B^2 , el *efecto de concentración de la carga* (observado en la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$) produzca que el área A se reduzca levemente generando una pequeña disminución en el módulo del momento magnético inducido de la molécula, en forma consistente con el hecho de que $X_{zzzz} > 0$.

¹ Nuevamente, aquí el campo B está medido en Tesla.

El argumento anterior no es directamente aplicable a los otros ciclos o al fullereno, debido a que en estas moléculas aparecen tanto vórtices diamagnéticos como paramagnéticos en la densidad de corriente $\mathbf{J}^{B_z}(\mathbf{r})$, así como regiones de incremento y decremento en la densidad perturbada $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$, y por ende se hace más dificultoso emplear ese tipo de razonamientos sencillos.

6 Compuestos que contienen el grupo NO y el grupo NN

6.1 Apantallamiento magnético y Resonancia Magnética Nuclear.

En presencia de un campo magnético externo B , los momentos magnéticos nucleares μ_I interactúan con éste, produciendo un desdoblamiento en los niveles de energía de la molécula (efecto Zeeman nuclear).

La energía de interacción entre los momentos nucleares y el campo magnético externo está dada al orden más bajo por⁶⁹:

$$\sum_I E^I = -\sum_I \mu_{I\alpha} B_\alpha \quad (6.1)$$

Sin pérdida de generalidad se puede tomar el eje z en la dirección del campo B . Es decir:

$$\mu_{Iz} = g_I \mu_{nuc} m_I \quad (6.2)$$

donde g_I es el factor giromagnético del núcleo, m_I es el número cuántico asociado a los autovalores del operador \hat{I}_z de momento angular de espín del núcleo y μ_{nuc} es el magnetón de Bohr nuclear.

Cabe recordar que el factor giromagnético g_I puede tomar valores positivos y negativos. En particular, para los núcleos en los cuales tanto el número de protones como el de neutrones es par, el momento magnético nuclear es nulo.

En primera aproximación, el momento magnético de núcleo I produce un desdoblamiento de niveles dado por:

$$\Delta E^I = g_I \mu_{nuc} B \quad (6.3)$$

(ya que $\Delta m_I = \pm 1$ debido a la regla de selección de este tipo de transición) y la frecuencia de transición asociada es:

$$\nu^I = |g_I| \mu_{nuc} B / h \quad (6.4)$$

denominada *frecuencia Zeeman*.

Según la Ec. (6.4) todos los núcleos que correspondan al isótopo I deberían tener la misma frecuencia de transición. Pero es bien sabido que la frecuencia de transición (frecuencia RMN) depende también del entorno electrónico del núcleo. (Esta es precisamente la razón principal por la cual RMN tiene gran importancia tecnológica.) Sucede que la nube electrónica alrededor del núcleo I apantalla levemente el campo magnético que “siente” dicho núcleo.

Es decir que la acción combinada del campo externo y del apantallamiento de los electrones produce un campo magnético “efectivo” en la posición del núcleo que se relaciona con el tensor *apantallamiento* mediante:

$$B_{\alpha}^{efec} = -\frac{\partial W_a}{\partial \mu_{I\alpha}} \approx B_{\alpha} - \sigma_{\alpha\beta} B_{\beta} \quad (6.5)$$

Donde, para fijar ideas, en la última igualdad se ha despreciado el hiperapantallamiento magnético.

Si por simplicidad se considera un sistema en fase isótropa, se tiene:

$$B^{efec} = (1 - \sigma_{iso})B \quad (6.6)$$

Recalculando la frecuencia de transición, considerando que el núcleo interactúa en forma efectiva con el campo B^{efec} , se obtiene:

$$\nu_{RMN}^I = |g_I| \mu_{nuc} B^{efec} / h = |g_I| \mu_{nuc} (1 - \sigma_{iso}) \cdot B / h \quad (6.7)$$

Esta última expresión pone de manifiesto que la frecuencia de RMN depende del entorno electrónico que rodea al núcleo en la molécula considerada a través del tensor apantallamiento.

Si se incorpora el efecto del tensor hiperapantallamiento magnético la Ec. (6.5) toma la forma siguiente:

$$B_{\alpha}^{efec} = -\frac{\partial W_a}{\partial \mu_{I\alpha}} \approx B_{\alpha} - \sigma_{\alpha\beta} B_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} B_{\beta} B_{\gamma} B_{\delta} \quad (6.8)$$

Con lo cual, para un medio en fase isótropa se tiene:

$$B^{efec} = (1 - \sigma_{iso})B - \frac{1}{6} \sum_{iso} \sigma_{iso} B^3 \quad (6.9)$$

Por ende, al incluir el hiperapantallamiento, la frecuencia de RMN está dada por la expresión:

$$\nu_{RMN}^I = |g_I| \mu_{nuc} B^{efec} / h = |g_I| \mu_{nuc} \left(1 - \sigma_{iso} - \frac{1}{6} \sum_{iso} \sigma_{iso} B^2\right) \cdot B / h \quad (6.10)$$

6.2 Orientación parcial de las moléculas inducida por un campo magnético.

En gases o bien en soluciones hay otro fenómeno, además del hiperapantallamiento, que produce que el apantallamiento promedio σ_{iso} dependa del campo magnético externo \mathbf{B} . Las moléculas cuyo tensor de susceptibilidad es anisótropo se orientan parcialmente en presencia de campo externo \mathbf{B} . Recordando que el tensor susceptibilidad introduce una dependencia respecto del campo en la energía molecular que está dada por^a:

$$W_a = W_a^{(0)} - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta \quad (6.11)$$

y si además se tiene en cuenta que las moléculas de un gas a una dada temperatura obedecen la distribución de Boltzmann, entonces es claro que habrá un “leve” alineamiento de las moléculas que dependerá de la temperatura y de la magnitud del campo \mathbf{B} , dando como resultado que la orientación de las mismas no sea totalmente aleatoria.

Si se piensa en un dado eje i que se mueva solidario a cada molécula, entonces se puede definir el grado de alineamiento⁷⁰ de ese eje i respecto al campo \mathbf{B} mediante la expresión:

$$s_{iB} = \langle P_2(\cos \theta_{iB}) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta_{iB} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (6.12)$$

donde θ_{iB} es el ángulo entre el campo \mathbf{B} y el eje i solidario a la molécula, y donde $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ es el polinomio de Legendre de grado 2. Nuevamente el promedio está tomado sobre todas las posibles orientaciones de las moléculas del gas.

Dada la definición del parámetro s_{iB} , se tiene que $s_{iB} = 1$ si el eje i está perfectamente alineado con el campo \mathbf{B} , mientras que $s_{iB} = -1/2$ si el eje i es siempre perpendicular al campo \mathbf{B} , y $s_{iB} = 0$ implica una distribución completamente aleatoria de las orientaciones de las moléculas del gas. Suponiendo válida la distribución de Boltzmann en las energías⁷¹, puede

^a Ver Ec. (1.10). Se ha despreciado la contribución de la hipersusceptibilidad (ver sección 4.2). Tampoco se tienen en cuenta los términos que dependen del momento magnético nuclear porque se puede probar que no aportan, al orden más bajo, a la *orientación parcial* de las moléculas.

calcularse la dependencia de s_{iB} respecto de la temperatura absoluta T y del campo \mathbf{B} , obteniéndose (ver la ref[70]): ^b

$$s_{iB} = \frac{\Delta\chi_{ii}}{15k_B T} \cdot B^2 \quad (6.13)$$

donde $\Delta\chi_{ii} = \chi_{ii} - (\chi_{jj} + \chi_{kk})/2$ ^b y donde k_B es la constante de Boltzmann. Con lo cual el grado de alineamiento de las moléculas aumenta en forma proporcional a B^2 y a su vez es inversamente proporcional a la temperatura absoluta T .

Cabe destacar que para poder obtener la ecuación (6.13) se debe utilizar la aproximación $kT \gg \left| \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta \right|$. Por otro lado, cabe aclarar también que, en dicha expresión, se ha utilizado como sistema de coordenadas molecular aquel que corresponde a los ejes principales del tensor susceptibilidad^c $\chi_{\alpha\beta}$.

A partir de la definición del grado de alineamiento se puede calcular el apartamiento del valor promedio del apantallamiento debido a la alineación de las moléculas con el campo magnético \mathbf{B} a través de la expresión^b:

$$\sigma_\chi^I = \frac{2}{3} \sum_{i=x,y,z} s_{iB} \sigma_{ii}^I \quad (6.14)$$

Donde, si se quiere usar la ecuación (6.13) para reemplazar s_{iB} , las componentes del tensor $\sigma_{\alpha\beta}^I$ deben estar dadas en el sistema de coordenadas determinado por los ejes principales del tensor susceptibilidad, por lo cual la Ec. (6.14) es poco práctica en ese caso.

Si por simplicidad se supone un gas compuesto de moléculas cuyo tensor de apantallamiento (simetrizado) tiene dos autovalores iguales^d (o aproximadamente iguales), entonces la variación en el apantallamiento producido por la alineación parcial con el campo magnético de las moléculas que componen el gas está dada por la siguiente expresión⁷²:

^b En estas expresiones no se utiliza la notación de suma implícita sobre índices repetidos (razón por la cual se han usado índices con letras latinas en lugar de griegas).

^c Es decir que se toma como ejes coordenados a los autovectores de este tensor. Cabe recordar que al ser un tensor simétrico es por lo tanto diagonalizable y sus autovectores son ortogonales (o, en caso de degeneración, pueden ser elegidos ortogonales).

^d $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ son degenerados mientras que σ_{33} es no-degenerado.

$$\sigma_{\chi}^I = \frac{S}{15 \cdot k_B T} \Delta\sigma^I \left(\frac{2}{3} \Delta\chi \cdot P_2(\cos\theta) + \frac{1}{2} \chi_R \sin^2\theta \cos 2\varphi \right) \cdot B^2 \quad (6.15)$$

donde $\chi_R = \chi_{11} - \chi_{22}$ y donde los factores de anisotropía $\Delta\chi$ y $\Delta\sigma^I$ están definidos por las ecuaciones (2.34) y (2.35). Los ángulos θ y φ describen, en coordenadas esféricas, al eje principal no-degenerado del tensor apantallamiento (simetrizado) respecto al sistema de coordenadas dado por los ejes principales del tensor susceptibilidad, correspondiendo θ al ángulo polar y φ al ángulo acimutal. Al parámetro S se lo denomina “*parámetro generalizado de orden*” y describe el movimiento interno de las moléculas (ver ref[73] para la definición precisa). S puede tomar valores entre 0 y 1, tomando el valor 1 para moléculas perfectamente rígidas y el valor 0 corresponde al caso extremo de moléculas con un movimiento interno completamente aleatorio.

6.3 Otros fenómenos que afectan la dependencia del apantallamiento con el campo magnético B

Hay otro fenómeno que también produce una pequeña dependencia del apantallamiento con el campo magnético B que se lo conoce como *corrimiento dinámico de frecuencia (dynamical frequency shift)*. La parte imaginaria de la densidad espectral, obtenida a partir de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación puede ser vista como una oscilación, por lo cual los procesos de relajación en los experimentos de RMN pueden generar este corrimiento en la frecuencia. Sin embargo para núcleos de espín $\frac{1}{2}$ este fenómeno es siempre menor al ancho de la línea espectral⁷⁴, por lo cual es poco apreciable.

6.4 Cálculos numéricos del hiperapantallamiento del nitrógeno en compuestos nitrosos (RNO) e isodiacenos (R₁R₂NN)

El objetivo principal de esta sección es mostrar algunos sistemas moleculares que puedan ser buenos candidatos para medir experimentalmente el hiperapantallamiento magnético nuclear. Los resultados y discusiones que se presentan aquí han sido publicados en la Ref[27].

El apantallamiento magnético del núcleo ¹⁵N puede tomar un amplio rango de valores. Distintos autores^{75,76} han observado que ese gran rango de valores para el apantallamiento del nitrógeno se debe fundamentalmente a la variación del término paramagnético^e $\sigma_{\alpha\beta}^{Ip}$ en las distintas moléculas. Estos autores propusieron para el caso del núcleo de nitrógeno una relación lineal entre el apantallamiento paramagnético isótropo σ_{iso}^{Ip} y $1/\omega_{min}$, donde ω_{min} es la frecuencia de transición entre el estado fundamental y aquel estado excitado de energía más baja que tenga importancia en el cálculo de σ_{iso}^{Ip} . La frecuencia ω_{min} está asociada generalmente a transiciones del tipo $n_N \rightarrow \pi^*$, es decir aquellas que involucran al par no-ligante del nitrógeno (n_N)^f. Partiendo de la Ec. (2.20), se puede justificar la relación lineal argumentando que si la frecuencia ω_{min} es “suficientemente pequeña” se cumple:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^{Ip} &= -\left\{ \hat{B}_{I\alpha}^n, \hat{m}_\beta \right\}_{-1} = -2 \sum_{i \neq a} \omega_{ia}^{-1} \operatorname{Re} \left(\langle a | \hat{B}_{I\alpha}^n | i \rangle \langle i | \hat{m}_\beta | a \rangle \right) \\ &\approx -\omega_{min}^{-1} \langle a | \hat{B}_{I\alpha}^n | i_{\omega_{min}} \rangle \langle i_{\omega_{min}} | \hat{m}_\beta | a \rangle \end{aligned} \quad (6.16)$$

^e Definido a través de la Ec. (2.20)

^f Las transiciones electrónicas del tipo $n_i \rightarrow \pi^*$ junto con las del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ son las que tienen las más bajas frecuencias de transición si se las compara con las transiciones que involucran orbitales tipo σ . Las longitudes de onda de las transiciones del tipo $n_i \rightarrow \pi^*$ van entre 200nm y 700nm (que incluye al espectro visible), mientras que las transiciones que involucran orbitales tipo σ tienen frecuencias en el ultravioleta.

Compuestos que contienen el grupo NO y el grupo NN

es decir que el término que contiene a ω_{\min}^{-1} predomina sobre los otros términos de la sumatoria⁹.

Aplicando un razonamiento análogo al hiperapantallamiento isótropo Σ_{iso}^I , si se tiene en cuenta la dependencia con ω_{ia} de cada uno de los cuatro tipos de términos que aparecen en la expresión (2.26), es lógico suponer que el término $\{\hat{B}_{N\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta\}_{-3}$ sea el dominante para moléculas en las cuales ω_{\min} es “pequeño” debido a que el mismo contiene al menos un sumando que involucra un factor del tipo ω_{\min}^{-3} que es el término más significativo en el cálculo de Σ_{iso}^I . Para ser más precisos, si se hace una aproximación análoga a la efectuada en la ecuación (6.16) se tiene:

$$\begin{aligned}
 -\{\hat{B}_{N\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta\}_{-3} &\approx -\omega_{\min}^{-3} \sum_{\alpha} P_{\hat{B}_{N\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta}^{\alpha} \cdot \\
 &\cdot \left(\langle a | \hat{B}_{N\alpha}^n | i_{\omega_{\min}} \rangle \langle i_{\omega_{\min}} | \hat{m}_\beta | i_{\omega_{\min}} \rangle \langle i_{\omega_{\min}} | \hat{m}_\gamma | i_{\omega_{\min}} \rangle \langle i_{\omega_{\min}} | \hat{m}_\delta | a \rangle \right) \quad (6.17) \\
 &- \left(\langle a | \hat{B}_{N\alpha}^n | i_{\omega_{\min}} \rangle \langle i_{\omega_{\min}} | \hat{m}_\beta | a \rangle \langle a | \hat{m}_\gamma | i_{\omega_{\min}} \rangle \langle i_{\omega_{\min}} | \hat{m}_\delta | a \rangle \right)
 \end{aligned}$$

En resumen, este análisis ofrece un criterio para seleccionar moléculas concretas donde el hiperapantallamiento pueda eventualmente ser medido. Esto es, elegir aquellas moléculas cuyo σ_{iso}^{Ip} sea “grande” en módulo debido a que ω_{\min} es “pequeño”. En estos casos el término $\{\hat{B}_{N\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta\}_{-3}$ será “grande” y por ende también lo será Σ_{iso}^I .

En cambio, los términos del tipo $\{\hat{\sigma}^{dN}, \hat{m}, \hat{m}\}_{-2}$ y $\{\hat{B}_N^n, \hat{m}, \hat{\chi}^d\}_{-2}$ involucran a ω_{\min}^{-2} , y los términos del tipo $\{\hat{\sigma}^{dl}, \hat{\chi}^d\}_{-1}$ involucran a ω_{\min}^{-1} , y por lo tanto tienen menor peso relativo en el valor de Σ_{iso}^I .

Hemos calculado el hiperapantallamiento isótropo en el nitrógeno, Σ_{iso}^N , para un conjunto de compuestos nitrosos (RNO) eligiendo los grupos sustituyentes R- de manera que su electronegatividad cubra un amplio rango, yendo desde los grupos aceptores de electrones (en distintos grados) hasta los donadores de

⁹ Esta argumentación presupone que los factores que acompañan a ω_{\min}^{-1} son muy poco dependientes del compuesto.

electrones. Los grupos considerados son R- = F-, Cl-, Br-, FO-, HO-, H₂N-, C₆H₅-, H-, CF₃- CH₃-, (CH₃)₃C-. También hemos calculado Σ_{iso}^N sobre el núcleo N terminal^h para dos isodiaceños: H₂NN y CH₃NNⁱ. Cabe destacar que consistentemente con lo mencionado más arriba respecto del tipo de transiciones electrónicas involucradas, en todas estas moléculas la frecuencia de transición electrónica ω_{min} se encuentra en el rango visible^j o muy cerca del visible para el caso del FNO.

En la Tabla 6.1 se presentan los valores de Σ_{iso}^N obtenidos usando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock y utilizando el código Dalton⁶⁰. Se ha tomado el propio núcleo de nitrógeno en el que se calcula el hiperapantallamiento como origen de medida en el cálculo.

Molécula	Base	Σ_{iso}^N	σ_{iso}^N	$\frac{1}{2}\Sigma_{iso}^N B^2$
FNO	Huz-IV	3,51	-335,3	3×10^{-3}
FONO	aug-cc-pCVTZ-CTOCD-uc	7,20	-441,0	7×10^{-3}
CINO	aug-cc-pCVTZ	9,99	-431,9	9×10^{-3}
HONO	aug-cc-pCVTZ-CTOCD-uc	10,09	-484,2	9×10^{-3}
H ₂ NNO	aug-cc-pCVTZ-CTOCD-uc	10,29	-531,5	9×10^{-3}
BrNO	aug-cc-pCVQZ	21,19	-441,9	0,02
C ₆ H ₅ NO	Huz-IV	120,3	-1063,0	0,11
CF ₃ NO	Huz-III	145,9	-431,9	0,13
CH ₃ NO	Huz-IV	203,6	-1269,3	0,18
HNO	aug-cc-pCVTZ-CTOCD-uc	229,8	-1240,5	0,21
C(CH ₃) ₃ NO	Huz-III	248,4	-1373,2	0,23
H ₂ NN	aug-cc-pCVTZ-CTOCD-uc	423,1	-2025,8	0,38
(CH ₃) ₂ NN	Huz-IV	437,0	-2064,7	0,40

Tabla 6.1: Cálculos Hartree-Fock. Σ_{iso}^N en ppm a.u.(SI) $\times 10^4$. σ_{iso}^N en ppm. $\frac{1}{2}\Sigma_{iso}^N B^2$, corrección en ppm al apantallamiento isótopo producida por un campo B=100T, ver Ec. (2.28). El origen de medida está ubicado en el propio núcleo de nitrógeno en el que se calcula el hiperapantallamiento.

Las moléculas de la tabla aparecen ordenadas en orden creciente de su hiperapantallamiento Σ_{iso}^N . Nótese que Σ_{iso}^N es positivo para todas esas moléculas. Consistentemente con lo mencionado más arriba, todas ellas

^h El núcleo en el cual se ha efectuado el cálculo del hiperapantallamiento ha sido marcado en *negrilla*.

ⁱ Todas las geometrías moleculares se han optimizado aplicando el método DFT-B3LYP y usando la base 6-31G**. Para lo cual se ha empleado el código GAUSSIAN⁶⁴.

^j Todas estas sustancias presentan distintas coloraciones, yendo desde el rojo para CINO (el FNO no presenta coloración), verde azulado para C₆H₅NO, azul para CH₃NO, azul oscuro para (CH₃)₃CNO, etc.

Compuestos que contienen el grupo NO y el grupo NN

presentan un apantallamiento isótopo negativo σ_{iso}^N , y los isodiacenos se destacan particularmente por tener el menor apantallamiento (el mayor en módulo) entre las moléculas estudiadas. También se observa que a medida que el σ_{iso}^N se hace más negativo (aumentando el módulo de σ_{iso}^{Np}), el valor de Σ_{iso}^N aumenta, en concordancia con la argumentación dada a través de las Ec. (6.16) y (6.17).

Con el objeto de analizar cuantitativamente el peso relativo del término $\{\hat{B}_{N\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta\}_{-3}$ respecto de los otros términos que forman Σ_{iso}^N se procederá de manera similar a lo hecho en la sección 4.6. En la Tabla 6.2 se muestran los *promedios isótopos parciales* (definidos a través de la Ec. (4.1)) para algunas de las moléculas presentadas en la Tabla 6.1. Se han seleccionado solamente algunas moléculas prototípicas pero que representan perfectamente el comportamiento de Σ_{iso}^N en todas ellas.

Molécula	Σ_{Bmmm}^N	Σ_{Mnz}^N	Σ_{omn}^N	$\Sigma_{\sigma\chi}^N$	Σ_{iso}^N
CINO	11,63	-1,67	0,04	0,01	10,0
C ₆ H ₅ NO	119,61	0,67	0,00	0,02	120,3
CH ₃ NO	205,63	-1,98	0,04	0,01	203,6
(CH ₃) ₂ NN	435,30	1,78	-0,10	0,01	437,0

Tabla 6.2: *Promedios isótopos parciales* definidos mediante la Ec. (4.1), desglosando Σ_{iso}^N para algunas de las moléculas de la Tabla 6.1. Valores en ppm a.u.(SI) $\times 10^4$. El origen de medida está ubicado en el propio núcleo de nitrógeno en que se calcula el hiperapantallamiento. Las bases empleadas son las mismas que aparecen en la tabla Tabla 6.1

Se puede destacar que el *promedio parcial* Σ_{Bmmm}^N es el término dominante y es el que produce el gran rango de variación que tiene Σ_{iso}^N en este conjunto de moléculas, en forma consistente con lo argumentado previamente. De hecho los otros *promedios parciales* muestran prácticamente el mismo orden de magnitud (en módulo) entre las distintas moléculas. Las moléculas CINO y (CH₃)₂NN son significativas porque representan los casos extremos donde el *promedio parcial* Σ_{Bmmm}^N permite explicar, respectivamente, el 86% y el 99% del valor de Σ_{iso}^N . Las otras dos moléculas corresponden a casos intermedios que ayudan a visualizar la tendencia general.

Como fuera mencionado en reiteradas oportunidades los *promedios parciales* de la tabla anterior dependen del origen de medida utilizado en el cálculo. Sin embargo cabe destacar que en el caso particular de las moléculas estudiadas en esta sección, si se tomara otro origen de medida que esté contenido en el entorno molecular, el término $\Sigma_{B_{\text{mum}}}^N$ continuaría siendo ampliamente dominante.

Respecto de la *calidad* de los resultados de la Tabla 6.1, no puede considerarse que los mismos estén convergidos al límite de Hartree-Fock, pero sí pueden considerarse suficientemente convergidos en su orden de magnitud y en su primera cifra significativa (respecto del límite de Hartree-Fock), siendo por lo tanto valores suficientemente confiables para una estimación cuantitativa del hiperapantallamiento.

Para estas moléculas no se ha realizado un estudio tan sistemático como el efectuado en las moléculas de la sección 4.5, pero se ha aprovechado el conocimiento adquirido en el estudio de las moléculas de esa sección respecto del tamaño mínimo y composición de las bases necesarias para obtener un grado de convergencia suficientemente adecuado^k. Por otra parte, para las moléculas $(\text{CH}_3)_2\text{NN}$ y HONO hemos hecho estudios de invariancia de origen a partir de cálculos en dos orígenes de medida (el centro de masa y el propio núcleo N en cuestión) obteniéndose una diferencia menor a $0,01 \text{ a.u.}(\text{SI}) \times 10^4$ en ambos casos.

La magnitud de Σ_{iso}^N para esta serie de compuestos nitrosos es claramente sensible al carácter inductivo que tenga el grupo R-. Concretamente cuando la electronegatividad aumenta el hiperapantallamiento Σ_{iso}^N disminuye, mientras que los grupos donadores de electrones como por ejemplo $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$ presentan los mayores valores de Σ_{iso}^N . Los isodiacenos presentados también muestran valores grandes para esta propiedad, donde $\frac{1}{2} \Sigma_{\text{iso}}^N \approx 2 \times 10^6 \text{ ppm a.u.}(\text{SI}) \approx 4 \times 10^{-5} \text{ ppm T}^{-2}$ ^l.

^k Por ejemplo las bases utilizadas en las moléculas que contienen sólo a los núcleos H, C, N, O y F son de una calidad similar a la base aug-cc-pCVTZ que provee un grado de convergencia “razonable” para las moléculas H₂O, NH₃, CH₄ y FH estudiadas en la sección 4.2.

^l Ver apéndice A (para los factores de conversión de unidades).

Compuestos que contienen el grupo NO y el grupo NN

Las moléculas H₂NN y HNO no son sistemas estables, sino son sistemas modelo donde se reemplaza el grupo R- por un H. Cabe destacar que ambas presentan un valor grande de Σ_{iso}^N .

Ahora bien, para algunas moléculas los valores obtenidos del σ_{iso}^N mediante el método de Hartree-Fock, resultan estar particularmente alejados de los datos experimentales. Este alejamiento no se debe a la falta de convergencia del método sino a que en estas moléculas se hace relevante la correlación electrónica para la determinación del apantallamiento.

En la Tabla 6.3 se muestran los resultados hallados empleando Teoría Respuesta a nivel DFT con el funcional de Keal-Tozer (KT3) utilizando el código Dalton⁶⁰.

Molécula	Σ_{iso}^N	σ_{iso}^N	σ_{iso}^N (exp)	$\frac{1}{2} \Sigma_{iso}^N B^2$
FNO	3,35	-264,6	-236	3×10^{-3}
C ₆ H ₅ NO	64,0	-629,9	-667	0,06
C(CH ₃) ₃ NO	87,4	-791,1	-735	0,07

Tabla 6.3: Resultados de cálculos DFT utilizando el funcional KT3 (Keal-Tozer). Σ_{iso}^N en ppm a.u.(SI) $\times 10^4$. σ_{iso}^N en ppm. $\frac{1}{2} \Sigma_{iso}^N B^2$, corrección en ppm al apantallamiento isótopo producida por un campo B=100T, ver Ec. (2.28). Las bases empleadas son las mismas que en la tabla Tabla 6.1. En la columna encabezada por la leyenda σ_{iso}^N (exp) figuran valores experimentales del σ_{iso}^N , ver el epígrafe de la Tabla de la ref[27] para más detalles respecto de estos valores.

Se ha elegido el método DFT-KT3 porque este funcional es muy eficiente en los cálculos de constantes de apantallamiento σ_{iso}^I en moléculas pequeñas⁷⁷. Cabe destacar que el método DFT presenta la “ventaja” de incluir la correlación electrónica a un costo computacional similar al del método de Hartree-Fock.

Como se observa en la Tabla 6.3 los valores de σ_{iso}^N obtenidos con DFT-KT3 son más cercanos a los valores experimentales que los obtenidos con Hartree-Fock para estas tres moléculas modelo. La inclusión de la correlación electrónica en el cálculo produce que el valor de Σ_{iso}^N disminuya a la mitad en la molécula C₆H₅NO, que disminuya a un poco más de la mitad para C(CH₃)₃NO y que se reduzca sólo un poco para FNO. Estos resultados indican que la inclusión de la correlación electrónica puede ser relevante para la

determinación de Σ_{iso}^N con mayor precisión en aquellas moléculas en donde la correlación sea significativa para el cálculo de σ_{iso}^N .

Sin embargo, no es nuestro objetivo en esta sección hacer un estudio sistemático de la influencia de la correlación electrónica en los cálculos de Σ_{iso}^N , sino identificar moléculas que sean candidatos potenciales a la medición experimental del hiperapantallamiento. En este sentido, estos cálculos DFT son útiles para ver que, al menos para este conjunto de moléculas, la correlación electrónica no produce un cambio en el orden de magnitud de Σ_{iso}^N .

6.4.1 ¿Es posible medir el hiperapantallamiento Σ_{iso}^N para C_6H_5NO ?

Es claro que para determinar experimentalmente Σ_{iso}^N a partir de la Ec. (2.28), es necesario medir $\sigma_{iso}^N(B)$ al menos para dos valores de campo magnético B intensos. (En la práctica, lo que realmente se mide es $\nu_{RMN}^N(B)$ de acuerdo con la Ec. (6.10)).

Suponiendo que se dispone de dos espectrómetros de RMN que proveen campos magnéticos $B_1=8,45T$ y $B_2=22,3T$ ^m, entonces las frecuencias Zeemanⁿ del ^{15}N asociadas a dichos campos son $\nu_1^N = 36,5MHz$ y $\nu_2^N = 96,3MHz$.

Para la molécula de C_6H_5NO : $\frac{1}{2}\Sigma_{iso}^N = 1,16 \times 10^{-5} ppm T^{-2}$.^o Por lo tanto, la variación en el apantallamiento entre los dos campos mencionados está dada por $\sigma_{iso}^N(B_2) - \sigma_{iso}^N(B_1) = 4,9 \times 10^{-3} ppm$. De acuerdo con la Ec. (6.10) esto conduce a una variación de aproximadamente $\frac{1}{6} \cdot [\Sigma_{iso}^N B_2^2 - \Sigma_{iso}^N B_1^2] \cdot \nu_2^N \approx \frac{1}{3} \cdot [\sigma_{iso}^N(B_2) - \sigma_{iso}^N(B_1)] \cdot \nu_2^N \approx \frac{1}{3} \cdot 4,9 \times 10^{-3} ppm \cdot \nu_2^N \approx 0,16Hz$ en la frecuencia de resonancia asociada al campo B_2 . Aunque es una variación pequeña, en principio, podrían llegar a detectarse variaciones en el apantallamiento de esta magnitud. Los espectrómetros de RMN de alta resolución modernos pueden

^m Se han elegido estos dos valores de campo porque corresponden a los campos magnéticos de dos equipos de RMN con los que cuenta el laboratorio del Dr J. Boyd (coautor en el trabajo de la ref[27]). Sin embargo a los efectos de la explicación desarrollada aquí, podría haberse elegido otros valores arbitrarios.

ⁿ Ver Ec. (6.4).

^o Utilizando el cálculo DFT-KT3

Compuestos que contienen el grupo NO y el grupo NN

resolver, en algunos casos, variaciones del orden de 0,15Hz como puede verse en la ref[78].

Por otra parte, falta considerar el efecto de *orientación parcial debida a la anisotropía del tensor susceptibilidad*^p. Como surge de la Ec. (6.15), la cantidad σ_{χ}^N contiene una dependencia cuadrática con el campo externo B .

Haciendo un cálculo de los tensores $\chi_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha\beta}^N$ para C_6H_5NO ^q y aplicando las expresiones dadas en la sección 2.3, se obtienen $\chi_R = -1,94 \times 10^{27} JT^{-2}$, $\Delta\chi = 1,05 \times 10^{27} JT^{-2}$, $\Delta\sigma^N = -1685 \text{ ppm}$ y los ángulos $\theta=90^\circ$ y $\varphi=4,3^\circ$. A partir de dichos valores, aplicando la Ec. (6.15) se obtiene para la molécula de C_6H_5NO , $\sigma_{\chi}^N / B^2 = -2,6 \times 10^{-5} \text{ ppm T}^{-2}$ (suponiendo $T=293K$ y tomando $S=0,8$).

Hay que tener en cuenta que la dependencia efectiva de σ_{iso}^N con el campo B está dada por la suma de los términos $\frac{1}{2} \Sigma_{iso}^N \cdot B^2$ y σ_{χ}^N , siendo ambos valores de signos opuestos y del mismo orden de magnitud, lo cual complica la medición de Σ_{iso}^N .

Algunos factores experimentales adicionales pueden dificultar la posibilidad de obtener datos experimentales suficientemente precisos y/o reproducibles de $\sigma_{iso}^N(B)$. Como, por ejemplo, mantener la estabilidad de la muestra durante períodos de varios días y especialmente el requisito de poder tener muestras con igual temperatura en espectrómetros que operan con distintas intensidades de campo. Cabe destacar que el coeficiente de variación térmica $\Delta\sigma_{iso}^N / \Delta T$ medido experimentalmente para $C_6H_5^{15}NO$ en solución con acetona- d_6 (en el rango 20-21°C) es $-2,6 \times 10^{-3} \text{ ppm}$ por cada 0,1°C.^r

En la ref[27] se estudian otros fenómenos que podrían aportar a la dependencia de σ_{iso}^N con el campo B para la molécula C_6H_5NO , como por ejemplo el *corrimiento dinámico de frecuencia (dynamical frequency shift)*, pero estos son despreciables frente a los efectos considerados aquí.

^p Ver sección 6.2.

^q Cálculos efectuados a nivel DFT-KT3 utilizando la misma base que en la Tabla 6.1.

^r Comunicación personal del Dr J. Boyd.

Por último, los valores de $\frac{1}{2}\sum_{iso}^N B^2$ para las moléculas CF_3NO , CH_3NO , $C(CH_3)_3NO$ y $(CH_3)_2NN$ van entre 0,07 ppm y 0,40 ppm ^s con un campo $B = 100T$, lo cual sugiere que pueden ser buenos candidatos (junto con C_6H_5NO) para una medición de \sum_{iso}^N . Sin embargo, es probable que el efecto de *orientación parcial debida a la anisotropía de la susceptibilidad* produzca una sensible disminución del fenómeno que se desea medir (pudiendo inclusive producir un cambio de signo como ocurre en el caso analizado de la molécula de C_6H_5NO).

^s Teniendo en cuenta los cálculos tanto a nivel Hartree-Fock como a nivel DFT-KT3, según corresponda.

7 Conclusiones

En este trabajo se han estudiado, las propiedades hipersusceptibilidad magnética e hiperapantallamiento magnético nuclear y también se ha estudiado la dependencia de la densidad electrónica con el campo magnético externo aplicado.

Se han hallado las expresiones formales de los tensores hipersusceptibilidad magnética e hiperapantallamiento magnético nuclear de acuerdo con la Teoría de Perturbaciones de Rayleigh – Schrödinger. Además, a partir de imponer la condición de invariancia de medida al tensor hipersusceptibilidad magnética, se han hallado ocho *reglas de suma*, seis de las cuales han sido obtenidas por primera vez.

Se han presentado distintos cálculos numéricos tanto del tensor hipersusceptibilidad como del tensor hiperapantallamiento en los núcleos. En primer lugar, en ambos casos se ha estudiado el conjunto de moléculas pequeñas dado por: H_2 , FH , H_2O , NH_3 y CH_4 . Se han efectuado los cálculos para un conjunto de bases de calidad creciente tomando dos orígenes de medida distintitos con el propósito de analizar el *grado de invariancia* respecto a un cambio en el origen de medida de los resultados obtenidos. Este análisis ha permitido estimar el grado de convergencia de los cálculos respecto del límite de Hartree-Fock y de esa manera brindar un criterio cuantitativo para evaluar la calidad de las bases atómicas utilizadas. Esto ha permitido establecer claramente cuáles son los tamaños de las bases necesarios tanto para obtener resultados al límite de Hartree-Fock como también para tener, por ejemplo, una buena estimación de la primera cifra significativa de las componentes del tensor considerado o de su promedio isótropo.

En líneas generales, para el conjunto de moléculas pequeñas, los resultados de los cálculos de ambos tensores obtenidos con la base atómica de mayor calidad empleada en cada caso, pueden considerarse *convergidos al límite de Hartree-Fock*.

Se ha calculado también la hipersusceptibilidad en gases nobles, así como en distintos ciclos aromáticos y antiaromáticos y en el fullereno. Tanto para las moléculas pequeñas y los gases nobles como para los ciclos aromáticos, el peso relativo del término $\frac{1}{2}X_{iso}B^2$ respecto del término χ_{iso} está dado aproximadamente por $\left|\frac{1}{2}X_{iso}B^2\right|/|\chi_{iso}| \approx 10^{-6}$ para un campo magnético $B = 100T$. En cambio, para el fullereno (C_{60}) y el ciclo antiaromático indaceno ($C_{12}H_8$) el peso relativo del término $\frac{1}{2}X_{iso}B^2$ es 2 órdenes de magnitud mayor que para el resto de las moléculas estudiadas, es decir que $\left|\frac{1}{2}X_{iso}B^2\right|/|\chi_{iso}| \approx 10^{-4}$ para la misma magnitud de campo. A pesar de lo cual, el tensor $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$ es muy difícil de medir experimentalmente aún en estos últimos dos casos.

Respecto del cálculo del hiperapantallamiento en las moléculas pequeñas se ha efectuado el cálculo del promedio isótropo de dicho tensor tanto en los núcleos pesados, Σ_{iso}^I , como en los hidrógenos, Σ_{iso}^H . Se ha observado que los hiperapantallamientos Σ_{iso}^I en los núcleos pesados son entre 10^2 y 10^3 veces mayores en módulo que los valores de Σ_{iso}^H . No obstante, aún para las moléculas CH_4 y NH_3 (en las cuales, los respectivos hiperapantallamientos en el núcleo pesado, Σ_{iso}^C y Σ_{iso}^N , toman los mayores valores, en módulo, entre el conjunto de moléculas pequeñas estudiadas), se tiene que, para un campo magnético externo $B=100T$, en ambos casos la corrección al apantallamiento isótropo esta dada aproximadamente por $\frac{1}{2}\Sigma_{iso}^I B^2 \approx -3,5 \times 10^{-4}$ ppm, siendo éste un valor muy difícil de medir en laboratorio en la actualidad.

Se han presentado una serie de compuestos nitrosos (RNO) e isodiacenos (RNN) en los cuales el hiperapantallamiento isótropo en el nitrógeno Σ_{iso}^N tal vez pueda llegar a ser medido en el corto plazo, dado que, en algunos de esos sistemas, el orden de magnitud de la corrección al apantallamiento isótropo es $\left|\frac{1}{2}\Sigma_{iso}^N B^2\right| \approx 10^{-1}$ ppm. Además, se han dado argumentos que permiten comprender la razón por la cual, en estos compuestos, el módulo de Σ_{iso}^N es mucho mayor que en las otras moléculas estudiadas. En este caso, el término

Conclusiones

$\{\hat{B}_{N\alpha}^n, \hat{m}_\beta, \hat{m}_\gamma, \hat{m}_\delta\}_{-3}$ es dominante^a respecto de los otros que intervienen en la definición de Σ_{iso}^N dada en la Ec. (2.26). Lo cual está relacionado con que la frecuencia de transición entre el estado fundamental y el primer excitado está en el rango del visible.

También se ha observado que, entre los compuestos nitrosos, el valor de Σ_{iso}^N es sensible a la electronegatividad del grupo R-. En general, cuando la electronegatividad de R- disminuye, la magnitud de Σ_{iso}^N aumenta.

Nuevamente, las evaluaciones numéricas han sido efectuadas empleando Teoría Respuesta a nivel Hartree-Fock. Pero, en aquellas moléculas en las cuales el valor del apantallamiento isótropo σ_{iso}^N resultaba ser “alejado” del valor experimental (C_6H_5NO , $C(CH_3)_3NO$ y FNO .), se han efectuado también cálculos empleando Teoría Respuesta a nivel DFT-KT3. Porque con este último método, los valores de σ_{iso}^N obtenidos son mucho más cercanos a los valores experimentales.

La inclusión de la correlación electrónica en el cálculo produce que el valor de Σ_{iso}^N disminuya en distintas proporciones según el compuesto, pero ésta no trae aparejada un cambio en el orden de magnitud de Σ_{iso}^N en ninguno de los casos. Estos resultados indican que el efecto de la correlación electrónica es relevante para la determinación de Σ_{iso}^N con mayor precisión en aquellas moléculas en donde la correlación sea significativa para el cálculo de σ_{iso}^N .

Los valores estimados de $\frac{1}{2} \Sigma_{iso}^N B^2$ para las moléculas C_6H_5NO , CF_3NO , CH_3NO , $C(CH_3)_3NO$ y $(CH_3)_2NN$ van entre 0,06 ppm y 0,4 ppm para un campo $B = 100T$, lo cual sugiere que pueden ser buenos candidatos para una medición de Σ_{iso}^N . Sin embargo, es probable que el efecto de *orientación parcial debida a la anisotropía de la susceptibilidad* produzca una sensible disminución del fenómeno que se desea medir (pudiendo inclusive producirse un cambio de signo, como ocurre en el caso analizado de la molécula de C_6H_5NO).

Se ha analizado la dependencia de los distintos términos (de la Ec. (2.26)) que participan en la definición del hiperapantallamiento ante un cambio de origen de

^a Siempre que se tome como origen de medida el centro de masa de la molécula.

coordenadas, verificándose que tanto el peso relativo como los signos de los distintos términos cambian enormemente entre un origen y otro. Lo cual dificulta la posibilidad de hacer alguna interpretación física de los mismos. Este fenómeno se visualiza en mayor medida en el caso del átomo de He. Si bien no se ha mostrado explícitamente puede hacerse un estudio completamente análogo para el tensor hipersusceptibilidad arribándose a similares conclusiones.

Se ha efectuado una evaluación numérica de las *reglas de suma* de la hipersusceptibilidad tomando a modo de ejemplo la molécula de CH₄. En líneas generales, el *grado de convergencia* respecto del límite de Hartree-Fock de las reglas de suma (con la base atómica más extensa), se puede considerar muy adecuado.

En general, para obtener una adecuada *convergencia* de las 6 nuevas *reglas de suma* halladas, se requieren de bases atómicas más extensas que para las previamente estudiadas en la bibliografía. Debido a que, en estas nuevas expresiones, intervienen combinaciones de *funciones respuesta* de mayor orden que en la mayoría de las *reglas de suma* estudiadas previamente.

Se han comparado algunos de los resultados numéricos de la hipersusceptibilidad magnética presentados en este trabajo de tesis con los obtenidos, con posterioridad, por otros autores en las ref[29,30] aplicando métodos de cálculo distintos a los usados aquí, verificándose una gran concordancia entre ambos.

Se ha estudiado la dependencia de la densidad de carga electrónica con el campo externo, discutiéndose la conexión entre la densidad de carga perturbada a segundo orden $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})$ y la densidad de corriente perturbada a primer orden $\mathbf{J}^{B_z}(\mathbf{r})$. En general, se ha observado que en las regiones con líneas de corriente (o vórtices) diamagnéticos se produce (vía la acción de la fuerza de Lorentz) una concentración de la carga (tal que $\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r}) > 0$). Y, en forma opuesta, si en una dada región hay líneas de corriente paramagnéticas se produce una disminución de la densidad de carga en la misma (siendo

Conclusiones

$\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r}) < 0$). Por lo anterior, ante la presencia de un campo magnético externo (perpendicular al plano molecular, si la molécula es plana), se tiene que:

- En los gases nobles la densidad de carga (que en ausencia de campo tiene simetría esférica) se deforma tomando un aspecto similar al de un elipsoide prolado cuyo eje mayor está en la dirección del campo magnético externo.
- Tanto en el anillo H_6 como en el fullereno, se observa un efecto similar de *concentración de carga* al que se produce en los gases nobles.
- En los ciclos aromáticos estudiados, el campo magnético produce un aumento en la densidad de carga electrónica en los enlaces carbono – carbono. Esto es debido a la combinación de corrientes paramagnéticas y diamagnéticas que se generan en la molécula.

El efecto de *concentración de la carga* que se produce en los gases nobles y el anillo H_6 también ha permitido explicar el hecho de que $X_{zzzz} > 0$ para estos sistemas.

En los ciclos antiaromáticos, se ha observado que los enlaces carbono – carbono tienden a debilitarse ante la presencia del campo magnético perpendicular al plano molecular.

En cuanto al peso relativo de la corrección $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})B^2$ a la densidad $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$, para un campo magnético $B=100T$, el cociente $\frac{1}{2}\rho^{B_z B_z}(\mathbf{r})B^2 / \rho^{(0)}(\mathbf{r})$ toma valores que están aproximadamente en el rango entre 10^{-5} y 10^{-7} , es decir que también en este caso la corrección es “pequeña”.

Apéndice A: Factores de conversión de unidades.

Factores de conversión de unidades de las cantidades físicas relevantes en esta tesis. Se utilizan para las constantes universales los valores del CODATA del 2002.⁷⁹

Entre a.u.(SI) y sistema SI:

Campo magnético B: $1 \text{ a.u.}(\text{SI}) = 2,350517 \times 10^5 \text{ T}$

Susceptibilidad $\chi_{\alpha\beta}$: $1 \text{ a.u.}(\text{SI}) = 7,891037 \times 10^{-29} \text{ J T}^{-2}$

Hipersusceptibilidad $X_{\alpha\beta\gamma\delta}$: $1 \text{ a.u.}(\text{SI}) = 1,428260 \times 10^{-39} \text{ J T}^{-4}$

Apantallamiento $\sigma_{\alpha\beta}^I$: sin unidades.

Hiperapantallamiento $\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I$: $1 \text{ a.u.}(\text{SI}) = 1,809977 \times 10^{-11} \text{ T}^{-2}$

Momento Magnético: $1 \text{ a.u.}(\text{SI}) = 1,854802 \times 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$

Densidad electrónica (no perturbada) $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$: $1 \text{ a.u.}(\text{SI}) = 1,081202 \times 10^{12} \text{ C m}^{-3}$

Densidad electrónica perturbada a segundo orden en el campo magnético
 $\rho^{B_a B_\beta}(\mathbf{r})$: $1 \text{ a.u.}(\text{SI}) = 1,956951 \times 10^1 \text{ C m}^{-3} \text{ T}^{-2}$

Constantes Universales:

Magnetón de Bohr nuclear (μ_{nuc}): $5,050783 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$

Apéndice B: Descripción de las bases atómicas utilizadas en los cálculos numéricos.

Se indica el número de funciones gaussianas primitivas y el número de funciones contraídas para cada tipo de orbital.

Base Atómica: átomo: (gaussianas primitivas) → [contracción]

aug-cc-pCVDZ^{80,81}: C N O F: (11s6p2d) → [5s4p2d]
H: (5s2p) → [3s2p]

aug-cc-pCVTZ^{80,81}: C N O F: (13s8p4d2f) → [7s6p4d2f]
H: (6s3p2d) → [4s3p2d]

aug-cc-pCVQZ^{80,81}: C N O F: (16s10p6d4f2g) → [9s8p6d4f2g]
H: (7s4p3d2f) → [5s4p3d2f]

aug-cc-pCV5Z^{80,81}: C N O F: (19s13p8d6f4g2h) → [11s10p8d6f4g2h]
H: (9s5p4d3f2g) → [6s5p4d3f2g]

t-aug-cc-pV5Z^{80,81,82}: He: (11s7p6d5f4g) → [8s7p6d5f4g]
Ar: (23s15p7d6f5g4h) → [10s9p7d6f5g4h]

cc-pVDZ⁸⁰: C: (9s4p1d) → [3s2p1d]

aug-cc-pCVTZ-CTOCD-uc⁸³:
C, N, O, F: (11s11p6d2f) → [5s11p6d2f]
H: (6s5p2d) → [4s5p2d]

Huz-III⁸⁴: C, N, O, F: (11s7p2d) → [7s6p2d]
 H: (6s2p) → [4s2p]

Huz-IV⁸⁴: C, N, O, F: (11s7p3d1f) → [8s7p3d1f]
 H: (6s3p1d) → [5s3p1d]

Base de las ref[39,68] usada en naftaleno e indaceno:

C: (11s7p4d) → [6s7p4d]
 H: (7s1p) → [5s1p]

Utilizadas para optimizar geometrías:

D95**⁸⁵ H: (4s1p) → [2s1p]

6-31G**^{86,87}: C, N, O, F: (10s4p1d) → [3s2p1d]
 H: (4s1p) → [2s1p]

En los cálculos relacionados con el tensor hipersusceptibilidad se han empleado orbitales cartesianos dado que el código SYSMO únicamente pueden utilizarse ese tipo de orbitales. En cambio en los cálculos de hiperapantallamientos se han usado orbitales esféricos.

Bases usadas en la ref[29]:

aug-cc-pVDZ^{80,81}: C N O F: (10s5p2d) → [4s3p2d]
 H: (5s2p) → [3s2p]

aug-cc-pVTZ^{80,81}: C N O F: (11s6p3d2f) → [5s4p3d2f]
 H: (6s3p2d) → [4s3p2d]

Publicaciones a las que dio lugar esta tesis.

- G. I. Pagola, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti. "Calculation of the fourth-rank molecular hypermagnetizability of some small molecules" *Journal of Chemical Physics*, vol 120 (2004) p. 9556-9560
- G. I. Pagola, M.C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Nonlinear response of the benzene molecule to strong magnetic fields" , *Journal of Chemical Physics*, vol: 122 (2005) p. 074318
- G. I. Pagola, M.C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Sum rules for invariance of the fourth-rank hypermagnetisability in a gauge translation", *Chemical Physics Letters*, vol: 408 (2005) p. 403-408
- G. I. Pagola, M.C. Caputo, M. B. Ferraro y P. Lazzeretti, "Effects of strong magnetic fields on the electron distribution and magnetisability of rare gas atoms", *Chemical Physics Letters*, vol: 400 (2004) p. 133-138
- G. I. Pagola, S. Pelloni, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Fourth-rank hypermagnetizability of medium-size planar conjugated molecules and fullerene", *Physical Review A*, vol 72 (2005) p. 033401
- G. I. Pagola, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Calculation of the fourth-rank nuclear magnetic hypershielding of some small molecules", *Physical Review A*, vol 74 (2006) p. 022509
- J. Boyd, G. I. Pagola, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Calculation of hypershielding contribution to isotropic nitrogen shielding in strong magnetic fields", *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol: 5 (2009), p. 1343-1349
- G. I. Pagola, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Can induced orbital paramagnetism be controlled by strong magnetic fields?", *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol 5, (2009), pag 3049-3059

Agradecimientos:

Quiero agradecer a todos los que en algún momento me ayudaron y facilitaron a que pudiera finalizar con éxito este trabajo de tesis doctoral.

Y en particular:

- A mis directoras por la constante colaboración y apoyo recibidos.
- A los Dres Paolo Lazzeretti, Stefano Pelloni y Jonathan Boyd por el aporte y debate de ideas que permitieron el enriquecimiento de este trabajo.
- A la Universidad Pública Argentina que brinda una base igualitaria que nos permite desarrollar nuestras mejores capacidades.

Bibliografía

- ¹ M. H. Coonan, G. L. D. Ritchie; J. Phys. Chem., vol: 95 (1991), p. 1220
- ² D. M. Bishop, S. M. Cybulski, J. Pipin; J. Chem. Phys., vol: 94 (1991), p. 6686
- ³ S. Coriani, A. Rizzo, K. Ruud, T. Helgaker; Mol. Phys. vol: 88 (1996), p. 931
- ⁴ D. Jonsson, P. Norman, O. Vahtras, H. Ågren, A. Rizzo, S. Coriani, K. Ruud; J. Chem. Phys., vol: 114 (2001), p. 8372
- ⁵ B. Jansík, A. Rizzo, L. Frediani, K. Ruud, S. Coriani; J. Chem. Phys. vol: 125 (2006), p. 234105
- ⁶ P. J. van Bentum, J. C. Maan, J. W. M. van Os, A. P. M. Kentgens, Chem. Phys Lett., vol: 376 (2003), p. 338
- ⁷ P. Schmelcher and L. S. Cederbaum, Int. J. Quantum Chem. vol: 64 (1997), p. 501
- ⁸ *National High Magnetic Field Laboratory: Magnet Projects*;
www.magnet.fsu.edu/magnettechnology/research/magnetprojects/index.html
- ⁹ R. Jost; Int. J. Quantum Chem. Vol: 64 (1997), p. 571
- ¹⁰ J. C. Solem, M. G. Sheppard, Int. J. Quantum Chem. vol: 64 (1997), p. 619
- ¹¹ N. F. Ramsey, Phys. Rev. A; vol: 1 (1970), p. 1320
- ¹² M. R. Bendall, D. M. Doddrell, J. Magn. Reson. (1969-1992); Vol: 33 (1979), p. 659
- ¹³ D. M. Doddrell, D. T. Pegg, and M. R. Bendall, Aust. J. Chem.; vol: 32 (1979), p. 1
- ¹⁴ K. Endo, K. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn.; vol: 64 (1995), p. 4053
- ¹⁵ A. Boucekkine, G. Boucekkine-Yaker, M. N. Achour, G. Berthier; J. Mol. Struct.: THEOCHEM vol: 166 (1988), p. 109
- ¹⁶ Vaara, J.; Manninen, P.; Lounila, J. "Magnetic Field-Dependence of Nuclear Magnetic Shielding in Closed-Shell Atomic Systems", Chem. Phys. Lett. vol 372 (2003), p. 750.
- ¹⁷ Manninen, P.; Vaara, J. "Magnetic-field dependence of ⁵⁹Co nuclear magnetic shielding in Co(III) complexes", Phys. Rev. A, Vol 69 (2004), p. 022503.
- ¹⁸ M. Zaucer, A. Azman, Phys. Rev. A; vol: 16 (1977), p. 475
- ¹⁹ A Rizzo, C. Rizzo, Mol. Phys.; vol: 96 (1999), p. 973

-
- ²⁰ W. T. Raynes, S. J. Stevens, *Magn. Reson. Chem.*; vol: 30 (1992), p. 124
- ²¹ G. I. Pagola, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti. "Calculation of the fourth-rank molecular hypermagnetizability of some small molecules" *Journal of Chemical Physics*, vol 120 (2004) p. 9556-9560
- ²² G. I. Pagola, M.C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Nonlinear response of the benzene molecule to strong magnetic fields" , *Journal of Chemical Physics*, vol: 122 (2005) p. 074318
- ²³ G. I. Pagola, M.C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Sum rules for invariance of the fourth-rank hypermagnetisability in a gauge translation", *Chemical Physics Letters*, vol: 408 (2005) p. 403-408
- ²⁴ G. I. Pagola, M.C. Caputo, M. B. Ferraro y P. Lazzeretti, "Effects of strong magnetic fields on the electron distribution and magnetisability of rare gas atoms", *Chemical Physics Letters*, vol: 400 (2004) p. 133-138
- ²⁵ G. I. Pagola, S. Pelloni, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Fourth-rank hypermagnetizability of medium-size planar conjugated molecules and fullerene", *Physical Review A*, vol 72 (2005) p. 033401
- ²⁶ G. I. Pagola, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Calculation of the fourth-rank nuclear magnetic hypershielding of some small molecules", *Physical Review A*, vol 74 (2006) p. 022509
- ²⁷ J. Boyd, G. I. Pagola, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Calculation of hypershielding contribution to isotropic nitrogen shielding in strong magnetic fields", *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol: 5 (2009), p. 1343-1349
- ²⁸ G. I. Pagola, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, "Can induced orbital paramagnetism be controlled by strong magnetic fields?", *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol 5, (2009), pag 3049-3059
- ²⁹ Tellgren, E. I.; Soncini, A.; Helgaker, T. *J. Chem. Phys.*, vol 129 (2008) p. 154114.
- ³⁰ Tellgren, E. I. ; Helgaker, T.; Soncini, A., *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol: 11 (2009) p. 5489–5498
- ³¹ C. R. Liu, A. F. Starace; *Phys. Rev. A* vol: 35, p. 647 (1994)
- ³² H. Ruder, G. Wunner, H. Herold, F. Geyer, "Atoms in Strong Magnetic Fields" Springer-Verlag, Berlin, 1994.

-
- ³³ M. D. Jones, G. Ortiz, D. M. Ceperley, *Int. J. Quantum Chem.* vol: 64 (1997), p. 523
- ³⁴ K. Runge, J. R. Sabin; *Int. J. Quantum Chem.* vol: 64 (1997), p. 561
- ³⁵ U. Wille; *Phys. Rev. A* , vol: 38 (1988), p. 3210
- ³⁶ Schmelcher, P.; Schweizer, W. "Atoms and Molecules in Strong External Fields"; Plenum Press: New York, 1998.
- ³⁷ D. Lai; *ReV. Mod. Phys.* vol: 73 (2001), p. 629
- ³⁸ P. Lazzeretti, in *Ring Currents, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Vol. 36*, edited by J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 1–88.
- ³⁹ R. Zanasi, P. Lazzeretti, *Mol. Phys.* 92 (1997) p. 609.
- ⁴⁰ A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.*; vol: 12 (1967), p. 107
- ⁴¹ S. M. Cybulsky, D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.*, Vol: 101 (1994), p. 424
- ⁴² A. Rizzo, T. Helgaker, K. Ruud, A. Barszczewicz, M. Jaszunski; *J. Chem. Phys.* Vol: 102 (1995), p. 8953
- ⁴³ P. Lazzeretti, "Molecular magnetic properties," in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Wiley, Chichester, 1998), p. 1659–1671
- ⁴⁴ M.C. Caputo, M.B. Ferraro, P. Lazzeretti, *J. Chem. Phys.* Vol: 112 (2000) p. 6141.
- ⁴⁵ M. C. Caputo, P. Lazzeretti; *J. Chem. Phys.* vol: 116 (2002), p. 9611
- ⁴⁶ R. K. Pathria, "Statistical Mechanics - second edition", Butterworth Heinemann Pub, Oxford, 1996
- ⁴⁷ A. Szabo, N. Ostlund; "Modern Quantum Chemistry: Introduccin to Avanced Electronic Structure Theory", Macmillan Publishing Co, Inc, New York, 1982
- ⁴⁸ J. Olsen, P. Jorgensen, *The Journal of Chemical Physics*, vol: 82 (1985) p.3235-3264.
- ⁴⁹ J. Oddershede, P. Jørgensen, D. L Yaeger; *Computer Phys. Rep.* vol. 2 (1984) p. 33-92.
- ⁵⁰ R. McWeeny "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, San Diego, 1978
- ⁵¹ P. Salek, O. Vahtras, T. Helgaker, H. Agren; *J. Chem. Phys.* vol: 117 (2002), p. 9630

-
- ⁵² J. L. Dodds, R. McWeeny, W. T. Raynes, J. P. Riley. "SCF theory for multiple perturbation" *Molecular Physics*, vol 33 (1977) p. 611-617
- ⁵³ P. Lazzeretti, *Adv Chem Phys*, vol: 75 (1987) p.507
- ⁵⁴ P. Lazzeretti, R. Zanasi; *Mol. Phys.* vol: 89 (1996), p. 157
- ⁵⁵ M.C. Caputo, P. Lazzeretti; *Chem. Phys.* vol: 288 (2003) p. 281.
- ⁵⁶ S. T. Epstein, "The Variation Method in Quantum Chemistry", Academic Press, New York, 1974.
- ⁵⁷ Ligabue, A.; Sauer, S. P. A.; Lazzeretti, P.; *J. Chem. Phys.*, vol: 118, (2003) p. 6830.
- ⁵⁸ Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P., *J. Am. Chem. Soc.*, vol: 112 (1990), p. 8251.
- ⁵⁹ P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi, Technical report on project "sistemi informatici e calcolo parallelo", Research Report 1/67, CNR, 1991.
- ⁶⁰ DALTON, An electronic structure program, Release 2.0, 2005;
<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/>
- ⁶¹ F. London, *J. Phys. Radium* vol: 8 (1937), p. 397.
- ⁶² R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.* vol: 56 (1972), p. 5688.
- ⁶³ P. Lazzeretti, in *Electric and Magnetic Properties of Molecules*, Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry Vol. 3, edited by S. Wilson (Wiley, Chichester, 2003), Part 1, Chap. 3, p. 53–145.
- ⁶⁴ M. J. Frisch G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., GAUSSIAN 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- ⁶⁵ B. S. Jursic, *Int. J. Quantum Chem.* vol: 73 (1999), p. 451
- ⁶⁶ P. W. Fowler, P. Lazzeretti, and R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* vol. 165 (1990) p. 79
- ⁶⁷ P. Lazzeretti, M. Malagoli, and R. Zanasi, *J. Chem. Phys.* vol: 102 (1995) p. 9619
- ⁶⁸ R. S. Jartín, A. Ligabue, A. Soncini, and P. Lazzeretti, *J. Phys. Chem. A*, vol. 106 (2002) p. 11806
- ⁶⁹ R. K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View", Pitman, London 1983
- ⁷⁰ Bothner-By, A. A. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*; Grant, D. M., Harris, R. K., Eds.; Wiley: Chichester, 1995; pp 2932-2938.

Bibliografía

- ⁷¹ P. C. M. Van Zijl, B. H. Ruessink, J. Bulthuis, and C. MacLean, *Acc. Chem. Res.*, vol 17 (1984), p. 172.
- ⁷² Ottiger, M.; Tjandra, N.; Bax, A. Magnetic Field Dependent Amide ¹⁵N Chemical Shifts in a Protein-DNA Complex Resulting from Magnetic Ordering in Solution. *J. Am. Chem. Soc.*, vol 119 (1997) p. 9825.
- ⁷³ Lipari, G.; Szabo, A. "Model-free approach to the interpretation of nuclear magnetic resonance." *J. Am. Chem. Soc.* vol 104 (1982), p.4546.
- ⁷⁴ Werbelow, L. G. Dynamic Frequency Shift. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*; Grant, D. M., Harris, R. K., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, 1995; p. 1776-1783.
- ⁷⁵ Saika, A.; Slichter, C. P. A; *J. Chem. Phys.* vol: 22 (1954), p. 26
- ⁷⁶ L.O. Andersson, J. (Banus) Mason, W. van Bronswijk; "Nitrogen Nuclear Magnetic Resonance. Part 1. The Nitroso (Nitrosyl) Group"; *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* (1970) p. 296
- ⁷⁷ Ligabue, A.; Sauer, S. P. A.; Lazzeretti, P., "Gauge invariant calculations of nuclear magnetic shielding constants using the continuous transformation of the origin of the current density approach. II. Density functional and coupled cluster theory", *J. Chem. Phys.* vol 126 (2007), p. 154111.
- ⁷⁸ Soffe, N.; Boyd, J.; Leonard, M. "The construction of a highresolution 750 MHz probehead." *J. Magn. Reson. A* vol 16 (1995), p. 117.
- ⁷⁹ Mohr, P. J.; Taylor, B. N.; "CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2002". *Rev. Mod. Phys.*, vol 77 (2005), p. 1.
- ⁸⁰ T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* vol: 90 (1989) p. 1007.
- ⁸¹ D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* vol 103 (1995) p. 4572.
- ⁸² A. Rizzo, S. Coriani, *J. Chem. Phys.* Vol: 119 (2003) p.11064.
- ⁸³ Ligabue, A.; Sauer, S. P. A.; Lazzeretti, P., *J. Chem. Phys.* Vol: 118 (2003) p. 6830.
- ⁸⁴ Huzinaga, S.; Andzelm, J.; Klobukowski, M.; Radzio-Andzelm, E.; Sakai, Y.; Tatewaki H. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- ⁸⁵ T. H. Dunning, Jr. and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer, III, Plenum: New York, 1976, p. 1-28.

⁸⁶ Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J., J. Chem. Phys., Vol: 89 (1988) p. 2193.

⁸⁷ Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A., Jr., J. Chem. Phys. Vol: 94 (1991) p. 6091.