

Tesis de Posgrado

La localización de orbitales en el análisis de las constantes de acoplamiento de spin

Natiello, Mario Alberto

1984

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

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

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

Cita tipo APA:

Natiello, Mario Alberto. (1984). La localización de orbitales en el análisis de las constantes de acoplamiento de spin. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1833_Natiello.pdf

Cita tipo Chicago:

Natiello, Mario Alberto. "La localización de orbitales en el análisis de las constantes de acoplamiento de spin". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1984. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1833_Natiello.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FISICA

LA LOCALIZACION DE ORBITALES EN EL ANALISIS DE LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO DE SPIN

Por:

MARIO ALBERTO NATIELLO

- 1833 -
E. 2

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

Buenos Aires, 1984.

A mi esposa, agradeciéndole
su infinita paciencia y
optimismo.

INDICE

Resumen i

Introducción 1

Capítulo I: Teoría electrónica Molecular

I.1. El modelo de partículas independientes. 3

I.2. El método de Hartree-Fock. 4

I.3. Propiedades de la solución del problema de Hartree-Fock. 6

I.4. El problema de Hartree-Fock en el lenguaje de segunda cuantificación. 7

Capítulo II: El uso de orbitales localizados en la teoría electrónica molecular

II.1. Introducción. 11

II.2. Valencia y grado de ligadura en la teoría electrónica molecular. 11

II.3. Localización en el modelo de Hartree-Fock. 17

II.3.1. Localización uniforme. 17

II.3.2. Criterio de máxima distancia electrónica. 17

II.3.3. Criterio de máxima energía de autointeracción. 18

II.3.4. Métodos de proyección. 18

II.3.5. Ecuaciones SCF localizadas. 19

II.3.6. Localización de Engelmann. 19

II.3.7. Localización generalizada, Elección de la base local. 21

II.4. El método PCILO. 23

Capítulo III: Resonancia Magnética Nuclear

III.1. Introducción. 25

III.2. Aspectos experimentales. 25

III.2.1. La experiencia de RMN. 26

III.2.2. Un ejemplo sencillo. 28

III.3. Cálculo teórico de parámetros de RMN.	30
III.3.1. El uso de propagadores para el cálculo de propiedades perturbativas.	31
III.3.2. El cálculo del propagador de polarización.	33
III.3.3. Las constantes de acoplamiento indirecto J's.	36
III.3.4. La aproximación RPA.	37
III.3.5. El esquema RPA en forma iterativa.	39
III.3.6. Validez del esquema RPA.	39
III.4. Mecanismos de transmisión de las constantes de acoplamiento J's.	40
III.5. Proyecciones internas del propagador de polarización.	43

Capítulo IV: Resultados y discusión

IV.1. El empleo del método PCILO como complemento del análisis de las constantes de acoplamiento de spin.	45
IV.2. El empleo de orbitales localizados en el cálculo de constantes J's. El método IPPP.	54
IV.2.1. Localización abstracta: separación σ - π .	54
IV.2.2. Localización en el espacio físico: Acoplamientos por cercanía espacial en fluoropropenos sustituidos.	58
IV.2.3. Localización en el espacio físico: Orientación de los pares no ligantes del Fósforo.	69

Capítulo V: Conclusiones y Perspectivas futuras, 74

Agradecimientos ii

Referencias iii

RESUMEN

Se estudia el empleo de orbitales localizados como herramienta complementaria de análisis de las constantes de spin. Se formula una presentación unificada de la separación en mecanismos de transmisión de los acoplamientos J, en base al concepto generalizado de localización, y se discuten aplicaciones a problemas particulares. Se concluye que estas técnicas son una herramienta apta para complementar análisis estructurales encarados con la espectroscopía de RMN, indicándose a la vez las posibles vías de evolución futura de este trabajo.

INTRODUCCION

El grupo de Física Molecular Teórica del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear se ha concentrado, especialmente, en el desarrollo de métodos teóricos que permitan lograr una comprensión más acabada de los fenómenos electrónicos que dan origen a los parámetros moleculares que se miden por medio de la espectroscopía de Resonancia Magnética de alta resolución. Así, se han desarrollado métodos que permiten separar las contribuciones de distintos mecanismos electrónicos al acoplamiento indirecto entre spines nucleares (constantes J's) /1,2/. Estas herramientas teóricas permiten ampliar las posibilidades de la RMN para determinar distintas propiedades moleculares.

El problema central que se encara en este trabajo es el de intentar comprender los efectos que la localización de orbitales permite conocer de los fenómenos de Resonancia Magnética. A tal fin, dos son los aspectos principales que se decidió estudiar: i) La capacidad de un método que emplee orbitales localizados para predecir estructuras de equilibrio de sistemas moleculares, al usarse en combinación con resultados experimentales de RMN. Para esto se empleó el método PCILO, modificando su versión original de modo de incluir sistemáticamente átomos de la cuarta y quinta fila de la tabla periódica, con miras a futuros estudios con átomos pesados (véase el cap. V). ii) La formulación unificada de la teoría de separación de constantes de acoplamiento según los distintos mecanismos de transmisión en base a la extensión del concepto de localización en el espacio físico al concepto de localización generalizado. En particular, se aplicó esta formulación al estudio de mecanismos de transmisión σ - π y transmisión por cercanía espacial en distintos problemas moleculares.

En forma concurrente con estos dos objetivos se encararon en este trabajo otros

problemas relacionados con la actividad del grupo, tales como: iii) El desarrollo de programas que implementan el formalismo de propagadores para el cálculo de las contribuciones orbital y dipolar a los acoplamientos J's y iv) el estudio crítico y perfeccionamiento de la técnica de proyecciones internas /2/.

En el capítulo I se presentan los fundamentos necesarios de la teoría electrónica molecular, en lo referido a la implementación del esquema de Hartree-Fock (HF) y sus características. En el capítulo II se discuten distintos problemas de localización de orbitales, y en particular el método PCILO. También se presenta en forma unificada la partición de orbitales que representen distintas propiedades electrónicas en base a la generalización del concepto de localización en R^3 a la localización abstracta. En el capítulo III se estudia el problema de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), brindando una introducción al aspecto experimental y una formulación teórica a través del formalismo de propagadores, junto con una crítica a la aproximación RPA. También se discute allí el fenómeno físico que sugiere la separación de mecanismos de transmisión de las constantes de acoplamiento y su conexión con la localización generalizada descrita en el capítulo anterior. Se presenta asimismo la versión original del método IPPP /2/. El capítulo IV contiene la discusión de resultados obtenidos en diversas aplicaciones de los problemas i) a iv). El capítulo V, finalmente, resume las conclusiones del trabajo, a la vez que indica las perspectivas futuras de la tarea realizada.

I. TEORIA ELECTRONICA MOLECULAR

I.1. El modelo de partículas independientes /3/.

El problema central de la Física Molecular consiste en describir el comportamiento de un sistema molecular desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica. El punto de partida para resolver este problema es, naturalmente, la ecuación de Schrödinger, sobre la cual se efectúan, en forma sucesiva, diversas aproximaciones. La primera y más importante de éstas es la llamada de Born-Oppenheimer /4/, que consiste en suponer que los núcleos atómicos de una molécula ocupan posiciones fijas en el espacio, lo que está justificado puesto que son mucho más pesados que los electrones y por ello se mueven mucho más lentamente a igualdad de impulsos involucrados.

Esta aproximación reduce el problema molecular, en primera aproximación, al de hallar la función de onda de un sistema de n electrones, que se mueven en el campo coulombiano creado por n cargas positivas fijas, distribuidas entre los distintos núcleos. El hamiltoniano molecular resulta, entonces:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i=1}^n \left\{ \left[\sum_a Z_a e^2 |\bar{R}_a - \bar{r}_i|^{-1} \right] - \hbar^2 \bar{p}_i^2 / 2m \right\} - \sum_{i < j} e^2 |\bar{r}_i - \bar{r}_j|^{-1} \equiv \\
 &\equiv \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i < j} h_{ij} \quad (I.1)
 \end{aligned}$$

donde \bar{R}_a es el vector posición del núcleo a (de carga $Z_a e$) y \bar{r}_i el del electrón i.

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger resultante sólo es accesible para un pequeño número de casos excepcionales. Uno de los tratamientos usuales a los que se apela es el principio variacional de Ritz /3/, o sea hallar un estado $|\psi\rangle$, escogido entre una cierta familia de estados, de modo que se verifique:

$$\delta (\langle \psi | H \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle) = 0 \quad (I.2)$$

El estado más simple que puede construirse para describir un conjunto de n electrones es el producto tensorial antisimetrizado de n estados que describan un

electrón. En el lenguaje de funciones de onda se lo llama Determinante de Slater. La implementación más sencilla del principio variacional consiste en encontrar los óptimos estados de un electrón (escogidos dentro de una cierta familia) que conduzcan a un determinante de Slater que satisfaga (I.2). Este método se denomina de Hartree-Fock /5/ y conduce a un conjunto de ecuaciones para los estados de un electrón, como autofunciones de un hamiltoniano efectivo (el operador de Fock) que depende a su vez de los estados solución. De este modo, la solución que el método provee para el problema molecular lo reduce a n problemas individuales de un sólo electrón, que se mueve en forma independiente de los demás, en el campo promedio generado por ellos y los núcleos atómicos.

I.2. El método de Hartree-Fock /5,6/.

Dada una familia de estados $\phi = (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_m\rangle)$ escritos en una matriz fila, donde cada estado, en el lenguaje de funciones de onda corresponde a:

$$\langle \bar{r} | \phi_i \rangle = \phi_{i\alpha}(\bar{r}) \alpha(\zeta) + \phi_{i\beta}(\bar{r}) \beta(\zeta) \quad (\text{I.3})$$

donde ζ es la coordenada de spin y $\phi_{i\sigma}(\bar{r})$ ($\sigma = \alpha, \beta$) son las funciones orbitales \bar{u} orbitales espaciales, un estado de n partículas $|\psi\rangle$ se escribe:

$$|\psi\rangle = \prod_{i=1}^n |\phi_i\rangle \equiv \Lambda \prod_{i=1}^n |\phi_i\rangle \quad (\text{I.4})$$

El principio variacional consiste en evaluar $E = \langle \psi | H \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ y encontrar estados $|\phi_i\rangle$ que mantengan E estable frente a variaciones de los mismos. Esto conduce a las ecuaciones de HF /7/:

$$F\phi = \phi\epsilon \quad (\text{I.5})$$

donde ϵ es una matriz diagonal y el operador F se escribe:

$$F = h + \sum_{\phi_i}^{\text{oc}} \int d^3 r_2 \phi_i^*(2) \frac{1-P_{12}}{r_{12}} \phi_i(2) \quad (\text{I.6})$$

donde la suma se limita a los elementos de ϕ llamados "ocupados", o sea aquellos asociados a los menores autovalores de ϵ .

La implementación usual de este método se denomina Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) /6/ y consiste en suponer que los ϕ_i son desarrollables en una base fija y finita $\Omega = (|\chi_1\rangle, |\chi_2\rangle, \dots, |\chi_m\rangle)$ y determinar entonces variacionalmente los coeficientes del desarrollo. Siendo

$$\phi = \Omega C. \quad (\text{I.7})$$

la ec.(I.6) resulta:

$$F\Omega C = \Omega C \epsilon \quad (\text{I.8})$$

de donde, multiplicando a izquierda por Ω^\dagger y recordando que $\Omega^\dagger F \Omega$ es la matriz del operador F en la base Ω , resultan las ecuaciones LCAO:

$$F C = S C \epsilon \quad (\text{I.9})$$

donde $S = \Omega^\dagger \Omega$.

Esta ecuación (I.9) suele resolverse en forma iterativa.

Usualmente, los estados $|\chi_i\rangle$ suelen escogerse como autoestados de S_z (o sea con sólo uno de los sumandos de (I.3)) y también los orbitales espaciales suelen escogerse reales. Cabe destacar que si la función $|\psi\rangle$ corresponde a un determinante de Slater con valores reales, los orbitales siempre pueden elegirse reales /8/.

El uso reiterado ha acuñado cierta nomenclatura respecto a las implementaciones de las ecuaciones (I.5).

El cálculo iterativo de las ecuaciones (I.9) o similares, usando estados del tipo (I.3) suele llamarse HF irrestricto (UHF) /9/, nombre que generalmente se ex-

tiende, erróneamente, a los cálculos que usan estados de un electrón que sean autoestados de S_z . Estos últimos cálculos se denominan en realidad de "diferentes orbitales para diferentes spines" (DODS) /9/. Cuando en un cálculo DODS se supone que un mismo orbital espacial puede contribuir a dos estados de la base Ω , uno con función de spin α y otro con β , y más aún cuando esta parte espacial corresponde a una función con valores reales, su empleo en el cálculo iterativo conduce al esquema de HF restringido (RHF) /9/, que es el que recibirá mayor dedicación en este trabajo.

Existen en la práctica distintas implementaciones del esquema RHF. Entre ellas, cabe destacar dos grupos /9/:

- i) Métodos ab initio: En éstos no se realiza ninguna suposición adicional a las anteriores (LCAO) para resolver el problema.
- ii) Métodos no ab initio: En éstos se reemplaza en distinto grado una buena parte de los laboriosos cálculos que requiere un método ab initio por ciertos parámetros empíricos elegidos con distintas orientaciones según los casos, y que reducen a fracciones pequeñísimas los tiempos de cómputo requeridos por los métodos ab initio.

I.3. Propiedades de la solución del problema de Hartree-Fock.

Supongamos conocida una cierta base Ω del espacio de Hilbert \mathcal{H} correspondiente a un electrón. Una vez conocida la solución ϕ de la ecuación (I.5), puede particionarse \mathcal{H} en dos subespacios complementarios y ortogonales, a través de los proyectores ρ y $\theta = 1 - \rho$, donde

$$\rho = \phi (\phi^\dagger \phi)^{-1} \phi^\dagger \quad (I.10)$$

Se tiene, entonces:

$$F\phi = \phi\epsilon \leftrightarrow (1-\rho)F\phi = 0 \quad (I.11)$$

de donde

$$\begin{aligned} \forall \phi \in \Phi : \forall \psi \in \mathcal{H} \quad \langle \psi | (1-\rho)F\phi \rangle = 0 \rightarrow \langle F(1-\rho)\psi | \phi \rangle = 0 \rightarrow \\ \rightarrow F(1-\rho)\psi \in \Phi^C \rightarrow F\phi^C = \phi^C\epsilon' \end{aligned} \quad (I.12)$$

o sea que el operador de Fock puede usarse para dividir el espacio \mathcal{H} en dos subespacios complementarios y ortogonales estables ante la acción de aquél, uno de los cuales contiene los orbitales solución de la ec. (I.5). Estos orbitales se llaman ocupados y los complementarios (solución de la ec. análoga (I.12)) se denominan vacantes.

El operador ρ se denomina operador densidad reducido de una partícula (1-M) /10/ siendo su traza igual al número de partículas (electrones) del sistema. En general, para cualquier estado que describa n electrones la 1-M tiene autovalores no negativos ni mayores que 1. Estos autovalores se denominan números de ocupación y los autovectores asociados, orbitales naturales. En el problema de HF, los orbitales ocupados tienen número de ocupación 1 y los vacantes, 0. Cualquier transformación unitaria del conjunto Φ es autovector de ρ . Como los determinantes de Slater son invariantes frente a transformaciones unitarias de los orbitales que lo forman, se concluye que el tratamiento de HF no caracteriza orbitales en particular, sino un cierto subespacio solución, donde cualquier base que se tome conduce al estado de HF mediante la construcción del determinante $|\psi\rangle$. Naturalmente, salvo simetrías particulares de ϵ en cada caso, sólo la solución de (I.5) conduce a una matriz ϵ diagonal. Esta solución suele denominarse de orbitales canónicos.

I.4. El problema de HF en el lenguaje de segunda cuantificación /11,12/.

El lenguaje de la segunda cuantificación consiste en reemplazar los estados que representan al sistema por operadores de campo actuando sobre un cierto vacío abstracto.

Así, se definen los operadores de creación y destrucción como:

$$a_r^\dagger |\text{vac}\rangle = |\phi_r\rangle; \quad a_r |\text{vac}\rangle = 0 \quad (\text{I.13})$$

El hamiltoniano molecular se escribe ahora //1//:

$$H = \sum_{ij} h_{ij} a_i^\dagger a_j + 1/4 \sum_{ijkl} \langle ij || lk \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l \quad (\text{I.14})$$

donde:

$$\langle ij || lk \rangle = \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) (1 - P_{12}) / r_{12} \phi_l(1) \phi_k(2) \quad (\text{I.15})$$

La expresión (I.14) pone explícitamente de manifiesto que \hat{H} contiene operadores que actúan sobre variables de una partícula (energía cinética y atracción nuclear) y sobre las de dos partículas (interacción coulombiana entre electrones).

Un estado del tipo partícula independiente (IPS) se escribe:

$$|\psi\rangle = A \prod_{i=1}^n (a_i^\dagger)^{f_i} |\text{vac}\rangle \quad (f_i = 0 \text{ ó } 1) \quad (\text{I.16})$$

el papel de la base Ω de \mathcal{H} lo ejerce ahora la familia $\{a_k^\dagger\}$.

El operador de Fock se escribe, entonces:

$$F = \sum_{ij} F_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (\text{I.17})$$

donde

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_k^{\text{oc}} \langle ik || jk \rangle \quad (\text{I.18})$$

En este lenguaje puede describirse un tratamiento análogo a las ecuaciones (I.5) ó (I.9).

Las ecuaciones (I.9) pueden interpretarse como el realizar una cierta transformación unitaria sobre el estado $|\psi\rangle$ que lo transforme en un estado $|\phi\rangle$ solución de (I.2). Una transformación unitaria cualquiera sobre $|\psi\rangle$ puede describirse con operadores

del tipo

$$S = \exp (i\lambda) \quad (I.19)$$

donde

$$\lambda = \underline{a}^\dagger \Lambda \underline{a} \quad ; \quad \Lambda^\dagger = \Lambda \quad ; \quad \underline{a}^\dagger = (a_1^\dagger, a_2^\dagger, \dots, a_M^\dagger) \quad (I.20)$$

entonces

$$S|\psi\rangle = S \prod_{i=1}^M (a_i^\dagger)^{f_i} S^{-1} S |\text{vac}\rangle = \prod_{i=1}^M (a_i'^\dagger)^{f_i} |\text{vac}\rangle \quad (I.21)$$

donde resulta

$$\underline{a}'^\dagger = \underline{a}^\dagger \exp (i\Lambda) \quad (I.22)$$

Puede escribirse la energía de un determinante cualquiera en función de la matriz (autoadjunta) de parámetros Λ , recordando la ec. (I.20), como:

$$E(\Lambda) = \langle \psi | \exp(-i\lambda) H \exp(i\lambda) \psi \rangle = \langle \psi | H \psi \rangle - i \langle \psi | [\lambda, H] \psi \rangle + \\ -1/2 \langle \psi | [\lambda, [\lambda, H]] \psi \rangle + \dots \quad (I.23)$$

Truncando la expresión anterior en el segundo orden (en λ), usando (I.20) y definiendo los operadores:

$$q_u^\dagger = a_t^\dagger a_u \quad ; \quad \langle n_t \rangle > \langle n_u \rangle ; (\langle n_t \rangle = \langle \psi | a_t^\dagger a_t \psi \rangle) \quad (I.24)$$

puede escribirse, colocando los operadores q_u^\dagger (y sus adjuntos q_u) en una matriz fila $Q^\dagger(Q)$:

$$E(\Lambda) = \langle \psi | H \psi \rangle - i \langle \psi | [(Q^\dagger - Q), H] \psi \rangle \Lambda - 1/2 \Lambda \langle \psi | [(Q^\dagger - Q), [(Q^\dagger - Q), H]] \psi \rangle \Lambda \quad (I.25)$$

La solución al problema de HF consiste en hallar Λ tal que $\partial E / \partial \Lambda = 0$. Esto conduce a

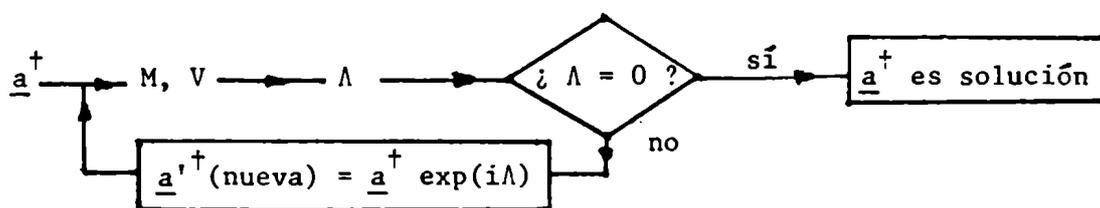
$$\partial E / \partial \Lambda = 0 \rightarrow \Lambda = -i M^{-1} V \quad (I.26)$$

donde

$$M = \langle \psi | [(Q^\dagger - Q), [(Q^\dagger - Q), H]] \psi \rangle \quad (I.27)$$

$$V = \langle \psi | [(Q^\dagger - Q), H] \psi \rangle \quad (I.28)$$

Puede definirse un esquema iterativo similar al que se suele usar para resolver las ecuaciones (I.9), planteando:



II. EL USO DE ORBITALES LOCALIZADOS EN PROBLEMAS DE FISICA MOLECULAR

II.1. Introducción

La descripción de un sistema molecular que provee el método de HF es, por lo general, deslocalizada. Esto significa que los orbitales espaciales resultantes están distribuidos en una amplia región del espacio, en particular alrededor de varios de los núcleos atómicos presentes.

Esto resulta en principio contradictorio con la imagen química tradicional /13/ de una molécula, donde si bien los núcleos pueden hallarse aproximadamente localizados en pequeñas regiones del espacio (para lo cual hay evidencia experimental), también los electrones se suponen alojados en pequeñas regiones, las que se asocian con los enlaces químicos (en especial el enlace covalente) y con los electrones no enlazantes (o sea los "pares no ligantes" y los electrones que no pertenecen a la "capa de valencia"). Sólo ciertos enlaces múltiples están asociados a distribuciones electrónicas espacialmente deslocalizadas (p. ej.: benceno).

La necesidad de conciliar estas dos imágenes ha dado origen a un profundo y fructífero capítulo de la física molecular. Esta tarea ha corrido por diversos carriles, que describiremos en los párrafos siguientes, tales como: a) El interés en determinar si el modelo de HF puede reproducir conceptos químicos elementales como el de valencia, grado de enlace (esto es, si dos átomos están ligados o no por un enlace); b) El interés en encontrar transformaciones unitarias de los orbitales de HF que los conviertan en orbitales localizados, respecto de algún criterio; c) El desarrollo de esquemas de cálculo de la teoría electrónica molecular que tengan como punto de partida el uso de orbitales localizados.

II.2. Valencia y grado de ligadura en la teoría electrónica molecular.

La intuición química ha desarrollado una imagen exitosa de los sistemas moleculares

en términos de unidades constitutivas aproximadamente transferibles como son los átomos y los enlaces. El poder reproducir estas propiedades con los métodos de la física molecular ampliaría notablemente su capacidad de estudio, por ejemplo en problemas tales como las reacciones químicas, una de cuyas características esenciales es precisamente la creación y destrucción reiterada de enlaces químicos. En este sentido han sido fundamentales los trabajos de Mulliken /14/, Wiberg /15/ y, en especial, el de Armstrong, Perkins y Stewart /16/, donde se proponen definiciones de valencia y grado de ligadura, si bien con limitado rango de validez.

Una extensión adecuada de las definiciones de Armstrong *et al.* puede llevarse a cabo como sigue /17/:

Sea χ' una matriz fila conteniendo la base (atómica) de orbitales espaciales que utiliza un método RHF-LCAO. A través de la matriz $S = \chi'^{\dagger} \chi'$ puede conseguirse un conjunto χ ortonormal según la ortonormalización de Löwdin /18/:

$$\chi = \chi' S^{-1/2} \quad (\text{II.1})$$

$$\chi'^{\dagger} \chi = S^{-1/2} S S^{-1/2} = I \quad (\text{II.2})$$

Se define la matriz de orden de enlace ρ como la matriz asociada a ρ en la base χ :

$$\rho \chi = \chi P \quad (\text{II.3})$$

$$P = 2C_0 C_0^{\dagger} \quad (\text{II.4})$$

Donde C_0 resulta la matriz de coeficientes de los orbitales espaciales ocupados (reunidos en la matriz fila ϕ) en la base χ (La ec. (II.1) permite transformar esta matriz de coeficientes a los correspondientes en la base χ'):

$$\phi = \chi C_0 = \chi' C_0' = \chi' S^{-1/2} C_0 \quad (\text{II.5})$$

Donde ρ es el equivalente a la l-M para una descripción de capa cerrada sin hacer explícita la presencia del spin.

Se definen el grado de enlace, la valencia y la reactividad /17/ como:

$$\text{grado de enlace entre los átomos A y B: } B_{AB} = \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} (p_{\mu\nu})^2 \quad (\text{II.6})$$

$$\text{valencia del átomo A: } V_A = 2 \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} - \sum_{\substack{\mu, \nu \in A \\ \nu \in B}} (P_{\mu\nu})^2 \quad (\text{II.7})$$

$$\text{reactividad del átomo A: } R_A = V_A - \sum_{B \neq A} B_{AB} \quad (\text{II.8})$$

La duodempotencia de la matriz p en el modelo RHF hace que R_A sea siempre cero. Estas definiciones pueden extenderse al caso DODS, notando que la l-M puede particionarse también en sus partes asociadas a spines α y β :

$$p = p^\alpha \oplus p^\beta \quad (\text{II.9})$$

Ambos sumandos tienen una expresión matricial en la base χ , pudiéndose definir:

$$p = p^\alpha + p^\beta \quad (\text{II.10})$$

que se reduce a la expresión (II.4) en el caso de usar la misma parte espacial para dos orbitales con distinta parte de spin (o sea cuando DODS se reduce a RHF), ya que en este caso se tiene:

$$p^\alpha = p^\beta = C \cdot C^\dagger \quad (\text{II.11})$$

En el caso DODS R_A no es en general nulo, pudiendo tomarse como una medida del grado en que se aparta esta descripción de la de RHF.

Estas definiciones arrojan resultados satisfactorios y coincidentes con la descripción química de los sistemas moleculares en los casos en que ésta puede anticiparse, si bien presentan una cierta dependencia con la elección de la base χ' que es quizás por donde se introduce algún grado de arbitrariedad en los métodos ab initio (la diferencia promedio en norma entre los orbitales de χ y χ' es fuertemente dependiente de la base χ'). No obstante, nunca se pierden de vista los resultados tradicionales como la valencia 4 del carbono en el metano. En las Tablas 1 a 3 se muestran ejemplos de la aplicación de estas definiciones,

Esta descripción se ha extendido también a esquemas variacionales más elaborados que el de HF /17/.

Tabla 1: Grados de enlace calculados con distintos métodos LCAO. ^a.

Molécula	Enlace	MNDO	PRDDO	STO-3G	4-31G	D ζ	D ζ +pol
H ₂ O	OH	0.970	0.983	0.963	0.826	0.916	1.137
CO	CO	2.454	2.579	2.608	2.843	2.898	2.913
NCH	NC	2.960	3.003	3.004	3.315	3.361	3.139
	CH	0.930	0.974	0.979	0.772	0.911	1.040
CNH	CN	2.505	2.646	2.661	2.938	3.006	2.843
	NH	0.862	0.931	0.949	0.720	0.836	1.128
CH ₄	CH	0.980	0.998	0.998	0.857	0.985	1.003
C ₆ H ₆	CC	1.411	1.444	1.444	1.519	1.504	
	CH	0.996	0.999	0.999	0.871	0.891	
C ₂ H ₆	CC	0.991	1.023	1.016	1.156		
	CH	0.976	0.990	0.994	0.847		
C ₂ H ₄	CC	1.986	2.024	2.027	2.208		
	CH	0.964	0.986	0.985	0.829		
C ₂ H ₂	CC	2.956	3.003	3.003	3.182		
	CH	0.947	0.989	0.996	0.789		
Cyclopropeno C ₃ H ₄	CaCa	1.950	1.984	1.979	2.102		
	CaC β	0.975	0.984	0.986	1.071		
	CaHa	0.943	0.973	0.973	0.781		
	C β H β	0.956	0.976	0.973	0.827		
H ₂ CO	CO	2.001	2.050	2.062	2.188		
	CH	0.899	0.957	0.954	0.821		

a. Los dos primeros métodos corresponden a los denominados no ab-initio, mientras que los restantes corresponden a la elección de distintas bases atómicas en cálculos ab-initio RHF.

Tabla 2: Valencias calculadas con distintos métodos LCAO ^a.

Molécula	Átomo	MNDO	PRDDO	STO-3G	4-31G	D ζ	D ζ +pol
H ₂ O	O	1.940	1.965	1.926	1.652	1.832	2.633
	H	0.974	0.983	0.984	0.842	0.941	1.445
CO	C	2.454	2.579	2.608	2.843	2.898	2.913
	O	2.454	2.579	2.608	2.843	2.898	2.913
NCH	N	2.995	3.014	3.015	3.363	3.443	3.332
	C	3.890	3.977	3.984	4.087	4.272	4.179
	H	0.964	0.985	0.990	0.819	0.993	1.233
CNH	C	2.578	2.664	2.675	2.994	3.009	3.058
	N	3.367	3.577	3.609	3.658	3.842	3.971
	H	0.935	0.949	0.963	0.776	0.928	1.343
CH ₄	C	3.922	3.993	3.993	3.428	3.941	4.009
	H	1.000	0.999	0.999	0.859	1.006	1.347
C ₆ H ₆	C	3.941	3.999	3.999	4.104	4.250	
	H	0.996	0.999	0.999	0.871	0.998	
C ₂ H ₆	C	3.933	3.994	3.998	3.727		
	H	1.000	0.999	0.999	0.869		
C ₂ H ₄	C	3.933	3.995	3.997	3.905		
	H	0.998	0.998	0.999	0.868		
C ₂ H ₂	C	3.925	3.993	3.996	4.010		
	H	0.976	0.992	0.995	0.831		
Cyclopropeno C ₃ H ₄	C α	3.917	3.971	3.974	4.041		
	C β	3.906	3.950	3.948	3.859		
	H α	0.984	0.995	0.997	0.849		
	H β	1.000	1.000	1.000	0.883		
H ₂ CO	C	3.799	3.963	3.970	3.830		
	O	2.108	2.127	2.147	2.291		
	H	1.000	0.999	1.000	0.883		

a. Véase la nota al pie de la Tabla 1.

Tabla 3: Valencia, Grado de Enlace y Reactividad calculados con el esquema DODS.^a

Molecula	Atomo	Valencia		Grado de Enlace			Reactividad	
		MNDO	PRDDO	MNDO	PRDDO		MNDO	PRDDO
Radical metilo	C	3.901	3.985	1.078	1.072	CH	1.009	1.006
	H	0.999	1.000				0.003	0.006
Ethileno Triplete	C	3.912	3.994	0.962	1.007	CC	1.007	1.010
	H	0.998	0.999	0.960	0.988	CH	0.003	0.005
Agua Ionizada	O	2.786	2.715	0.892	0.853	OH	1.003	1.009
	H	0.899	0.861				0.001	0.004

a. Se emplearon dos métodos DODS no ab-initio.

II.3. Localización en el modelo de Hartree-Fock

Como ya se ha mencionado, el modelo de HF permite definir un subespacio de \mathcal{H} , denominado subespacio ocupado en el cual cualquier base ortonormal define el mismo determinante de Slater solución. Se define la base canónica de este subespacio como aquélla en la que el operador de Fock resulta diagonal (esta base podría no ser única si el operador de Fock tuviera autovalores degenerados). El hecho de que la base del subespacio ocupado no sea importante para la resolución del problema de HF condujo a intentar obtener bases "localizadas"; esto es, una vez hallada la solución canónica, efectuar una transformación unitaria que permita obtener orbitales localizados según algún criterio, o bien incorporar el requisito de localización dentro de las ecuaciones SCF.

II.3.1. Localización uniforme

Magnasco y Perico /19/ propusieron como criterio de localización maximizar las expresiones:

$$P_{i,AB} = \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} C_{ir}^* C_{is} S_{rs} \quad (\text{II.12})$$

donde i indica el orbital local y A y B son dos átomos de la molécula. Si $A=B$, el orbital localizado corresponde a un par solitario, y si $A \neq B$, a un enlace.

II.3.2. Criterio de máxima distancia electrónica /20,21/

Entre los varios procesos de localización sugeridos por Boys, éste es quizás el más popular. Consiste en maximizar la expresión

$$\prod_{i < j} (\bar{R}_i - \bar{R}_j)^2 \quad (\text{II.13})$$

donde

$$\bar{R}_i = \langle \phi_i | \bar{r} | \phi_i \rangle \quad (\text{II.14})$$

Como un producto es difícil de manejar en el procedimiento de maximización, el mismo autor propuso reemplazar la ec. (II.13) por

$$\sum_i \langle ii | r^2 | ii \rangle \quad (\text{II.15})$$

donde

$$\langle ii | r^2 | ii \rangle = \iint d^3 r_1 d^3 r_2 |\phi_i(r_1)|^2 |\phi_i(r_2)|^2 |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|^2 \quad (\text{II.16})$$

II.3.3. Criterio de máxima energía de autointeracción /22/

La forma de las ecuaciones SCF asegura que las distintas componentes de la energía total (energía cinética, atracción nuclear, energía de interacción coulombiana o de intercambio) resulten separadamente invariantes frente a transformaciones unitarias de los estados de una partícula solución. De este modo, se sugirió que la estructura de la parte de energía de interacción interelectrónica podría ser una medida del grado de localización /23/, proponiéndose como criterio de localización el maximizar la función G, donde

$$G = \sum_i \langle ii | ii \rangle \quad (\text{II.17})$$

que involucra una suma de integrales bielectrónicas no antisimetrizadas.

II.3.4. Métodos de proyección /22/

Construir orbitales químicamente significativos a través de la proyección de orbitales mono y bicéntricos apropiados es, con seguridad, el método más sencillo desde el punto de vista conceptual. Escencialmente, consiste en construir un conjunto de orbitales localizados (por un procedimiento cualquiera) y luego proyectar este

conjunto sobre la base canónica, reortogonalizando los orbitales locales proyectados por el método de Löwdin /18/. Una variación de esta técnica, desarrollada por Engelmann /2/ sobre una idea de Wervoerd /24/ se discutirá más adelante.

II.3.5. Ecuaciones SCF localizadas

La transformación unitaria que conduce a orbitales localizados induce una transformación de similitud sobre la matriz del operador de Fock. El conocimiento de la matriz (hermítica y no diagonal) transformada permitiría obtener directamente los orbitales localizados durante el procedimiento SCF por el sencillo expediente de utilizar tal matriz en lugar de ϵ en las ecuaciones (I.9). Poco se conoce no obstante, sobre el efecto de la forma de esta matriz en la solución. El procedimiento que suele usarse es /22/ sumar al operador F de las ecuaciones de HF otro operador G que refleje algún criterio extremal de localización (p.ej.; Los de las ecuaciones (II.12), (II.13), (II.15) o (II.17)) de modo que los orbitales SCF resultantes sean localizados.

II.3.6. Localización de Engelmann /2/

Este método requiere un cierto grado de intuición, aunque es por lo demás, sencillo. Se basa en escoger un subconjunto de la base atómica Ω que reúna las condiciones adecuadas para ser considerado "local" (este aspecto se discutirá en la subsección siguiente). Los orbitales de HF locales se eligen como aquellos cuya proyección sobre el subespacio local es máxima, con la restricción de que mantengan la ortogonalidad.

Sea Ω_ℓ el subconjunto local (o base local) extraído de Ω . El proyector asociado a Ω_ℓ resulta:

$$P_\ell = |\Omega_\ell\rangle \langle \Omega_\ell | \Omega_\ell \rangle^{-1} \langle \Omega_\ell | \quad (\text{II.18})$$

que es evidentemente idempotente. La matriz métrica de los orbitales moleculares

ϕ_ℓ (a determinar) es:

$$P_\ell = \langle \phi_\ell | P_\ell \phi_\ell \rangle \quad (\text{II.19})$$

de donde la suma de las normas de los orbitales locales proyectados resulta ser la traza de P_ℓ . Incluyendo una matriz N de multiplicadores de Lagrange, la condición de proyección máxima sobre el subespacio local, o sea que la suma de las normas de las proyecciones de los orbitales moleculares locales (restringidos éstos a ser ortonormales) sea máxima, se expresa:

$$\delta(G) \equiv \delta \text{Tr}(P_\ell - SN) = 0 \quad (\text{II.20})$$

donde S es en este caso la matriz métrica de la base ϕ_ℓ , que en este caso resulta ser la matriz identidad.

Aplicando el principio variacional se tiene:

$$\delta(G) = \sum_{i=1}^s (P_\ell | \phi_k \rangle - | \phi_i \rangle N_{ik}) \delta \langle \phi_i | + \text{adjunto hermítico} \quad (k=1, \dots, s) \quad (\text{II.21})$$

$$\therefore \delta(G) = 0 \leftrightarrow P_\ell \phi_\ell = \phi_\ell N \quad (\text{II.22})$$

donde s es la dimensión de la base de orbitales moleculares locales (según se esté localizando ocupados o vacantes del modelo de HF, s será el número de unos o de otros).

Sin pérdida de generalidad puede restringirse el procedimiento a pedir que N sea diagonal, ya que $S = 1$ y entonces $\text{Tr}(SN) = \text{Tr}(N)$. En este caso, los orbitales localizados son los autovectores de P_ℓ . Se consideran locales a aquellos autovectores con mayores autovalores asociados. El grado de localización está dado por dicho autovalor. Un autovalor cercano a cero indica que el orbital en cuestión pertenece aproximadamente al subespacio ortogonal de Ω_ℓ respecto de Ω , mientras que si el autovalor es uno, el orbital se considera perfectamente localizado.

Naturalmente, esta técnica de localización puede hacerse tanto con los orbitales (canónicos) ocupados de HF como con sus complementarios, los vacantes. En las implemen

taciones que utilicen (o supongan) una base atómica ortonormal, el cómputo de los orbitales localizados se simplifica, ya que el proyector P_ℓ puede escribirse como

$$P_\ell = |\Omega_\ell\rangle\langle\Omega_\ell|.$$

II.3.7. Localización generalizada. Elección de la base local.

En la subsección anterior se indicó que la elección de la base local requiere un cierto grado de intuición, siendo por lo tanto el lugar por donde podría introducirse alguna arbitrariedad en el proceso de localización. Esta arbitrariedad posible se ve justificada o no, según los resultados que se obtengan se ajusten a lo que experimentalmente pueda afirmarse de cada problema en particular.

En lo que respecta a la localización en sistemas moleculares, este trabajo se centrará en generalizar el concepto de localización cubriendo en particular dos problemas, a saber i) La localización en el espacio físico y ii) La localización en un espacio abstracto dado. También se considerará la combinación de ambos problemas en un ejemplo particular.

Respecto de la localización en el espacio físico, el problema a resolver consiste en que una cierta región de R^3 es la que se supone apta para describir el fenómeno en estudio. Interesa obtener orbitales moleculares que describan adecuadamente esa región. La elección correspondiente de la base local Ω_ℓ más natural es aquélla que incluye los orbitales atómicos de todos los átomos del sistema que estén dentro de la región en cuestión. En otras palabras, se trata de elegir una partición finita $\{V_i\}$ de subconjuntos conexos, convexos y disjuntos de R^3 e incluir luego en Ω_ℓ a aquellos orbitales χ_ℓ tales que verifiquen:

$$W = \sum_i \int_{V_i} |\chi_\ell|^2 d^3 r > \alpha \quad (\text{II.24})$$

donde α es un valor prefijado positivo cercano a (y menor que) 1. La suma se restringe a aquellos V_i que se consideran locales (en el ejemplo anterior hay dos V_i , uno de ellos

local).

Para generalizar el concepto anterior a espacios abstractos, cabe observar que la magnitud W puede pensarse como el resultado de evaluar un operador de proyección L sobre el estado χ_ℓ . La expresión de L en la representación de funciones de onda es:

$$L = \sum_i \Gamma_{V_i}(x); \quad W = \langle \chi_\ell | L | \chi_\ell \rangle \quad (\text{II.24})$$

donde $\Gamma_{V_i}(x)$ es la función característica del conjunto V_i . Si se quieren particionar los orbitales de una molécula en dos subconjuntos según posean o no una propiedad abstracta A dada, este problema puede reducirse a uno de localización generalizado, si se encuentra un proyector L_A , tal que el criterio de separación según el valor de W agrupe en uno de los subconjuntos a los χ_ℓ correctos. El grado de arbitrariedad antes mencionado corresponde a decidir, "empíricamente" cuál es el valor mínimo de α que califica a un orbital para ser considerado "local".

Como ejemplo de localización generalizada, consideremos la separación σ - π . En moléculas planas con dobles ligaduras químicas, el conjunto de orbitales moleculares vinculados con las dobles ligaduras está generado por el subconjunto de orbitales atómicos tipo p orientados en el eje perpendicular al plano de la molécula (al que llamaremos "eje z "). La propiedad A es "ser un orbital atómico tipo p_z ", y un posible proyector asociado es:

$$L_A = \sum_i \Gamma_{V_i}(x) Y_{1,0}^i(\theta, \phi) \quad (\text{II.25})$$

donde los V_i son conjuntos "planos" de R^3 y los $Y_{1,0}$ están centrados en un punto cualquiera de cada V_i .

Naturalmente, si se conoce de antemano (por construcción) qué orbitales de Ω "son" p_z , se puede construir el proyector trivial

$$L'_A = \sum_i^N |\chi_{ip_z}\rangle \langle \chi_{ip_z}| \quad (\text{II.26})$$

que resulta equivalente a P_ℓ .

II.4. El método PCILO /25-29/

Este método de la teoría electrónica molecular es quizás el que mejor aprovecha los conceptos químicos tradicionales de localización de electrones en enlaces covalentes y pares no ligantes. Su formulación es esencialmente distinta de la de HF, por lo que se considera conveniente discutirlo en forma especial.

Las siglas PCILO representan las palabras "Interacción de Configuraciones Perturbativa usando Orbitales Localizados". Sus características principales son:

1. Construir una base Ω híbrida de orbitales atómicos, de modo que cada híbrido tenga su máxima distribución electrónica en la dirección de los enlaces químicos o pares no ligantes del átomo al que pertenece.
2. Construir orbitales moleculares localizados que describan los enlaces y pares no ligantes de la molécula. Por ejemplo, si los átomos A y B se consideran enlazados, se usan los híbridos $|\chi_A\rangle$, $|\chi_B\rangle$ de cada átomo (orientados aproximadamente en la dirección del enlace), con los que se construye:

$$|\phi_i\rangle = \alpha |\chi_A\rangle + \beta |\chi_B\rangle \quad (\text{II.27})$$

$$|\phi_i^*\rangle = -\beta |\chi_A\rangle + \alpha |\chi_B\rangle \quad (\text{II.28})$$

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (\text{II.29})$$

$|\phi_i\rangle$ es un orbital ocupado en el estado IPM de referencia y $|\phi_i^*\rangle$ el vacante asociado. Si se trata de un par solitario, α o β son nulos, según el caso, y no aparece vacante asociado.

3. Construir el estado IPM de referencia con los $|\phi_i\rangle$ ocupados.
4. Particionar el hamiltoniano molecular (ecuación (I.1)) en un operador monoeléctrico F y una perturbación $V = H - F$.
5. Calcular la energía molecular usando un desarrollo perturbativo hasta un orden

dado (las versiones corrientes llegan hasta el tercer orden) usando como referencia el estado de 3. y como estados excitados los IPM's que se obtienen reemplazando algunos $|\phi_i\rangle$ por los $|\phi_j^*\rangle$ obtenidos en 2.

6. Las implementaciones corrientes incluyen:

- 6.1. Algún criterio de aproximación para reducir los tiempos de cómputo a niveles razonables sin perder calidad en los resultados. Usualmente se emplean aproximaciones equivalentes a las de los métodos no- ab initio (véase el capítulo anterior).
- 6.2. Elecciones de F de modo de hacer nulos ciertos sumandos de las correcciones perturbativas.
- 6.3. Algún criterio de elección de α y β que haga factible la elección indicada en 6.2.
- 6.4. Una clasificación de las correcciones a la energía según la clase de excitaciones presentes en los sumandos perturbativos de cada orden. Por ejemplo, donde aparezcan excitaciones simples $i \rightarrow i^*$, la corrección se denomina de polarización. Las $i \rightarrow j^*$ ($j \neq i$) son de deslocalización. En las otras correcciones se combinan estos efectos.

Las denominaciones empleadas obedecen en su mayoría a la interpretación química tradicional, ya que, por ejemplo, las excitaciones que contribuyen a la energía de deslocalización inducen correcciones perturbativas en el estado de referencia que tienen en cuenta precisamente este efecto /29/.

La denominación "Interacción de configuraciones" obedece a que la corrección perturbativa al estado IPM de referencia se traduce en una combinación lineal de estados IPM, lo que se utiliza típicamente en la implementación del método "post-HF" así denominado.

Se han presentado interesantes interpretaciones del método PCILO en términos diagramáticos /29/.

III. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

III.1. Introducción.

Desde la primera determinación exitosa de resonancias nucleares, en 1945, la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se ha desarrollado en forma intensa y permanente. Sus primeras aplicaciones fueron la determinación de parámetros magnéticos nucleares, posteriormente la determinación de estructuras o subestructuras moleculares y, en la actualidad, está en franco desarrollo la zeugmatografía, que es un mecanismo de obtención de imágenes tisulares más versátil y más inocuo que el uso de Rayos X.

En las secciones subsiguientes discutiremos los aspectos fenomenológicos del análisis experimental de espectros de resonancia, así como la determinación teórica desde primeros principios de los parámetros de RMN.

III.2. Aspectos experimentales.

Las experiencias de RMN en sistemas moleculares pueden interpretarse por medio de un Hamiltoniano fenomenológico, propuesto por Ramsey /30/ que describe la interacción entre los spines nucleares y un campo magnético externo:

$$H = \sum_{N>N'} h \bar{I}_N \cdot (\bar{J}_{N,N'} + \bar{D}_{N,N'}) \cdot \bar{I}_{N'} + \sum_N \bar{I}_N \cdot (\bar{I} - \bar{\sigma}_N) \cdot \bar{B} \quad \gamma_N \quad (\text{III.1})$$

donde γ_N son los factores giromagnéticos nucleares, \bar{I}_N son los spines nucleares, \bar{B} el campo magnético y \bar{J} , \bar{D} y $\bar{\sigma}$ son los parámetros de acoplamiento característicos de las distintas interacciones, a saber el tensor de acoplamiento indirecto entre spines, el de acoplamiento directo y el tensor de apantallamiento, respectivamente.

Esta expresión presupone que las variables de spin nuclear pueden separarse del resto de las variables cuánticas del sistema en estudio, en una primera aproximación, ya que: i) Los estados electrónicos no se alteran sensiblemente por efecto del campo

magnético y ii) Las correcciones energéticas originadas por H son mucho menores que las diferencias de energía de los distintos niveles electrónicos existentes en ausencia de H. Estas dos condiciones, que se verifican para las experiencias de RMN /31-33/, son esenciales para el tratamiento fenomenológico de cualquier interacción hiperfina.

En las experiencias de RMN en medios isótropos, o sea donde la orientación de las distintas moléculas de la muestra en estudio puede suponerse con distribución homogénea en todas las direcciones espaciales, el efecto asociado a \bar{D} , que describe la interacción dipolar directa entre dos spines del sistema, resulta nulo al promediar sobre las posibles orientaciones /34/ (basta observar la dependencia orientacional de la interacción dipolar magnética). Al mismo tiempo, la hipótesis de isotropía conduce a que los tensores \bar{J} y $\bar{\sigma}$ sean también isótropos, si bien con traza no nula, ya que se supone describen propiedades moleculares intrínsecas (p.ej.: Los efectos de alteración de la nube electrónica en presencia de spines nucleares y campos magnéticos), que responden a su vez al estado en que está el sistema en estudio y no solamente a propiedades geométricas como en el caso de la interacción directa \bar{D} .

Cabe agregar que la interacción de un campo magnético con un sistema molecular da origen a un Hamiltoniano más general que (III.1), si bien esto no es de interés para el problema que nos ocupa (la RMN de alta resolución), ya que la parte de la interacción que depende de los spines nucleares está descrita por la expresión utilizada (III.1).

III.2.1. La experiencia de RMN /31,32,35/

Si se tiene un spin nuclear 1/2 en presencia de un campo magnético \bar{B}_0 uniforme orientado en una dirección del espacio que llamaremos z, y se aplica otro campo magnético \bar{B}_1 uniformemente rotante en la dirección perpendicular, el Hamiltoniano que representa este fenómeno se escribe, suponiendo que $\bar{J} = 0$ y que $\bar{\sigma}$ es por simpli-

cidad isótropo:

$$H = w_0 I_z + w_1 (I_x \cos wt + I_y \sen wt) \quad (\text{III.2})$$

donde w_0 , w_1 son las constantes de acoplamiento (que dependen de parámetros del sistema -tales como $\bar{\sigma}$ - y son proporcionales a los campos aplicados) y w es la frecuencia de rotación de B_1 . Definiendo

$$|\psi\rangle = e^{-(iwI_z t/\hbar)} |\psi_e\rangle \quad (\text{III.3})$$

la ecuación de Schrödinger que describe la evolución temporal de $|\psi\rangle$ conduce a una ecuación para $|\psi_e\rangle$:

$$i\hbar \dot{|\psi_e\rangle} = (e^{(iwI_z t/\hbar)} H e^{-(iwI_z t/\hbar)} - w I_z) |\psi_e\rangle \quad (\text{III.4})$$

utilizando que

$$e^{(iwI_z t/\hbar)} I_{\pm} e^{-(iwI_z t/\hbar)} = e^{\pm iwt} I_{\pm} \quad (\text{III.5})$$

resulta

$$i\hbar \dot{|\psi_e\rangle} = \{ (w_0 - w) I_z + w_1 I_x \} |\psi_e\rangle \quad (\text{III.6})$$

de donde

$$|\psi(t)\rangle \equiv U(t) |\psi_0\rangle = e^{(iwtI_z/\hbar)} (e^{-i/\hbar \{ (w_0 - w) I_z + w_1 I_x \} t} |\psi(0)\rangle) \quad (\text{III.7})$$

La probabilidad de transición entre los dos estados $|+\rangle$ y $|-\rangle$ depende de los elementos de matriz de $U(t)$. Se aprecia que cuando $w = w_0$, las transiciones con probabilidad no nula corresponden a pares de estados que conduzcan a elementos de matriz no nulos de I_x . En general, la probabilidad de transición entre los dos estados del sistema es:

$$P(t) = |\langle + | U(t) | - \rangle|^2 = 2 |\langle + | I_x / \hbar | - \rangle|^2 \cdot \frac{w_1^2 \sin^2(t \sqrt{w_1^2 + (w_0 - w)^2} / 2)}{w_1^2 + (w_0 - w)^2} \quad (\text{III.8})$$

o sea que las transiciones que representan cambios de energía respecto del sistema sin perturbar y por ello absorción de energía del campo magnético rotante, ocurren entre estados conectados por el operador I_x , con una probabilidad máxima para $w = w_0$. El dispositivo experimental se completa con detectores de la energía absorbida para cada w en función del tiempo, con los que se puede inferir el máximo de $P(t)$ para cada w . La forma del espectro resultante en función de w resulta $I(w) = w_1^2 / (w_1^2 + (w_0 - w)^2)$. De este modo el espectro muestra "picos" cuando la frecuencia del campo rotante es igual a la frecuencia propia del sistema, w_0 , decayendo rápidamente si $w \neq w_0$. Esta expresión tiene el límite correcto $I(w) = \delta_{w, w_0}$ para $w_1 \rightarrow 0$. En un caso más general, cuando hay presentes distintas especies en la muestra (distintos w_0 's) las alturas de cada pico son diferentes, dependiendo su relación de la abundancia relativa de las distintas especies en observación.

III.2.2. Un ejemplo sencillo.

Como ejemplo de una experiencia de RMN, consideraremos el caso de dos espines 1/2. En primer lugar, supondremos que sólo existe apantallamiento y que $\bar{\sigma}$ es isótropo. En tal caso, el Hamiltoniano de (III.1) se reduce a:

$$H_0 = w_1 I_{1z} + w_2 I_{2z} \quad (\text{III.9})$$

Una base del espacio de Hilbert asociado a este sistema es:

$$T = (|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle) \quad (\text{III.10})$$

donde se ha empleado la notación tradicional para autoestados de la componente z de un spin 1/2. El Hamiltoniano (III.9) en esta base resulta:

$$H T = T \frac{\hbar}{2} \begin{vmatrix} w_1 + w_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & w_1 - w_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & w_2 - w_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(w_1 + w_2) \end{vmatrix} \quad (\text{III.11})$$

Las transiciones inducidas por el campo magnético rotante del experimento de RMN corresponden a aquellos pares de estados u, v que verifican $\langle u | I_x | v \rangle \neq 0$, y las frecuencias a las que ocurren con máxima probabilidad corresponden al "salto" de energías. Entonces:

$$+- \rightarrow ++ \quad \Delta\varepsilon/\hbar = w_2$$

$$-+ \rightarrow ++ \quad \Delta\varepsilon/\hbar = w_1$$

$$-- \rightarrow +- \quad \Delta\varepsilon/\hbar = w_1$$

$$-- \rightarrow -+ \quad \Delta\varepsilon/\hbar = w_2$$

lo que corresponde a un espectro con dos "picos", cada uno vinculado a uno de los w_i , y por lo tanto, a cada spin nuclear.

Las posiciones de estos picos no se pueden determinar absolutamente, sino que se lo hace con referencia a un valor estándar, siendo la magnitud $w_i' = w_i - w_{st}$ (característica de cada sistema) la denominada "corrimiento químico".

Si ahora consideramos un Hamiltoniano más general:

$$H_1 = H_0 - J/\hbar \bar{I}_1 \cdot \bar{I}_2 \quad (\text{III.12})$$

La introducción de J altera los autovalores (y autovectores) de H_0 . Si suponemos $J \ll w_i$, en primera aproximación podemos desprestigiar la alteración de los autoestados y obtener las nuevas frecuencias de transición como:

$$+- \rightarrow ++ \quad \Delta\varepsilon/\hbar = w_1 - J/2$$

$$-+ \rightarrow ++ \quad \Delta\varepsilon/\hbar = w_2 - J/2$$

$$-- \rightarrow +- \quad \Delta\epsilon/\hbar = w_1 + J/2$$

$$-- \rightarrow -+ \quad \Delta\epsilon/\hbar = w_2 + J/2$$

o sea que cada pico del espectro se "desdobla" en dos, siendo la diferencia entre ambos picos característica del acoplamiento J . Puede demostrarse que si $w_1 = w_2$, el desdoblamiento colapsa y los cuatro picos se reducen a uno, independiente de J .

III.3. Cálculo teórico de parámetros de RMN.

El procedimiento más sencillo y de mayor claridad conceptual para realizar el cálculo teórico de los parámetros de RMN es la teoría de perturbaciones. Por las consideraciones hechas en la sección anterior, el fenómeno de RMN involucra alteraciones en las energías y los estados del sistema suficientemente pequeñas como para que tal tratamiento sea válido.

En primer lugar, deben encontrarse hamiltonianos de perturbación que representen la interacción entre los spines nucleares y la nube electrónica del sistema en estudio. Luego, tratando los spines nucleares como parámetros fijos, se puede encontrar la corrección a la energía del sistema por efecto de estos hamiltonianos. La corrección de la energía que sea lineal y bilineal en los spines nucleares puede considerarse como una expresión teórica del hamiltoniano fenomenológico descrito en la ecuación (III.1), y los coeficientes de esa expresión (que dependen de la estructura electrónica del sistema en estudio) son la expresión teórica de los parámetros experimentales.

Los hamiltonianos de interés para describir los fenómenos magnéticos pueden hallarse tanto por consideraciones semiclásicas acerca de la inducción de campos magnéticos por causa de los spines nucleares /10/ como haciendo adecuadas particiones de la ecuación relativista de Dirac /36/. En ambos casos, los hamiltonianos que aparecen son:

$$V_1 = \sum_{NN'} W \gamma_N \gamma_{N'} r_N^{-3} r_{N'}^{-3} ((\bar{I}_N \cdot \bar{I}_{N'}) (\bar{r}_N \cdot \bar{r}_{N'}) - (\bar{I}_N \cdot \bar{r}_{N'}) (\bar{I}_{N'} \cdot \bar{r}_N)) \quad (\text{III.13})$$

$$V_F = -16\pi\beta W/3 \sum_N \gamma_N \bar{s} \cdot \bar{I}_N \delta(\bar{r}_N) \quad (\text{III.14})$$

$$V_{SO} = -2\beta W \sum_N \gamma_N \bar{I}_N \cdot \bar{L}_N r_N^{-3} \quad (\text{III.15})$$

$$V_{SD} = -2\beta W \sum_N \gamma_N (3(\bar{s} \cdot \bar{r}_N) (\bar{I}_N \cdot \bar{r}_N) r_N^{-5} - (\bar{s} \cdot \bar{I}_N) r_N^{-3}) \quad (\text{III.16})$$

donde $\bar{r}_N = \bar{r} - \bar{R}_N$ (siendo esta última la posición del núcleo N).

Para el cálculo de constantes de acoplamiento indirecto, J's, V_1 requiere el uso de la teoría de perturbaciones de primer orden, pero su contribución ha sido estimada por métodos numéricos /37,38/ y no resulta por lo general significativa. Por lo tanto, no se incluirá en este análisis.

En rigor, los hamiltonianos V_{SO} (denominado spin-orbital) y V_{SD} (spin-dipolar) son suficientes para describir las interacciones magnéticas. No obstante, siguiendo una idea de Fermi /39/ el hamiltoniano spin-dipolar se separa en la contribución que surge cuando $r_N = 0$, que es el término V_F (de contacto de Fermi), descrito por la ecuación (III.14) y la contribución correspondiente a $r_N > 0$, que es el requisito de validez de la ecuación (III.16).

Definiendo $V = V_F + V_{SO} + V_{SD}$, la corrección de segundo orden a la energía conduce a una expresión bilineal en los espines nucleares. El tensor que se forma con los coeficientes de acoplamiento resulta la expresión del tensor \bar{J} , y la constante (escalar) de acoplamiento en medios isótopos, J, es $J = 1/3 \text{Tr}(\bar{J})$.

III.3.1. El uso de propagadores para el cálculo de propiedades perturbativas.

De la sección anterior surge que para el cálculo de las constantes J se requiere evaluar la magnitud:

$$E^{(2)} = \sum_{n>0} \frac{\langle 0 | V | n \rangle \langle n | V | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (\text{III.17})$$

donde $|n\rangle$ son los distintos estados del sistema molecular en ausencia de perturbaciones, o sea los estados electrónicos en la aproximación de Born-Oppenheimer. Se define /11/ la Función de Green de Dos Tiempos para dos operadores bosónicos (o sea con tantos operadores de creación como de destrucción en el formalismo de la segunda cuantificación)/12/ A y B como:

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = -i \theta(t-t') \langle A(t) B(t') \rangle - i \theta(t'-t) \langle B(t') A(t) \rangle \quad (\text{III.18})$$

donde el $\langle \dots \rangle$ del segundo miembro corresponde al valor de expectación de los operadores involucrados en un estado dado. Aplicando la ecuación de Heisenberg se obtiene:

$$i\hbar \frac{d(\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle)}{dt} = \delta(t-t') \langle A(t) B(t') - B(t') A(t) \rangle + \langle\langle [A(t), H]; B(t') \rangle\rangle \quad (\text{III.19})$$

cuya transformada de Fourier es:

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle [A, B] \rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle \quad (\text{III.20})$$

si introducimos en la ec.(III.18) un conjunto completo de autoestados del Hamiltoniano sin perturbar, se tiene:

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \sum_n^{\infty} -i e^{-i(E_n - E_0)(t-t')/\hbar} \cdot (\theta(t-t') \langle 0 | A_n \rangle \langle n | B_0 \rangle + \theta(t'-t) \langle 0 | B_n \rangle \langle n | A_0 \rangle) \quad (\text{III.21})$$

cuya transformada de Fourier es:

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\langle 0 | A_n \rangle \langle n | B_0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\eta} - \frac{\langle 0 | B_n \rangle \langle n | A_0 \rangle}{E + E_n - E_0 - i\eta} \right) \quad (\text{III.22})$$

Si $A = B = V = V^\dagger$, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\langle\langle V, V \rangle\rangle_E = \sum_{n>0} \left(\frac{\langle 0 | V_n \rangle \langle n | V_0 \rangle}{E - E_n + E_0} + \text{complejo conj.} \right) + \lim_{\eta \rightarrow 0^+} 2i |\langle 0 | V_0 \rangle|^2 \frac{\eta}{\eta^2 + E^2} \quad (\text{III.23})$$

de donde puede obtenerse nuevamente la ecuación (III.17), dado que

$$E^{(2)} = 1/2 \operatorname{Re} \langle\langle V, V \rangle\rangle_{E=0} \quad (\text{III.24})$$

La expresión de la ecuación (III.22) suele llamarse el propagador de los operadores A y B. La ecuación (III.20) es similar a las ecuaciones de Dyson /40/, Bethe-Salpeter /40/ y otras.

III.3.2. El cálculo del propagador de polarización.

Para implementar el resultado que surge de la ecuación (III.24) se hacen un conjunto de aproximaciones que se resumen con las siglas RPA /41/ (Aproximación de Fase Aleatoria, Random Phase Approximation). Estas aproximaciones comienzan por suponer que la descripción de HF y sus correspondientes estados excitados (que son finitos cuando HF se implementa con una base finita usando el procedimiento LCAO), son una buena descripción de los estados $|0\rangle$ y $|n\rangle$.

En tal caso, los distintos sumandos de la expresión de V en segunda cuantificación pueden escribirse en términos de los operadores de excitación y desexcitación:

$$q_n^\dagger = a_a^\dagger a_i; \quad q_n = a_i^\dagger a_a \quad (\text{III.25})$$

donde a_i^\dagger (a_i) crea (destruye) un estado de una partícula caracterizado por el índice i . En el caso que nos ocupa, por la forma particular de los estados de HF (los llamados "ocupados" tienen todos ocupación 1 y los "vacantes" todos ocupación cero) los únicos operadores q_n^\dagger significativos son aquéllos donde n representa una excitación propia, o sea donde i está ocupado y a vacante en el estado $|0\rangle$, que es la solución de HF. Colocando todos los q_n^\dagger en una matriz fila Q^\dagger , la ecuación (III.24) resulta

$$E^{(2)} = 1/2 \operatorname{Re} \left\{ \begin{pmatrix} \underline{\tilde{V}} & \underline{\tilde{V}}^* \\ \underline{\tilde{Q}} & \underline{\tilde{Q}}^* \end{pmatrix} \begin{vmatrix} \langle\langle \tilde{Q}, Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q}, Q \rangle\rangle \\ \langle\langle \tilde{Q}^\dagger, Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q}^\dagger, Q \rangle\rangle \end{vmatrix}_{E=0} \begin{vmatrix} \underline{V}^* \\ \underline{V} \end{vmatrix} \right\} \quad (\text{III.26})$$

donde $V = V_0 + \underline{\tilde{V}}^* \underline{\tilde{Q}}^\dagger + \underline{\tilde{V}} \underline{\tilde{Q}}$, siendo las matrices \underline{V}^* y \underline{V} las que contienen los coeficientes de la expresión de V en el formalismo de segunda cuantificación (En lo sucesivo y por comodidad en la notación se eliminará la barra de \underline{V} y \underline{V}^* cuando no haya peligro de confundir estas matrices col. con el operador de perturbación V). La matriz de propagadores suele llamarse propagador de polarización. Desarrollando las expresiones anteriores se observa que los propagadores allí presentes sólo dependen de dos submatrices, ya que:

$$\begin{vmatrix} \langle\langle \tilde{Q}, Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q}, Q \rangle\rangle \\ \langle\langle \tilde{Q}^\dagger, Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q}^\dagger, Q \rangle\rangle \end{vmatrix}_{E=0} = \begin{vmatrix} \langle\langle \tilde{Q}, Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q}, Q \rangle\rangle \\ \langle\langle \tilde{Q}, Q \rangle\rangle^* & \langle\langle \tilde{Q}, Q^\dagger \rangle\rangle^* \end{vmatrix}_{E=0} \quad (\text{III.27})$$

$\langle\langle \tilde{Q}, Q^\dagger \rangle\rangle$ es autoadjunta y $\langle\langle \tilde{Q}, Q \rangle\rangle$ es simétrica. Si $|0\rangle$ es el estado RHF, en el que se usan orbitales espaciales reales, la suma y resta de los propagadores resulta real.

En tal caso, cambiando de base con la transformación

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \tilde{1} & i\tilde{1} \\ \tilde{1} & -i\tilde{1} \end{vmatrix} \quad (\text{III.28})$$

donde $\tilde{1}$ es la matriz identidad de dimensión $NO \times NV$, donde NO es el número de orbitales ocupados y NV el de vacantes, se tiene:

$$E^{(2)} = \operatorname{Re}(\tilde{V}) \operatorname{Re}(\langle\langle \tilde{Q}, Q^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle \tilde{Q}, Q \rangle\rangle)_{E=0} \operatorname{Re}(V) - \operatorname{Im}(\tilde{V}) \operatorname{Re}(\langle\langle \tilde{Q}, Q^\dagger \rangle\rangle - \langle\langle \tilde{Q}, Q \rangle\rangle)_{E=0} \operatorname{Im}(V) \quad (\text{III.29})$$

Nuevamente, en el caso particular que $|0\rangle$ sea un estado singlete de capa cerrada, como sucede con el estado RHF que se usa en los distintos ejemplos que se estudian en este trabajo, se puede hacer una reducción mayor introduciendo otra transformación:

$$U' = 1/\sqrt{2} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{vmatrix} \times \underline{1} \quad (\text{III.30})$$

donde $\underline{1}$ es la matriz identidad de dimensión $NO \times NV/2$ y los índices matriciales corresponden a pares de funciones de spin, $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$. Separando explícitamente los índices espaciales de los de spin, la expresión de los operadores q_n^\dagger transformados por U' resulta:

$$\begin{aligned} {}^1q_n^\dagger &= (a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} + a_{i\beta}^\dagger a_{j\beta})/\sqrt{2} \\ {}^3q_n^\dagger &= (a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} - a_{i\beta}^\dagger a_{j\beta})/\sqrt{2} \\ {}^3q_n^\dagger &= a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta} \\ {}^3q_n^\dagger &= a_{i\beta}^\dagger a_{j\alpha} \end{aligned}$$

donde $a_{i\alpha}^\dagger$ es un operador que crea un estado con spin α en el orbital espacial i . U' induce una transformación en la ecuación (III.29) a través de los q^\dagger transformados, con la que puede demostrarse que /8/:

$$\begin{aligned} \langle\langle {}^3\tilde{Q}, {}^3Q^\dagger \rangle\rangle_{E=0} &= \langle\langle {}^3\tilde{Q}, {}^3Q^\dagger \rangle\rangle_{E=0} = \langle\langle {}^3\tilde{Q}, {}^3Q^\dagger \rangle\rangle_{E=0} \stackrel{\text{def}}{=} \langle\langle {}^3\tilde{Q}, {}^3Q^\dagger \rangle\rangle_{E=0} \\ \langle\langle {}^3\tilde{Q}, {}^3Q \rangle\rangle_{E=0} &= \langle\langle {}^3\tilde{Q}, {}^3Q \rangle\rangle_{E=0} = \langle\langle {}^3\tilde{Q}, {}^3Q \rangle\rangle_{E=0} \stackrel{\text{def}}{=} \langle\langle {}^3\tilde{Q}, {}^3Q \rangle\rangle_{E=0} \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

y que, además, estos propagadores, junto con $\langle\langle {}^1\tilde{Q}, {}^1Q^\dagger \rangle\rangle$ y $\langle\langle {}^1\tilde{Q}, {}^1Q \rangle\rangle$ son los únicos propagadores no nulos que contribuyen a las expresiones de (III.29), con lo que la transformación conjunta $U \cdot U'$ convierte la expresión (III.26) en:

$$E^{(2)} = 1/2 \sum_{i=1}^8 \tilde{v}_i P_i v_i \quad (\text{III.32})$$

donde P_i es alguno de los cuatro propagadores antedichos y v_i es la matriz columna

que contiene los elementos de matriz de la perturbación entre orbitales espaciales, donde se ha hecho uno u otro promedio en los índices de spin como se indica a continuación:

i	P_i	V_i	
1	1;+	$\text{Re} (\alpha\alpha + \beta\beta)$	
2	3;+	$\text{Re} (\alpha\alpha - \beta\beta)$	
3	3;+	$\text{Re} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	
4	3;-	$\text{Re} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	
5	1;-	$\text{Im} (\alpha\alpha + \beta\beta)$	(III.33)
6	3;-	$\text{Im} (\alpha\alpha - \beta\beta)$	
7	3;-	$\text{Im} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	
8	3;+	$\text{Im} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	

donde se define $P(n;\pm) \equiv (\langle\langle n_Q, n_Q^\dagger \rangle\rangle \pm \langle\langle n_Q, n_Q \rangle\rangle)_{E=0}$ ($n = 1, \delta, 3$).

Habiendo hecho este promedio sobre los spines electrónicos, las matrices Q^\dagger y V contienen elementos cuyos índices $n \equiv a, i$ indican los orbitales espaciales asociados con todas las posibles excitaciones propias del sistema.

III.3.3. Las constantes de acoplamiento indirecto J's,

Las propiedades tensoriales de los distintos operadores V_i descritos en la sección anterior hacen que, dentro del esquema de cálculo originado por la función RHF, el tensor \bar{J} resulte de la evaluación de cuatro términos perturbativos: uno por cada operador de perturbación (Fermi, Spin-orbital y Spin-dipolar) y el término "cruzado" Fermi-Spin-Dipolar. Este último término conduce a una contribución de traza nula, por lo que no aparece en la predicción de constantes de acoplamiento obtenidas en fase isotrópica, que es el tema que nos interesa. La constante escalar J es, entonces, la

suma de los promedios de las trazas de las tres contribuciones restantes.

La contribución de Fermi y la Spin-dipolar sólo requieren el uso de los propagadores $P(3;+)$ y el término Spin-orbital usa el propagador $P(1,-)$, lo que se deduce estudiando el carácter de los V_i asociados. Se tiene, entonces:

$$J_{NN'} = J_{NN'}^F + J_{NN'}^{SO} + J_{NN'}^{SD} \quad (\text{III.34})$$

donde:

$$J_{NN'}^F = -4/h \sum b^{N'} P(3;+) b^N \quad (\text{III.35})$$

$$J_{NN'}^{SO} = -4/3h \sum_{\alpha} b^{N'\alpha} P(1;-) b^{N\alpha} \quad (\text{III.36})$$

$$J_{NN'}^{SD} = -4/3h \sum_{\alpha\beta} b^{N'\alpha\beta} P(3;+) b^{N\alpha\beta} \quad (\text{III.37})$$

Los coeficientes reunidos en las matrices columna b surgen de evaluar las distintas componentes tensoriales de las perturbaciones V_i entre las partes espaciales a e i de una excitación propia:

$$b_{ai}^N = -8\pi\hbar/3 \gamma_N \phi_a^*(\bar{R}_N) \phi_i(\bar{R}_N) \quad (\text{III.38})$$

$$b_{ai}^{N\alpha} = -2\beta\hbar \gamma_N \int \phi_a^*(1) L_{1N\alpha}/r_{1N}^3 \phi_i(1) d^3r_1 \quad (\text{III.39})$$

$$b_{ai}^{N\alpha\beta} = -\beta \hbar \gamma_N \int \phi_a^*(1) (3r_{\alpha}r_{\beta} - r^2 \delta_{\alpha\beta}) r^{-5} \phi_i(1) d^3r_1 \quad (\text{III.40})$$

III.3.4. La aproximación RPA

En las secciones anteriores hemos discutido explícita e implícitamente algunos aspectos de la aproximación RPA, en especial los vinculados al uso del modelo de HF (en este caso RHF). Queda por discutir cómo evaluar los propagadores $P(3;+)$ y $P(1;-)$ que se necesitan para el cálculo de las constantes de acoplamiento. A partir de la ecuación de movimiento para el propagador (III.20) podemos considerar su solución

iterativa; o sea, despreciar en primera aproximación el propagador del segundo miembro, obteniendo una aproximación de orden cero a $\langle\langle A, B \rangle\rangle_E$, y definir la aproximación de orden n como la expresión (III.20) donde el propagador del segundo miembro se calcula con la aproximación de orden $n-1$. De este modo, puede escribirse formalmente una serie, que en forma compacta resulta:

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_E = \left(\sum_{n=0}^{\infty} 1/E^n \langle [\hat{H}^n(A), B] \rangle \right) / E \quad (\text{III.41})$$

donde se ha definido la potencia n del "superoperador" \hat{H} como sigue:

$$\hat{H}^n(A) = \hat{H}(\hat{H}^{n-1}(A)) ; \hat{H}(A) = [A, H] ; \hat{H}^0(A) = A$$

El punto crucial de la aproximación RPA consiste en suponer que la serie (III.41) es una serie geométrica, y evaluar su suma usando sólo los dos primeros términos. En tal aproximación, los propagadores que nos interesan pueden escribirse/8/:

$$P(3;+) = ({}^3A - {}^3B)^{-1} \quad (\text{III.42})$$

$$P(1;-) = ({}^1A - {}^1B)^{-1} \quad (\text{III.43})$$

donde, suponiendo que s toma los valores 0 ó 1, se tiene:

$${}^{2s+1}A_{ai,bj} = \delta_{ab} \delta_{ij} - \langle ai|bj \rangle - 2(s-1) \langle aj|ib \rangle \quad (\text{III.44})$$

$${}^{2s+1}B_{ai,bj} = \langle ab|ji \rangle + 2(s-1) \langle ab|ij \rangle \quad (\text{III.45})$$

Esta aproximación tiene una interpretación en términos diagramáticos que permite mostrar /42/ que equivale a incluir cierto grado de refinamiento sobre la descripción de HF en forma sistemática. Asimismo, la aproximación es la causa de las conocidas in consistencias de RPA /11/: Si del propagador (III.41), evaluado geométricamente, (p. ej.: por (III.43)) se intenta recuperar las propiedades del estado de partida (HF) por contracciones adecuadas /8,11/, los resultados no coinciden con los que se derivan de

HF. Esto resulta obvio, ya que la hipótesis geométrica no es en general cierta. Para avanzar sobre este inconveniente se ha estudiado /43/ el problema de determinar qué conjunto $\{|0\rangle, |n\rangle\}$ conduce a que (III.41) sea efectivamente geométrica.

Se han propuesto muchos otros procedimientos, también inconsistentes, para incluir un mayor grado de correlación, entre los que cabe destacar el SOPPA /44/ por ser una sencilla extensión de RPA.

III.3.5. El esquema RPA en forma iterativa

La síntesis del esquema RPA es el cálculo de una serie geométrica. En la subsección anterior se ha expresado esto como la evaluación de la inversa de una matriz, que representa al $(1-x)^{-1}$ de la serie geométrica. Otro procedimiento numérico igualmente válido para sumar una serie geométrica convergente es el de evaluar los n primeros términos de la misma, eligiendo n de modo que la precisión deseada para el resultado no se vea afectada por la suma desde $n+1$ hasta ∞ . Esto convierte el problema numérico de calcular e invertir una matriz en un problema iterativo, o sea repetir una cierta operación n veces y encontrar cuál es el menor n que satisface los criterios de precisión prefijados.

III.3.6. Validez del esquema RPA

Como ya se dijo, el esquema RPA tiene una interpretación razonable en términos diagramáticos, por la que se verifica que resulta equivalente al esquema de HF acoplado /8/, que es uno de los posibles caminos para efectuar cálculos perturbativos dentro del modelo de HF. La validez de RPA está vinculada entonces con la validez de los cálculos perturbativos generales sobre HF.

En rigor, para que un cálculo perturbativo sea válido, el estado HF sobre el que se realiza debería ser un mínimo local. En caso que fuera otro tipo de extremo, las perturbaciones vinculadas con las variaciones respecto de las que HF no fuera

mínimo inducirían transformaciones arbitrariamente grandes en el sistema, perdiéndose así una de las hipótesis de la teoría de perturbaciones.

Los cálculos RHF suponen como punto de partida ciertas restricciones en la forma de las variaciones, ya que se asume que los orbitales espaciales toman valores reales y están doblemente ocupados. Algunas veces también se supone que los orbitales espaciales respetan las simetrías puntuales del Hamiltoniano electrónico. Al calcularse el estado RHF en estas condiciones, no puede asegurarse que sea mínimo respecto de variaciones realizadas "levantando" alguna de las restricciones anteriores. En caso que no lo sea, se dice que tal estado tiene una inestabilidad.

Las inestabilidades más comunes se denominan/45/:

"non-singlet", que corresponde a levantar la restricción de doble ocupación.

"non-real", que corresponde a permitir orbitales espaciales con valores complejos.

"singlet", que corresponde a, por ejemplo, la existencia de otro estado singlete RHF con menor energía que no respeta alguna de las simetrías del Hamiltoniano.

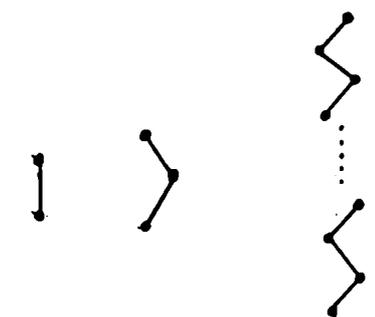
El cálculo perturbativo de las constantes J involucra propagadores vinculados con las dos primeras clases de inestabilidades,

Se ha estudiado la relación existente entre las inestabilidades de HF y la convergencia, tanto de los cálculos SCF del estado RHF del sistema como de los cálculos RPA cuando se hacen en forma iterativa. Las conclusiones pueden resumirse /8,46/ como sigue:

Si tanto el cálculo SCF como el cálculo perturbativo RPA hecho en forma iterativa convergen, entonces el sistema no tiene ninguna de las tres inestabilidades descritas y el resultado perturbativo es válido.

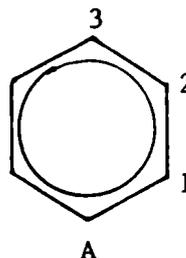
II.4. Mecanismos de transmisión de las constantes de acoplamiento

El análisis de un amplio conjunto de experiencias de RMN en sistemas moleculares permite distinguir, entre otros, los siguientes tipos de fenómenos:



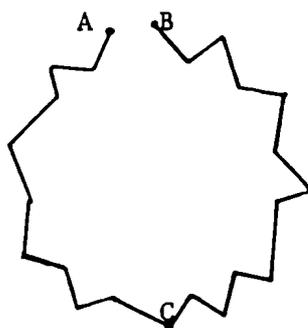
$$|J_1| > |J_2| > \dots > |J_n|$$

I.



$$|J_{A1}| \sim |J_{A2}| \sim |J_{A3}|$$

II



$$|J_{AB}| \gg |J_{AC}| ; |J_{BC}|$$

III

(Se supone que los extremos o los vértices de las líneas representan átomos de carbono; que cada carbono tiene asociados tantos hidrógenos como sean necesarios hasta completar cuatro líneas (restando el número de líneas que lleguen a él); que los acoplamientos indicados son entre los hidrógenos asociados a los carbonos marcados; y que el anillo del esquema II indica que hay sólo un átomo de hidrógeno unido a cada carbono).

I: Acoplamientos monótonamente decrecientes con el número de enlaces.

II: Acoplamientos no decrecientes con el número de enlaces.

III: Acoplamientos que no siguen una ley monótona con el número de enlaces, sino que

son significativamente altos a pesar de que el número de enlaces intermedio sea grande.

Razones experimentales permiten asociar a los fenómenos I y II las propiedades de los subsistemas electrónicos σ y π : El sistema electrónico σ está altamente localizado (espacialmente), lo que hace razonable el decrecimiento de los acoplamientos en I. El sistema de electrones π , en cambio, está espacialmente deslocalizado (de allí que los enlaces π se simbolizan por un círculo, en lugar de colocar "dobles" líneas entre algunos carbonos), lo que hace que los acoplamientos dominados por este tipo de electrones sean casi insensibles a las variaciones de distancia y número de enlaces. La localización abstracta que permite realizar separaciones σ - π , es adecuada para estudiar el efecto de cada subsistema electrónico en este tipo de fenómenos.

No menos obvio resulta asociar al fenómeno III la propiedad de cercanía espacial: El entorno electrónico de la vecindad de los núcleos interactuantes es el responsable de los elevados acoplamientos. La localización espacial (en R^3) se impone en este caso como necesaria.

Los hechos experimentales que, empíricamente, hacen suponer la presencia de distintos mecanismos de transmisión pueden entonces resumirse como sigue /47/:

1. Existencia de mecanismos que decrecen fuertemente con el número de enlaces.
 - 1.1. Regla W: Los acoplamientos entre núcleos separados por una cadena de enlaces que toma la forma de una sucesión de líneas formando una serie de "W's" son mayores que otros acoplamientos en sistemas similares separados por igual número de enlaces.
2. Existencia de mecanismos que no decrecen con el número de enlaces.
 - 2.1. Ley de alternancia de signos: En sistemas de tipo II el signo relativo de los acoplamientos J es diferente según el número de enlaces que separan los núcleos interactuantes sea par o impar.

2.2. Regla de Karplus: En acoplamientos entre núcleos con entornos similares, pero que por razones estructurales tengan diferentes ángulos diedros entre los enlaces característicos que terminan en tales núcleos, el acoplamiento sigue una ley aproximada de variación con el coseno cuadrado del ángulo diedro.

3. Existencia de mecanismos gobernados por la proximidad espacial entre los núcleos interactuantes.

3.1. Direccionalidad de los acoplamientos,

III.5. Proyecciones internas del propagador de polarización.

El método de Proyecciones internas del propagador de polarización (IPPP) consiste en definir la contribución de un mecanismo dado de transmisión (p. ej.: Los I, II y III de la subsección anterior) al valor total del acoplamiento J. El procedimiento a realizar es el siguiente /2/:

1. Efectuar una transformación unitaria sobre los orbitales canónicos de HF de modo de obtener un conjunto de orbitales "locales" y su correspondiente conjunto complementario. Esta transformación puede hacerse, por ejemplo, mediante el método de Engelmann (véase sección II.3.7). Se eligen como orbitales "locales" aquellos que representan la propiedad más relevante de una dada interacción, sea I, II ó III.
2. Proyectar el propagador sobre el subespacio generado por los orbitales "locales".
3. Definir las contribuciones locales y no locales al acoplamiento J como:

$$J_L = \sum_i \hat{V}_i R P_i R V_i$$

$$J_{NL} = J - J_L$$

donde V_i y P_i son las perturbaciones y propagadores que se necesiten y R es el proyector indicado en 2., que se construye como producto tensorial de los proyectores que seleccionan los orbitales espaciales locales ocupados y los vacantes.

La expresión simbólica $R P_i R$ representa, en el caso RPA en que P_i es la inversa de una suma o resta de matrices, la inversa de la matriz proyectada, llamada "inversa por la esquina" /48/:

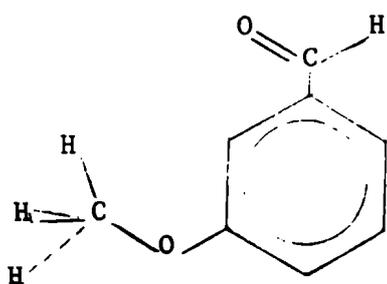
$$R P_i R = R (R(A_i \pm B_i)R + \alpha(1-R))^{-1} R ; \alpha \neq 0, \text{ real.}$$

La implementación original del método /2/ realiza las operaciones de localización y proyección en un sólo paso. Así, los n orbitales que se obtienen sólo definen un "subespacio local", no pudiendo distinguirse si cada orbital particular define un enlace (o par solitario) dado, preservándose sólo las propiedades globales. Esta limitación motivó el interés de este trabajo en extender la formulación del método, lo que se discutirá más adelante (véase capítulo IV).

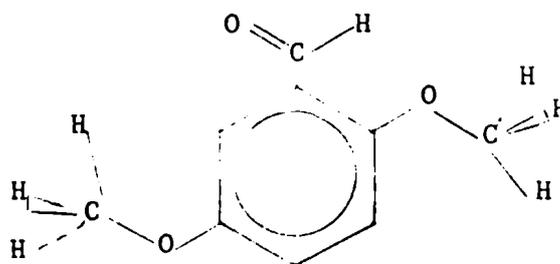
IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1. El empleo del método PCILO/49/ como complemento del análisis de las constantes de spin.

Los objetivos de este estudio fueron determinar la conformación de las cadenas laterales en dos compuestos aromáticos, el meta anisaldehído (I) y el 2,5 di-metoxi benzaldehído (II) y determinar los mecanismos que gobiernan tales conformaciones.



I



II

Para ello, se encaró un análisis teórico-experimental, midiéndose las constantes de acoplamiento H-H de largo alcance (o sea cuando los núcleos interactuantes están separados por varias ligaduras) y estudiándose teóricamente la barrera de potencial que gobierna la rotación de las cadenas laterales. Para esto último se empleó el método PCILO de orbitales localizados como elemento complementario de análisis, habida cuenta de: i) Las falencias documentadas de los métodos HF no ab-initio (semipíricos) para estudiar fenómenos de este tipo /50,51/ y ii) El excesivo tiempo de cómputo que requeriría un método HF ab-initio suficientemente confiable para estudiar moléculas del tamaño de las de interés (I y II).

El empleo de la RMN para cumplir este objetivo es ampliamente conocido /33/. Por ejemplo, se ha empleado en benzaldehídos sustituidos, donde la constante de acoplamiento J_{HH} entre 5 enlaces permite obtener una idea de la orientación del grupo aldehído

(CHO) /52/. También en derivados del anisol (metoxibenceno) /53/, donde se determinó que si los protones del grupo metoxilo (OCH_3) sólo están acoplados a un protón del anillo bencénico en posición orto (o sea el inmediatamente contiguo) entonces la conformación preferencial del OCH_3 es cis respecto a este protón, originándose el acoplamiento por el mecanismo de cercanía espacial /54/. Esta conformación preferencial está determinada por lo general por efectos estéricos causados por la presencia de otro sustituyente en posición orto /55/. Sin embargo, hay evidencias de que los efectos estéricos no son relevantes en la determinación de la conformación de grupos metoxilo en, por ejemplo, la 4-metoxi-2-nitroanilina /56/ y las 2-metoxi-piridinas /57/. En estos últimos compuestos, en cambio, parece sugerirse la influencia de efectos electrostáticos, si bien el problema está aún abierto, lo que refuerza el interés en encarar un estudio sobre las moléculas I y II. Las interacciones que se espera sean de importancia son, precisamente, los efectos estéricos entre los sustituyentes adyacentes en II, efectos conjugativos (la tendencia de los anillos aromáticos a forzar a los dobles enlaces de grupos sustituyentes a adoptar una conformación coplanar con el anillo y a orientar los sustituyentes sin dobles enlaces de modo de colocar un enlace o par no ligante perpendicular al plano del anillo), y posibles efectos electrostáticos, cuyo estudio es uno de los éxitos que se consiguieron.

En las figuras 1 a 4 se muestran los resultados obtenidos con el método PCILO al estudiar la barrera de rotación de los grupos aldehído y metoxilo en distintos bencenos sustituidos. En cada gráfico se indica el valor de la energía electrónica en función del ángulo de rotación del grupo lateral, referidos a una conformación dada que se denominó en todos los casos "0°". La barrera se determinó evaluando algunas posiciones características, interpolando luego la curva por el método de los polinomios de Lagrange (esto puede inducir ciertos puntos de inflexión artificiales). Salvo para el ángulo que se varía, se usó en todos los casos una estructura geométrica estándar /58/. Las energías calculadas en cada caso son:

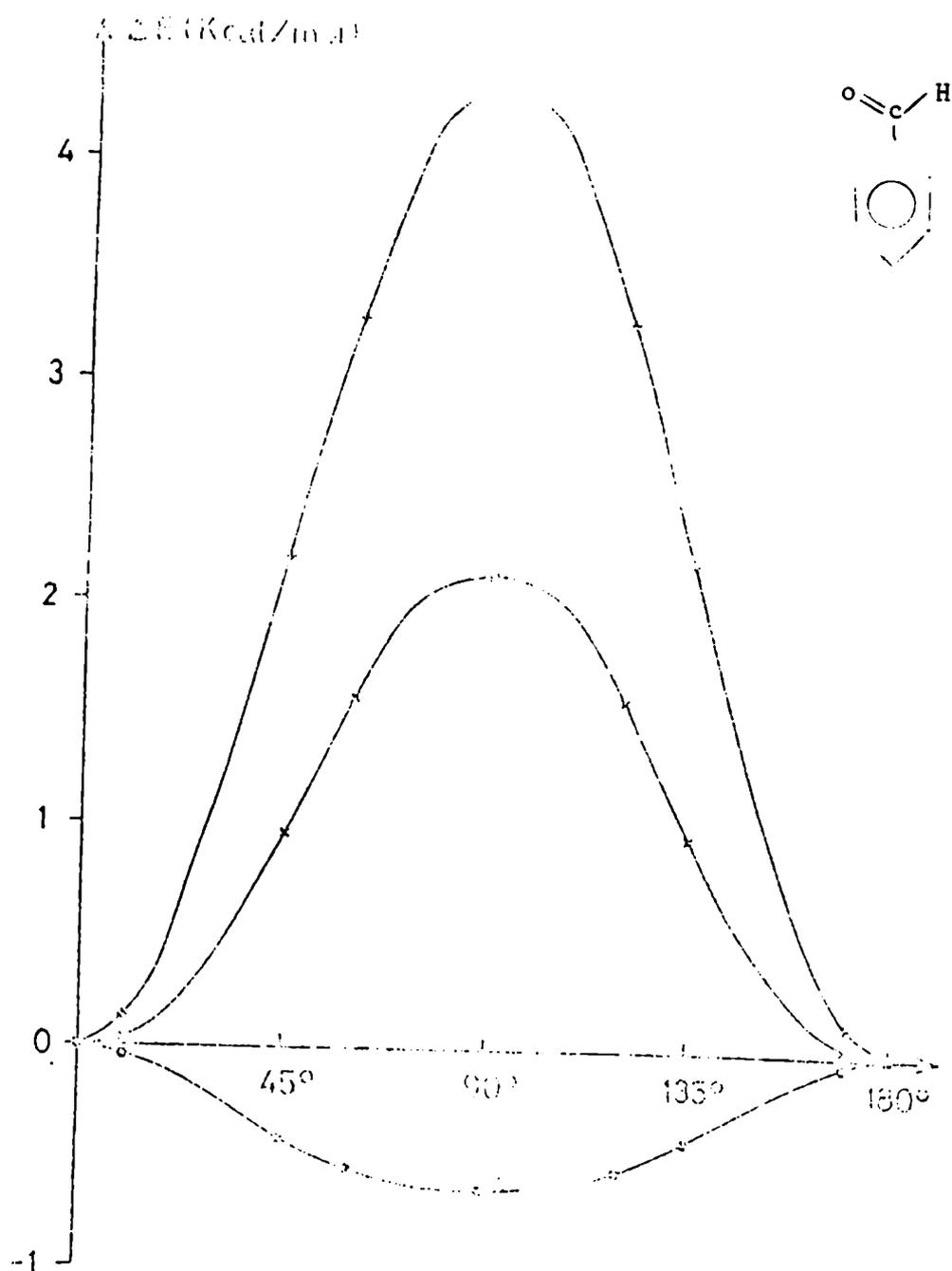


Figura 1: Diferentes contribuciones a la barrera de rotación interna del benzaldehído calculadas con el PCILO. (·): Energía de orden cero. (+): Contribución de segundo orden por deslocalización. (x): Energía total.

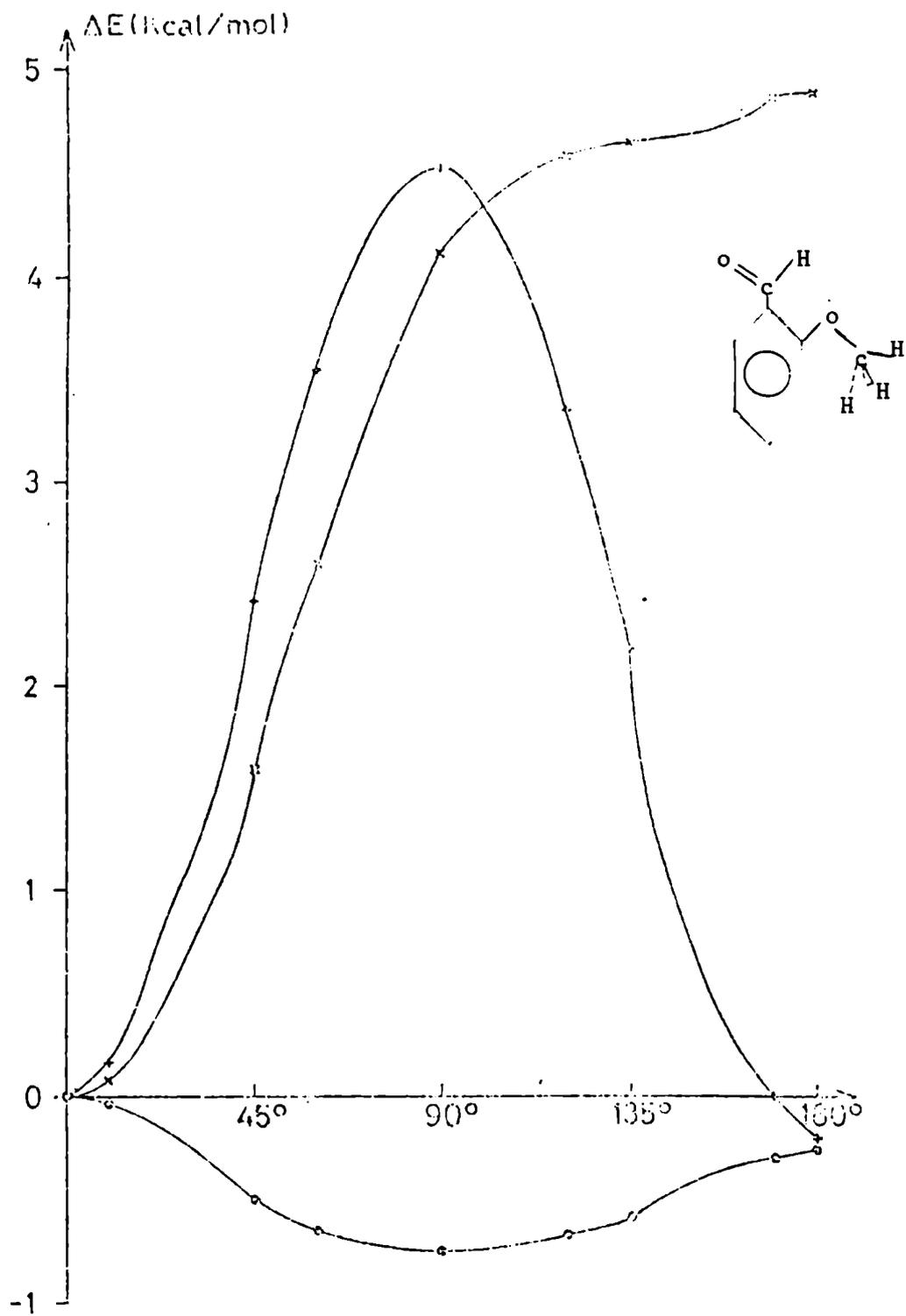


Figura 2: Barrera de rotación del grupo aldehído en el orto-anisaldehído. Las referencias son las mismas que en la figura 1.

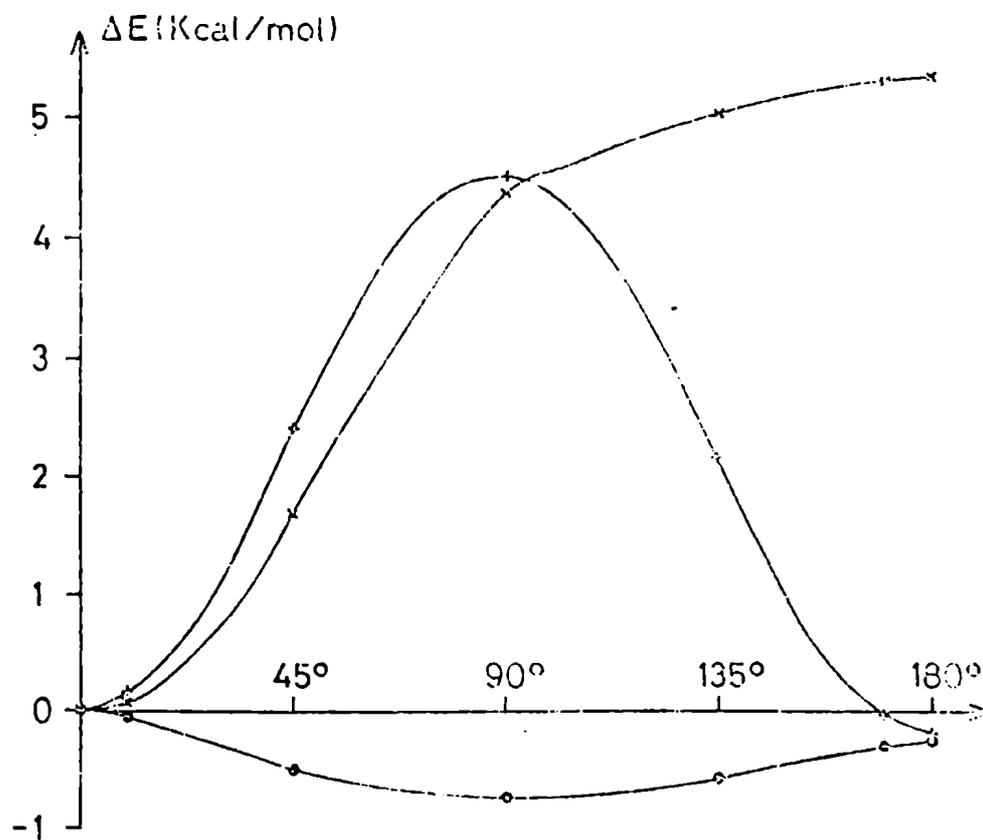


Figura3: Barrera de rotación del grupo aldehído en II. Las referencias son las mismas que en la figura 1.

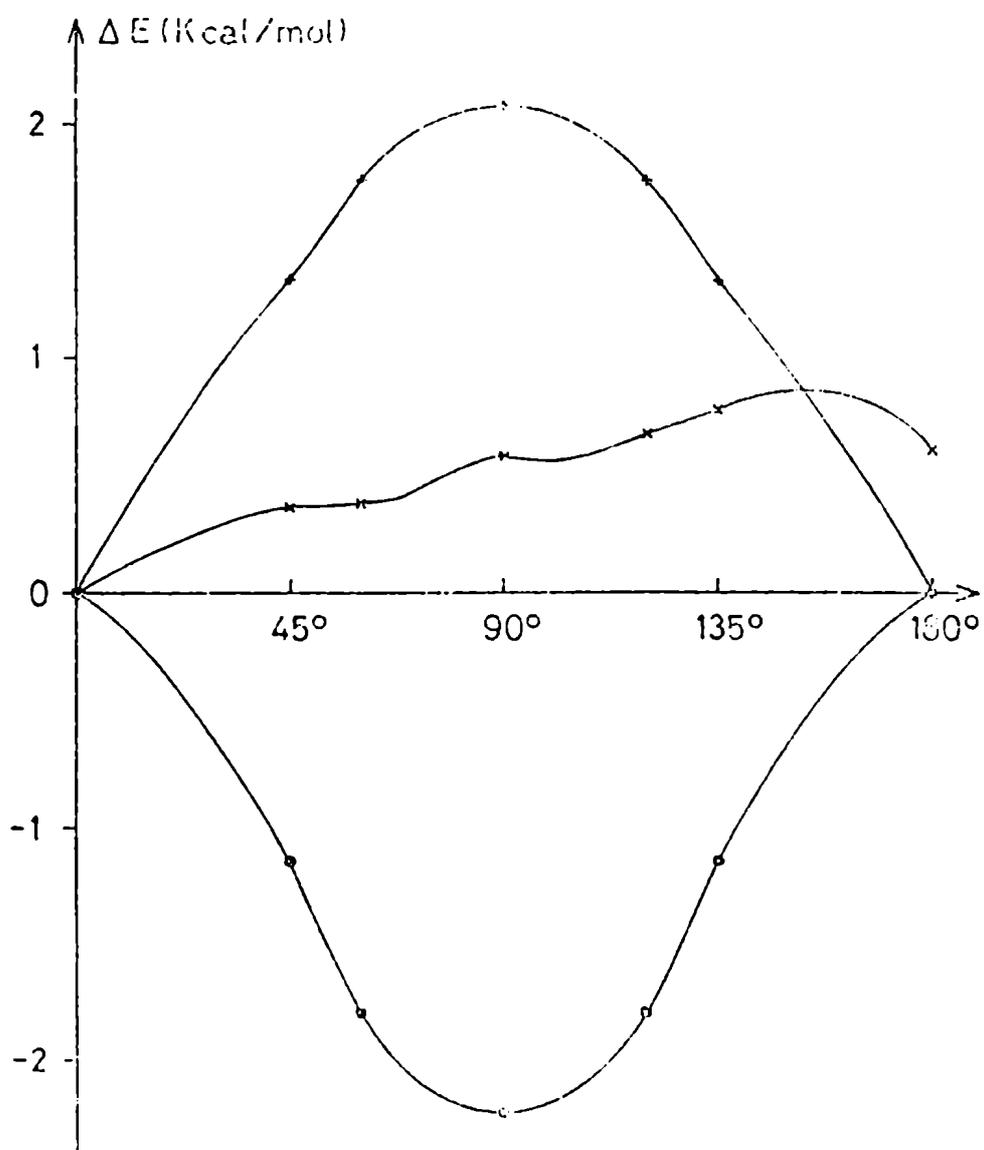


Figura 4: Barrera de rotación del grupo metoxilo en II. Las referencias son las mismas que en la figura 1.

La energía de orden cero.

La contribución principal de la corrección perturbativa de segundo orden de la energía.

La energía total que provee el método usando un desarrollo perturbativo hasta el tercer orden.

En la fig.1 se muestra la barrera de rotación interna del grupo aldehído en el benzaldehído. Estos resultados realzan la utilidad del procedimiento perturbativo empleado por el método PCILO: Si bien la función de onda de orden cero predice propiedades que están en desacuerdo con las observaciones experimentales (la conformación preferencial que se deduce ignora los efectos conjugativos), la inclusión de correcciones perturbativas revierte este problema, lográndose una concordancia cualitativa con la experiencia. La barrera de rotación ha sido determinada en 5.02 Kcal/mol /59/, por lo que la corrección energética de segundo orden coincide con aquella dentro de un margen de aproximadamente el 10%. Esta concordancia ha inducido a algunos autores a predecir las barreras de rotación internas que se originan en efectos conjugativos a través de esta corrección /60/. Este punto volverá a discutirse más adelante.

En la fig. 2, se estudia la misma barrera de rotación en presencia de un grupo metoxilo en posición orto (ver esquema molecular en la misma figura). La curva de energía de segundo orden repite aproximadamente la correspondiente de la figura 1, si bien el máximo de la curva aumenta ligeramente. Esto puede interpretarse como lo que experimentalmente se conoce como "efecto orto" o sea la aparición de una interacción de resonancia por la presencia de dos substituyentes en orto de propiedades electrónicas opuestas. Además, se aprecia que la configuración de 180° resulta más estable que la de 0°, lo que se interpreta como una estabilización adicional del enlace doble CO del aldehído por interacción con los pares no ligantes del O del metoxilo, ya que la distancia O-O resulta demasiado pequeña. Por último, la energía

total reproduce cualitativamente los efectos de repulsión estérica y electrostática, puesto que, como era de esperar, predice que la conformación de 180° es fuertemente desfavorable.

En la fig. 3, se muestra la barrera de rotación del aldehído para el compuesto II. Puede apreciarse que las curvas de energía de orden cero y energía de segundo orden son las mismas que en la fig. 2. Esto mostraría la ausencia de lo que experimentalmente se denomina "efecto meta" (en analogía con el antes mencionado efecto orto), sin embargo, la configuración de 180° es más inestable respecto de la de 0° que en la figura anterior. No obstante, si se recalcula esta barrera con el metoxilo (5) en posición O-trans, esta estabilización adicional se reduce, lo que permite inferir la presencia de un efecto meta electrostático entre los protones metoxílicos y el O del aldehído, el que sólo se reproduce al incluir las contribuciones de tercer orden.

En la figura 4, se ve la barrera de rotación del grupo metoxilo (5) en el compuesto II. La energía de segundo orden y la de orden cero coinciden con la curva correspondiente del anisol (que no se muestra) y la energía de tercer orden ratifica la conformación de equilibrio II. Si se calcula esta misma curva en ausencia del metoxilo (2), la estabilidad de la conformación correspondiente se reduce ligeramente. Esto permite suponer que la eventual coexistencia de las conformaciones de 0° y 180° (rotación restringida) es más factible en el compuesto I que en el II. Cuando esta barrera se calcula con el grupo CHO rotado 180° , la estabilidad de la conformación preferencial del metoxilo (5) (cis respecto al aldehído) se reduce considerablemente, siendo otra vez este efecto apreciable al incluir las correcciones de tercer orden. Nuevamente esto puede interpretarse como una repulsión electrostática entre los protones del CHO y los del OCH_3 .

El empleo del método PCILO permite, en síntesis:

- i) Obtener un modelo cualitativo de los efectos conjugativos.

ii) Tener en cuenta el resto de los efectos, prediciendo en qué caso son cruciales para la determinación de conformaciones preferenciales.

iii) Predecir las conformaciones I y II como las preferenciales en los compuestos en estudio, supiriendo que la eventual rotación restringida del grupo CHO está más favorecida en I que en II, lo mismo que la rotación del OCH_3 (5).

Los resultados experimentales confirman satisfactoriamente la predicción iii): En el compuesto II sólo se observa un pequeño acoplamiento entre los protones del metoxilo (2) y el H(3), y entre el metoxilo (5) y el H(6). Esto ratifica la orientación de los metoxilos predicha en II y hace suponer que no existe rotación del aldehído debido a la ausencia de acoplamiento con el H(3). Los acoplamientos observados son del tipo de interacción por cercanía espacial, y el acoplamiento "ausente" hubiera sido del tipo σ , según la regla W /47/.

En el compuesto I, en cambio, se observan acoplamientos entre los H(4) y H(6) con el H del metoxilo, lo que confirma la existencia de rotación restringida de este sustituyente, a la vez que se observa un pequeño acoplamiento entre el H del CHO y el H(3), que, por su valor, hace pensar en la presencia de rotación restringida también en este caso (si el aldehído estuviera en posición 0° fija, no se observaría acoplamiento, y si estuviera en posición 180° fija, se esperaría, por la regla W, un acoplamiento mucho mayor). Nuevamente, la transmisión del acoplamiento con los metoxilos es por cercanía espacial.

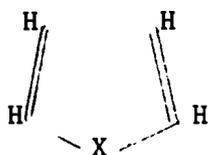
Como corolario, cabe considerar con mayor profundidad la posibilidad de emplear la corrección energética de segundo orden para predecir un "Potencial Conjugativo". Esta corrección energética proviene, en su parte sustancial, de la inclusión en las correcciones perturbativas de determinantes donde algún orbital ocupado en el determinante de referencia se reemplaza por un orbital vacante /29/. Del estudio de las inestabilidades de HF se sabe que en presencia de enlaces π (en este caso el enlace

CO del aldehído y el sistema π del anillo) suele ocurrir que la energía de algunos orbitales π ocupados está muy próxima a la de sus vacantes asociados /8/, por lo que la descripción de HF resulta incompleta, siendo una descripción más correcta aquélla que contenga combinaciones lineales de determinantes con presencia de estos vacantes π de baja energía, que es precisamente lo que ocurre con estas correcciones perturbativas de segundo orden.

IV.2. El empleo de orbitales localizados en el cálculo de constantes de acoplamiento de spin.

IV.2.1. Localización abstracta: separación σ - π .

El objetivo de este trabajo fue estudiar la descomposición σ - π de los acoplamientos Se-C y Te-C en los anillos de cinco miembros Selenofeno y Telurofeno (veáse el esquema, donde X = Se, Te, respectivamente).



El método empleado para encarar este estudio fue el PRMO/1/ acoplado al método semiempírico INDO /62/ para el cálculo HF. Previamente fue necesario extender la formulación estándar del programa INDO, ya que no permitía realizar cálculos con los átomos de Selenio y Teluro. Para ello, se debieron revisar algunos segmentos del programa, como las rutinas de cálculo de las integrales de traslapeo entre orbitales atómicos y las de definición de los parámetros semiempíricos. Asimismo, debió introducirse el adecuado conjunto de parámetros magnéticos en el PRMO.

Si bien el método usado fue el PRMO, no se describirá en detalle, ya que, en el caso particular que se considera (sistemas planos con una separación σ - π "perfecta", o sea donde los orbitales p_z contribuyen sólo a orbitales moleculares espaciales π y el resto de los orbitales, sólo a orbitales espaciales tipo σ) las aproximaciones INDO hacen que los resultados del PRMO coincidan exactamente con los del IPPP/52/. Esto es una consecuencia tanto de las aproximaciones INDO que se hacen en el cálculo de V_F /7/ como de la forma particular de los orbitales moleculares en sistemas aromáticos planos.

Cálculos anteriores realizados por Galasso /63/ se emplearon para concluir, en base a argumentos cualitativos, que los acoplamientos provenientes de la perturbación de Fermi y la Spin-orbital se transmiten esencialmente por los electrones σ , mientras que la contribución Spin-dipolar lo hace por los electrones π .

En este trabajo se lleva a cabo la separación en mecanismos de transmisión σ - π de los acoplamientos Se-C y Te-C de uno y dos enlaces, a fin de poder confrontar las hipótesis cualitativas de Galasso con un método que permite racionalizar los conceptos de partición σ - π . El proyector abstracto empleado $P_\sigma = 1 - P_\pi$ (donde P_π es el proyector (II.26) o un proyector equivalente obtenido según (II.25)) permite eliminar del cálculo los orbitales moleculares que representen los enlaces π de las moléculas en estudio, obteniéndose así una J_L que se calcula utilizando solamente orbitales moleculares tipo σ . J_π se define como la diferencia entre la J total y la J_L . En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos (empleando para las moléculas la misma estructura geométrica que utilizara Galasso, por los que los valores de J total coinciden, dentro del error por precisión con los de la Ref.63), comparándoselos con otros valores relacionados.

El término de Fermi se transmite principalmente a través de los electrones σ , lo que concuerda con la suposición de Galasso /63/. Su componente π es comparativamente menos importante que en el benceno. Notablemente, esta componente no parece obedecer la ley de alternancia de signos con el número de enlaces que separa los núcleos in-

Tabla 1: Componentes σ y π de los siguientes acoplamientos a través de uno y dos enlaces: Se-C en selenofeno, Te-C en telurofeno y C-C en benceno.^a

	F	SO	SD	Total	Expt.
$1J_{Se-C}$					
INDO	-41.29	-87.50	5.89	-122.90	-113.65 ^b
sigma	-43.28	-40.83	15.19	-68.92	
pi	-1.99	-46.66	-9.29	-53.96	
$1J_{Te-C}$					
INDO	72.96	230.07	-19.47	283.56	302.4 ^b
sigma	78.81	112.07	-45.04	145.84	
pi	-5.85	118.00	25.28	137.73	
$1J_{C-C}^c$					
INDO	76.12	-12.83	3.19	66.48	55.95
sigma	67.92	-1.25	0.94	67.61	
pi	8.20	-11.58	2.25	-1.13	
$2J_{Se-C}$					
INDO	-13.59	3.12	6.98	-3.49	-2.70 ^b
sigma	-14.82	0.93	-0.75	-14.64	
pi	1.24	2.18	7.73	11.15	
$2J_{Te-C}$					
INDO	32.06	-13.28	-17.41	1.37	5.6 ^b
sigma	33.72	-3.37	2.89	33.24	
pi	-1.66	-9.91	-20.30	-31.87	
$2J_{C-C}^c$					
INDO	-10.94	0.90	-2.63	-12.67	2.46
sigma	-4.89	-0.11	-0.11	-5.11	
pi	-6.05	1.01	-2.52	-7.56	

a. Todos los valores están en Hz. b.: Tomado de Ref.63. c. Tomado de Ref.65

teractuantes /1,64,65/. En el caso de estos heterociclopentadienos, hay dos caminos con distinta paridad de enlaces que unen los núcleos interactuantes. La violación de esta ley puede interpretarse como la predominancia del camino de 3 enlaces frente al de 2 enlaces.

El acoplamiento orbital se transmite esencialmente por el sistema π . Esto contradice suposiciones previas al respecto /63/. Nuevamente, esta componente π es menos importante que la correspondiente del benceno. Esto puede interpretarse como una consecuencia del bajo grado de aromaticidad que tienen los compuestos en estudio. Esta hipótesis ya fue propuesta para el término de Fermi /66/: Se encontró que los valores de J_{π}^F están correlacionados con el grado de aromaticidad del compuesto en estudio (o sea en qué medida los enlaces π están o no deslocalizados (especialmente) por sobre toda la molécula). En este caso tanto J_{π}^F como J_{π}^{SO} son comparativamente menores que en el benceno, al que tradicionalmente se reconoce con mayor grado de aromaticidad, lo que indicaría la posibilidad de emplear estos cálculos como complementarios de otros estudios sobre aromaticidad.

El término Spin-dipolar también presenta el fuerte decrecimiento de la componente σ , por lo que la dominancia en la transmisión de los acoplamientos de dos enlaces se transfiere a la componente π . La hipótesis de Galasso en este caso se verifica parcialmente.

También es importante destacar la concordancia cualitativa (y en varios casos cuantitativa) entre los valores calculados y las mediciones experimentales, lo que convalida encarar estos estudios de separación.

La técnica de localización abstracta para la separación σ - π permite/67/: i) Racionalizar esta separación de modo que las componentes cumplen varias de las reglas empíricas conocidas /47/; ii) Encontrar un modelo interpretativo cuando estas reglas no se satisfacen y iii) Complementar otros estudios sobre propiedades moleculares, tales como el grado de aromaticidad.

IV.2.2. Localización en el espacio físico; Acoplamientos por cercanía espacial en fluoropropenos sustituidos /68,69/.

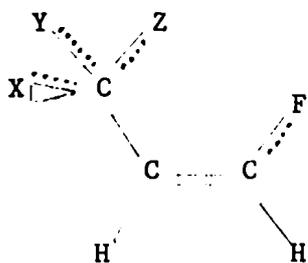
Entre los trabajos que se desarrollaron dentro de esta Tesis caben destacar los siguientes: i) La extensión de la formulación IPPP-INDO para calcular las contribuciones a las constantes J's provenientes de los Hamiltonianos Spin-orbital y Spin-dipolar y ii) La extensión de la técnica de localización de Engelmann /2/ de modo de ampliar su capacidad.

Para ampliar la formulación IPPP-INDO para las contribuciones indicadas se necesitaron dos cosas: i) Escribir el nuevo propagador necesario para el término Spin-Orbital, el que, como surge de las ecuaciones (III.44) y (III.45) difiere tan sólo en el signo de una integral bielectrónica del propagador requerido para los otros términos en la aproximación RPA y ii) Calcular los elementos de matriz correspondientes a las dos perturbaciones en la aproximación usual /52,8/ del INDO.

El interés en extender el método de localización de Engelmann surgió por lo siguiente: La versión original del método de Engelmann /2/ consiste en construir proyectores del tipo (II.18) con los orbitales atómicos que se consideraran importantes para describir la propiedad de interés (los de una cierta región del espacio, en el caso que aquí se discute) y proyectar el propagador de manera de incluir en él elementos de matriz con índices correspondientes a los m orbitales mejor localizados (siendo m , por ejemplo, para los índices "ocupados", el número de enlaces químicos y pares no ligantes presentes en la región espacial de interés). De este modo, se obtiene un propagador construido por un cierto conjunto de orbitales moleculares que describen los enlaces y pares no ligantes (que son conceptos químicos tradicionales) de interés. Sin embargo, este procedimiento tiene dos limitaciones: i) No hay correspondencia 1-1 entre los orbitales locales y los conceptos químicos de enlace y par no ligante, ya que de aquéllos sólo puede asegurarse que son el conjunto que "mejor reproduce" al conjunto de enlaces y pares no ligantes. Salvo coincidencias particulares, los

orbitales locales son una cierta combinación lineal de los orbitales que, según el modelo de HF, representan los conceptos tradicionales antedichos y ii) El tratamiento global de los orbitales locales impide inferir conclusiones acerca de los mismos considerados individualmente.

Ambos problemas están relacionados y fueron resueltos de una sola vez. El procedimiento más directo para "aislar" un orbital local con una propiedad dada es reiterar el proceso de localización tantas veces como sea necesario: En una primera etapa, se selecciona el conjunto de orbitales locales de interés (p. ej.: En el difluoropropeno (véase el esquema, con $X=Y=H$ y $Z=F$) cuando se quieren estudiar los acoplamientos por cercanía espacial F-F ó C(metílico)-F(vinílico), éstos son los seis pares no ligantes y los 4 enlaces indicados en el esquema). En una segunda



.....: Enlaces incluidos en el cálculo de J_L .

etapa, se construye otro proyector local para escoger entre los orbitales locales aquéllos que mejor reproducen un concepto dado (en el ejemplo anterior, pueden separarse los enlaces de los pares no ligantes, buscando los orbitales moleculares espaciales con máxima contribución de los orbitales atómicos de los flúor y mínima de los de los carbonos). Esta etapa puede reiterarse cuantas veces sea necesario para separar todas las subpropiedades de interés dentro del conjunto de orbitales locales. Por último, se construye el proyector (o los proyectores) requerido(s) para calcular

J_L .

Estas tareas se llevaron a cabo, describiéndose a continuación los resultados obtenidos al aplicarlos al estudio de las moléculas que se indican en el título de esta subsección.

En primer término se estudió, con la versión modificada /68/ del IPPP-INDO, el acoplamiento de Fermi C-F en fluoropropenos sustituidos. En el esquema anterior, los átomos indicados con X, Y y Z pueden ser de flúor o hidrógeno. Se llamarán Ia, Ib o Ic a los compuestos estudiados según tengan 1, 2 ó 3 átomos de flúor unidos al carbono metílico (el que no tiene dobles enlaces), respectivamente.

En las figuras 5 y 6 se observa la dependencia del acoplamiento por cercanía espacial (calculado con la técnica IPPP original) F-C con el ángulo de rotación del grupo metílico alrededor del eje C-C (eje vertical en el esquema).

La observación de estas figuras permite describir un fenómeno que se ha denominado "acoplamiento por cercanía espacial vía un enlace intermediario". En pocas palabras, este fenómeno consiste en que el acoplamiento por cercanía espacial entre dos átomos A y B está influenciado por los enlaces asociados a los núcleos interactuantes (p. ej.: Un enlace A-Z).

La curva correspondiente al compuesto Ic muestra que el acoplamiento C-F es muy pequeño, de valor negativo y poco sensible a las variaciones angulares, si bien toma valores extremos cuando un enlace C-F metílico está en posición cis respecto del F vinílico (o sea cuando hay un F coplanar con los núcleos interactuantes y en una posición intermedia entre ambos). El reemplazo de los flúor sustituyentes de Ic por hidrógenos produce efectos notables en las correspondientes curvas. Cuando el H de Ib está en posición cis, el acoplamiento resulta elevado y positivo, siendo la forma de la curva indicativa del carácter direccional de este efecto. Al agregar otro H (compuesto Ia), la curva adquiere un segundo "pico" coincidente con la posición cis del nuevo H. Una curva similar en el fluoropropeno arroja tres picos equivalentes con periodicidad de 120° , cada uno coincidente con la posición cis de

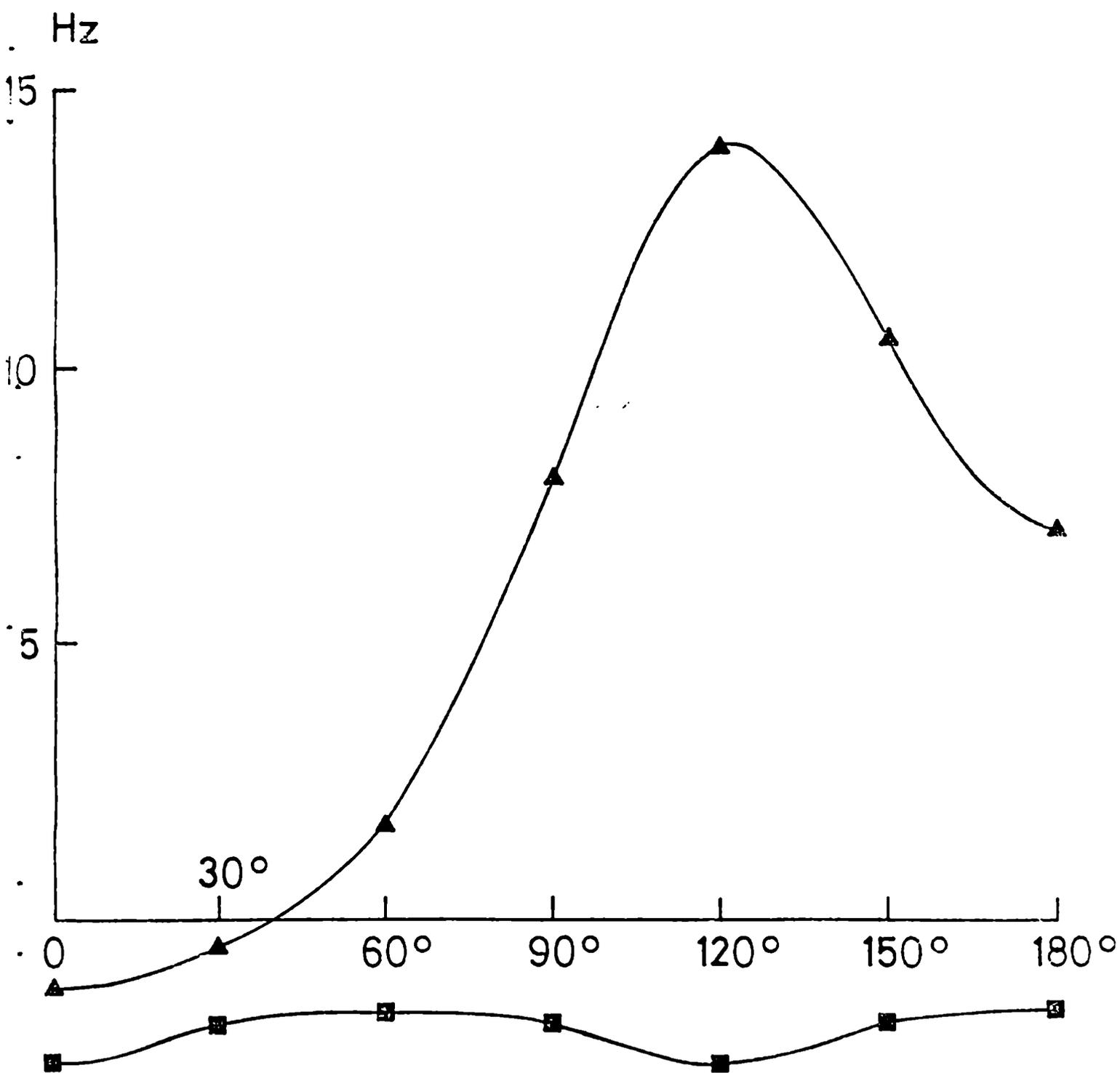


Figura 5: Acoplamiento C-F por cercanía espacial en los compuestos Ia (triángulos) y Ic (cuadrados). 0° Corresponde a una conformación cis.

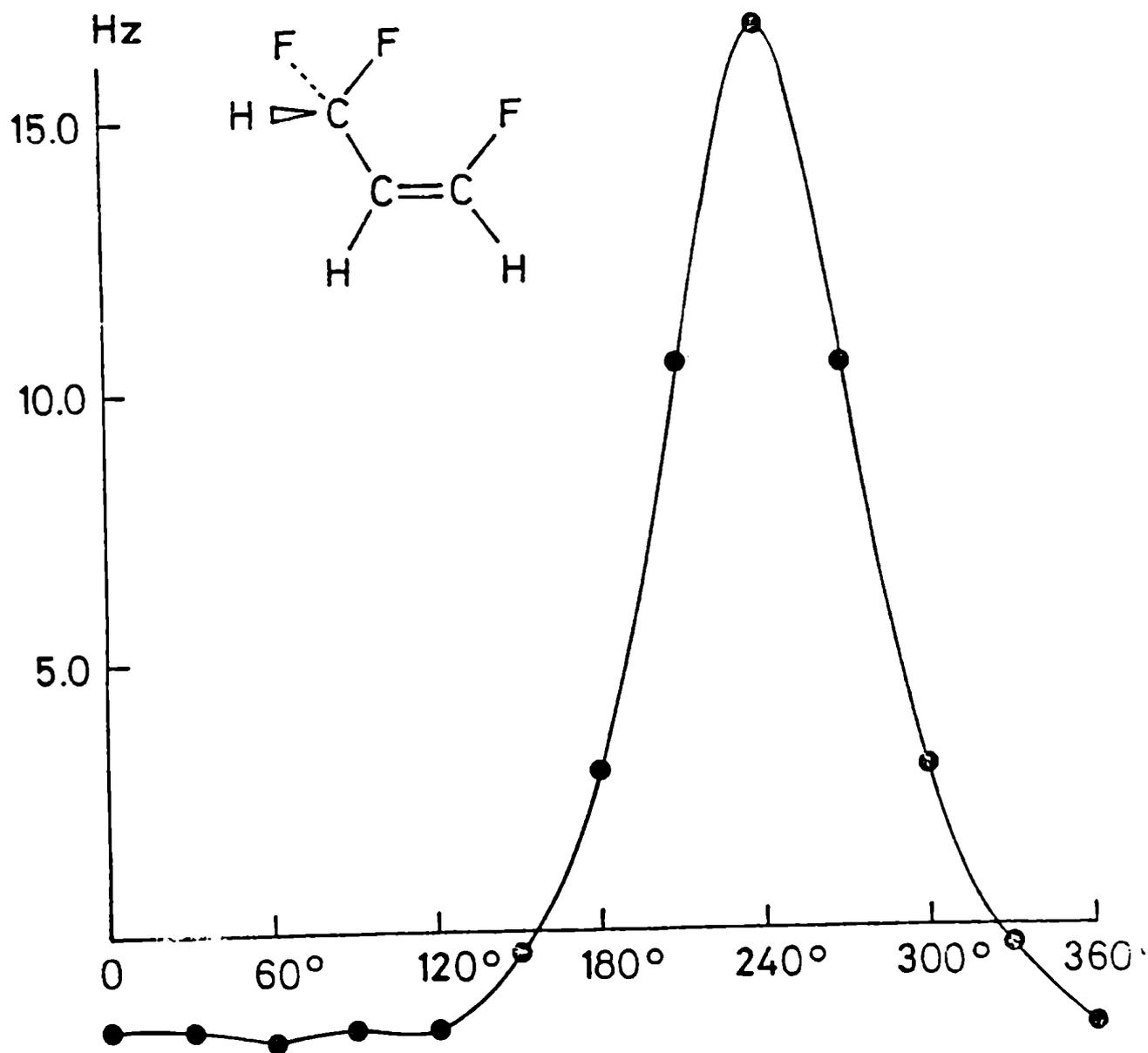


Figura 6: Acoplamiento C-F por cercanía espacial en el compuesto indicado en el esquema (Ib). 0° corresponde a una conformación cis.

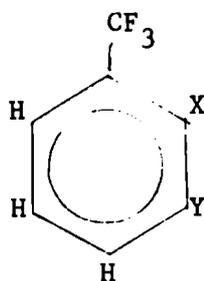
un H /47/. La altura de los picos decrece con el aumento del número de H no sustituidos.

Estas observaciones permiten encontrar las siguientes conclusiones:

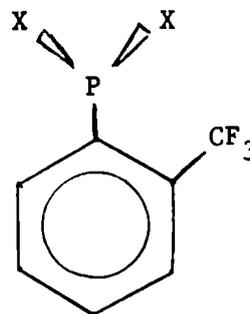
i) La presencia de un efecto electrostático: Como todos los cálculos se realizaron con geometría estándar /58/, las diferencias que aparezcan sólo pueden provenir de efectos electrónicos. Así, puede interpretarse que la reducción mencionada de la altura de los picos se corresponde con las alteraciones de población electrónica en enlaces CH cis en cada uno de los compuestos,

ii) La presencia de un marcado efecto direccional que puede emplearse como "sonda" para interpretar resultados experimentales. Al respecto, cabe mencionar la evidencia experimental conocida que puede considerarse consistente con este efecto:

+ En el 2-I - trifluorotolueno (A, con X=I, Y=H) y en el 3-I - trifluorotolueno



A



B

(A, con X=H, Y=I) los acoplamientos de los carbonos adyacentes al grupo CF_3 muestran el siguiente comportamiento: En el último compuesto $J_{C2,F} = 3.8$ Hz y $J_{C6,F} = 3.9$ Hz (en ausencia del I estos acoplamientos deberían ser iguales por simetría). En el primer compuesto, en cambio, donde la presión estérica del Iodó fuerza a un enlace CF a ubicarse cis y coplanar con el enlace C6H, el acoplamiento $C6,F$ sube a 5.6 Hz (el $C2,F$ baja a 2.0 Hz), mientras que en el segundo compuesto, donde la rotación de los enlaces CF está menos impedida, las contribuciones al acoplamiento promedio de conformaciones donde la orientación relativa del enlace C6H no es cis respecto del F

hacen que este promedio sea menor /70/.

+ En la 2-trifluorometilfenildifluorofosfina (B, Y=F), a pesar de existir un gran acoplamiento $^4J_{PF} = 68.3$ Hz, el acoplamiento correspondiente $J_{CP} = 2.5$ Hz es marcadamente menor /71/.

Para encontrar una evidencia de que el efecto electrónico de interacción entre los pares no ligantes de los F presentes en los compuestos Ia, Ib y Ic es el responsable del diferente efecto direccional del F respecto del H al estar cualquiera de ellos en posición cis, se calculó el acoplamiento por cercanía espacial eliminando de la J_L diferentes orbitales, empleando la versión modificada del método /68/. Los cálculos se realizaron para el compuesto Ia, con el F metílico en posición cis. Los pares no ligantes de ambos F fueron alternativamente eliminados, y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5. Los resultados indican que la interacción de los pares no ligantes de ambos F originan la inhibición de la transmisión del acoplamiento CF por cercanía espacial.

También se estudió en estos compuestos el acoplamiento F-F por cercanía espacial /69/, considerándose esta vez las tres componentes (en el caso anterior de los acoplamientos CF los valores de las contribuciones Spin-orbital y Spin-dipolar son extremadamente pequeños y poco significativos). En la tabla 6 se muestran los valores de estos acoplamientos calculados para la posición F-F cis, empleando como proyector local uno del tipo (II.18), similar al empleado para los cálculos anteriores /68/.

El acoplamiento de Fermi es grande y positivo. Debe originarse en el traslape de las nubes electrónicas que rodean ambos F, dado que la distancia F-F empleada es suficientemente pequeña (2.23 \AA). Estos valores están en concordancia con tendencias experimentales /72/. Este acoplamiento muestra un marcado efecto de sustituyente: Cada vez que un F se agrega al grupo fluorometilo, se aprecia una marcada reducción de su valor. Esto puede interpretarse como debido a la fuerte electronegatividad del F. Mediciones en la 2-trifluorometilfenildiclorofosfina (B, X=Cl) /71/ de $J_{PF} = 85.2$ Hz

Tabla 5: Influencia de los pares no ligantes de los F en el acoplamiento indirecto por cercanía espacial del término de Fermi C-F en el compuesto Ia, para la conformación cis (0°).^a

Acoplamiento por cercanía espacial	Pares solitarios incluidos en el operador de proyección. ^b	
	Me	Vi
-1.26	sí	sí
-1.57	no	sí
10.45	sí	no
9.43	no	no

a. Todos los valores están en Hz.

b. Me se refiere a los pares solitarios del F metílico y Vi a los del F vinílico.

Tabla 6: Acoplamiento por cercanía espacial F-F en los compuestos Ia, Ib y Ic (Fluoropropenos sustituidos).^a

Acoplamiento	Ia	Ib	Ic
Fermi	31.28	28.08	23.95
Spin-orbital	0.95	1.37	1.82
Spin-dipolar	-0.19	-0.15	-0.09

a. Todos los valores están en Hz.

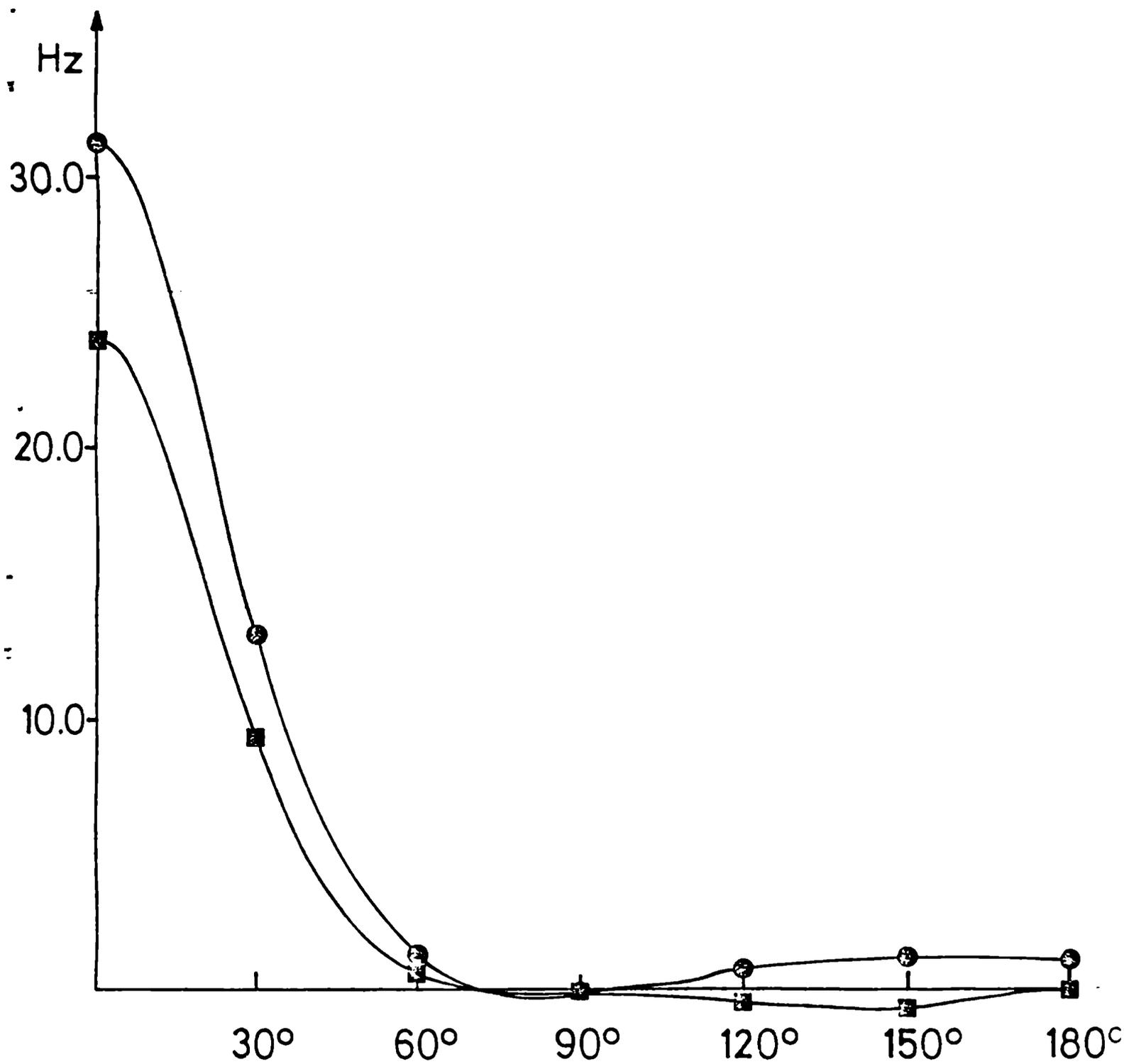
confirman esta hipótesis al compararlas con el valor antes indicado de 68.3 Hz al reemplazar los átomos de Cl por el más electronegativo F.

Las contribuciones a los términos Spin-orbital y Spin-dipolar son menos importantes, si bien no son despreciables. Se observa que la tendencia del término Spin-orbital es inversa a la del acoplamiento de Fermi, mientras que el Spin-dipolar sigue, en módulo, a éste.

Se hicieron también cálculos similares en los fluorotoluenos que confirman el comportamiento de estos acoplamientos por cercanía espacial. Cabe destacar que en este caso, siendo la distancia F-F mayor (2.28 \AA), los valores resultan sistemáticamente menores.

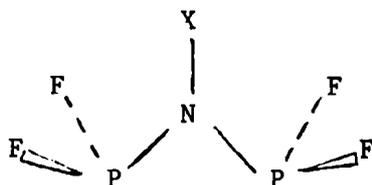
En la figura 7 se muestra la dependencia del acoplamiento F-F por cercanía espacial, para el término de Fermi en los compuestos Ia y Ic, los que se comparan debido a que ambos tienen simetría de reflexión en el plano molecular. 0° corresponde a la posición FF cis. Se aprecia que el comportamiento angular satisface las hipótesis orientacionales, siendo significativamente distinto de cero solamente para la posición de máxima cercanía de los enlaces asociados a los núcleos interactuantes. Este comportamiento cualitativamente razonable, sugiere la posibilidad de comparar los promedios del acoplamiento total FF (que no se grafican) con el valor experimental en el compuesto Ia, que es de 8.9 Hz /73/. Un adecuado promedio de los valores calculados (que no puede obtenerse directamente debido a los valores poco realistas del INDO para la energía molecular) ponderado estadísticamente con las conformaciones que por razones cualitativas tendrían mayor peso (90° y 180°) coincide apreciablemente con el valor experimental. (El promedio homogéneo sin ponderar alcanza sólo a 6.22 Hz). Esto ratifica la utilidad del método semiempírico INDO en el cálculo de acoplamientos J a pesar de sus conocidas falencias en algunas otras áreas de la Física Molecular.

Figura 7: Componente "through-space" de la interacción de Fermi en los acoplamientos F-F a través de cuatro enlaces en: \bullet compuesto Ia, \blacksquare compuesto Ic, en función del ángulo de giro del grupo F-metilo. 0° corresponde a una conformación cis entre los núcleos interactuantes.



IV.2.3. Localización en el espacio físico: Orientación de los pares no ligantes del Fósforo.

Este fenómeno es quizás el más espectacular de cuantos se discuten en este trabajo. Se observa en compuestos del tipo:



(donde $X = \text{CH}_3, \text{SiH}_3, \text{GeH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$, etc.) entre otros. El primero de estos compuestos ha sido aislado /74/ y su estructura cristalina determinada por Rayos X sugiere que los pares no ligantes de ambos P se traslapan marcadamente. Si algún acoplamiento es tuviera definido por este traslapo, debería observarse un fuerte efecto direccional. Precisamente, el acoplamiento PP en estos compuestos depende fuertemente de la temperatura (cuando $X = \text{GeH}_3$ el acoplamiento varía entre 405 y 442 Hz en un rango de $100^\circ\text{C}/75/$), lo que puede interpretarse como el efecto de la agitación térmica sobre el ángulo PNP, que define el grado de traslapo de los pares no ligantes de ambos P.

Asimismo, esta familia de compuestos presenta varios complejos de coordinación con metales y moléculasceptoras de electrones (como el BH_3). En forma consistente con la explicación anterior, las variaciones de J_{PP} con el tipo de compuesto de coordinación pueden interpretarse como la "obstrucción" de uno o ambos pares no ligantes, afectándose así su eficiencia para transmitir el acoplamiento PP. Por ejemplo, cuando $X = \text{CH}_3$, $J_{\text{PP}} = 437 \text{ Hz}$ /76/; al complejarse este compuesto con metales como el Cr, Mo ó W, el acoplamiento cae en el rango 80-160 Hz /77/. La hipótesis de alteración del ángulo PNP en estos casos es razonable, ya que la distancia PP en el compuesto libre es de aproximadamente 2.85 \AA /74/, mientras que al coordinarse con dos átomos de Fe,

la distancia Fe-Fe es de 3.9 \AA /78/, lo que hace suponer que los P estarán algo más apartados.

La complejación con el BH_3 presenta aspectos aún más notables. Estos fueron medidos cuando $X = \text{SiH}_3$. El acoplamiento $J_{\text{pp}} = 367.6 \text{ Hz}$, se reduce a 118 Hz cuando una molécula de BH_3 se coordina con el par no ligante de un P, y cae hasta un valor menor que 10 Hz cuando ambos pares no ligantes están coordinados /75/.

Para estudiar este fenómeno en forma teórica, se calculó el acoplamiento PP en un compuesto modelo ($X=\text{H}$), eliminándose sucesivamente los pares no ligantes del P al calcular el acoplamiento local, con la versión modificada del método IPPP-INDO/68/. Estos cálculos sólo pueden tomarse como una aproximación cualitativa al problema, ya que la base de orbitales que usa el método INDO, si bien resulta muchas veces suficiente al estudiarse compuestos con átomos livianos, es quizás un tanto reducida al tratarse de átomos de la tercera y posteriores filas de la tabla periódica (Notablemente, en los compuestos con Se y Te que se discutieron previamente, esta limitación no se hizo significativa). En particular, la inclusión de orbitales d en los átomos de P parece mejorar marcadamente las predicciones del INDO /47/ a pesar de que este hecho no se había advertido en la bibliografía reciente /79/ (Actualmente el programa IPPP no contempla la posibilidad de incluir orbitales d, si bien existen programas para calcular el acoplamiento total (sin proyecciones internas), Esto se comentará en el capítulo siguiente).

En las tablas 7 y 8 se muestran los cálculos realizados para estudiar la influencia de los pares no ligantes en las alteraciones del acoplamiento. El término predominante resulta ser el de Fermi. Se aprecia una fuerte dependencia con el ángulo PNP, que es el que determina a su vez el traslapo de los pares no ligantes de los P. El valor del ángulo de 116° /74/ que surge de la estructura de rayos X no debe considerarse necesariamente como el que tiene en fase líquida, cuando se determina el acoplamiento. Por ello, se calculó para otro ángulo, quizás también con un valor poco realista

Tabla 7: Acoplamiento geminal J_{pp} en PF_2NHPF_2 calculada con el método IPPP-INDO con una base sp para el fósforo.^a

Acoplamiento	PNP = 116°	PNP = 90°
Fermi	26.39	85.86
Spin-orbital	0.18	-1.21
Spin-dipolar	-0.03	0.27
Total	26.54	84.90

a. Todos los valores están en Hz.

Tabla 8: Influencia de los pares solitarios de los fósforos en el acoplamiento de Fermi en el $\text{PF}_2\text{NHPPF}_2$ calculados con el método IPPP-INDO.^a

Acoplamiento	J_{PP}^{F} b	J_{PP}^{F} c
A	26.39	85.86
B	5.47	-1.54
C	-2.69	-22.87

a. Todos los valores están en Hz.

b. Se emplearon los siguientes caminos de transmisión: A: Acoplamiento Fermi total, sin proyecciones, para el ángulo de 116° . B: Idem que A, eliminando el par solitario de uno de los fósforos. C: Idem que B, eliminando los pares solitarios de ambos fósforos.

c. Idem que b., para el ángulo de 90° .

(pero sencillo geométricamente), lo que mostró la fuerte dependencia angular. Al incluir orbitales d en el cálculo del acoplamiento total, se aprecia que éstos son de fundamental importancia. Para el ángulo PNP = 116° , el acoplamiento de Fermi asciende a 97.22 Hz, y para 90° alcanza 1362.29 Hz. En el valor intermedio de 105° , el acoplamiento toma el valor 362.72 Hz, que está dentro de los rangos razonables. El hecho de que el método INDO puede (con la inclusión de orbitales d) reproducir el acoplamiento total y la concordancia de las tendencias de estos resultados con los correspondientes de la tabla 7, justifica el estudio cualitativo de la tabla 8, donde se observa que la eliminación de los pares no ligantes de uno o ambos P hace reducir el acoplamiento PP en forma consistente con lo observado experimentalmente. Una continuación interesante a este estudio sería implementar una versión del IPPP-INDO que acepte orbitales d, en el cual se verifique este comportamiento de los pares no ligantes con valores de los acoplamientos más cercanos a los resultados experimentales. Esta tarea es una de las perspectivas futuras más interesantes que ha arrojado esta Tesis (véase el capítulo siguiente).

V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.

V.1. Conclusiones

1. El método PCILO permite obtener resultados satisfactorios para la determinación de conformaciones preferenciales de sistemas moleculares, pudiendo determinarse separadamente los distintos efectos que contribuyen a la orientación relativa de subsistemas moleculares. Empleándolo como complemento de resultados experimentales resulta una herramienta apta para el cálculo de las constantes de acoplamiento de spin.

2. Puede formularse un tratamiento unificado de los distintos procesos de separación de mecanismos de transmisión de las constantes de acoplamiento spin-spin que se han inferido de las observaciones experimentales, en base a la técnica de localización generalizada. Esta técnica puede implementarse para cualquiera de las contribuciones teóricas (V_F , V_{SO} ó V_{SD}) al acoplamiento dentro del formalismo de propagadores. La adecuada localización de orbitales es uno de los puntos cruciales del éxito del método IPPP.

3. La formulación anterior permite determinar la influencia de los pares no ligantes, de orbitales tipo π ó σ y/o de la presencia de átomos intermediarios en los acoplamientos J 's, ofreciendo una interpretación consistente de los resultados experimentales.

4. Asimismo, puede predecirse la conformación preferencial de sistemas moleculares, empleando los cálculos y mediciones de constantes de acoplamiento como "sondas estructurales".

V.2. Perspectivas futuras.

1. La inclusión de orbitales d en el formalismo IPPF-INDO. Esto permitirá continuar el estudio sobre los acoplamientos PP descritos en la sección anterior, así

como estudiar otros acoplamientos PP similares y también acoplamientos SH, donde la influencia de los orbitales d se ha manifestado como crucial. Este trabajo se está realizando en colaboración con la Lic. H. Gavarini y con un estudiante recientemente incorporado al grupo.

2. El empleo del formalismo de localización generalizada para el análisis de acoplamientos en compuestos multicíclicos, Este trabajo se realiza en colaboración con el Dr. G.E. Scuseria y la Lic. H. Gavarini,

3. El empleo de funciones de onda ab initio en los niveles RPA y SOPPA. Actualmente se cuenta con resultados preliminares muy prometedores, donde se verifican las propiedades del mecanismo $\sigma-\pi$ en la aproximación RPA. Esta tarea se realiza en colaboración con el tesista de Licenciatura E, Catarineu y con el Dr. G. E. Scuseria.

4. El estudio de estructuras conformacionales con el método PCILO, especialmente en presencia de átomos pesados.

5. El empleo de los acoplamientos por cercanía espacial para determinar estructuras moleculares. Al respecto, se está estudiando, en colaboración con el grupo experimental del Laboratorio de RMN los acoplamientos en la N-metil-2-piridona /80/, en el dimetilsulfóxido y en la acetona.

Buenos Aires, Mayo de 1984.

Mario Alberto Natiello

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi reconocimiento a mi Director, Rubén Contreras, quien junto con sus invalorable cualidades pedagógicas y científicas, me brindó permanentemente su estímulo y calidez humana.

A Gustavo Scuseria y Alejandro Engelmann, quienes supieron tolerar nuestras interminables discusiones de oficina, de las que surgieron importantes aportes a este trabajo.

A los integrantes del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, quienes han puesto la infraestructura del mismo a mi disposición cuando fue necesario.

A todos los que desinteresadamente me transmitieron una cuota de entusiasmo.

A los centros de cómputos SICAD, IBM, SEYCAD y CTCS por las facilidades de operación brindadas.

REFERENCIAS

1. A.R.Engelmann, R.H.Contreras y J.C.Facelli, *Theor.Chim.Acta* 59, 17 (1981)
2. A.R.Engelmann, R.H.Contreras, *Int.J.Quantum Chem.* 23, 1033 (1983)
3. G.Baym, *Lectures on Quantum Mechanics. Lecture notes & Supplements in Physics.* J.D.Jackson, editor, 1974.
4. M. Born y R.J.Oppenheimer, *An. Phys.* 84, 457 (1927)
5. V.Fock, *Z.Physik* 61, 126 (1930)
6. C.C.J.Roothaan, *Rev.Mod.Phys.* 23, 69 (1961)
7. J.A.Pople y D.L.Beveridge, *Applications of Molecular Orbital Theory* McGraw-Hill N.york, 1970
8. G.E.Scuseria, Tesis de Doctorado, F.C.E. y N. - U.B.A. - 1983.
9. P-O. Löwdin, Tech.Note 498, Q.Chem.Group, Uppsala 1977.
10. P-O. Löwdin, *Phys.Rev.* 97, 1474 (1955)
11. J.Linderberg e Y.Ohrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, Academic, N.York, 1973.
12. P.Jorgensen y J.Simon, *2nd.Quantization-based methods in Quantum Chemistry*, Academic, N.York, 1981.
13. H.G.Gray y G.P.Height, *Principios básicos de química*. Reverté, Barcelona, 1969.
14. R.S.Mulliken, *J.Chem.Phys.* 23, 1833 (1955)
15. K.B.Wiberg, *Tetrahedron*, 24, 1053 (1968)
16. D.R.Armstrong, P.G.Perkins y J.J.P.Stewart, *J.C.S.Dalton Trans.* 338 (1973)
17. M.A.Natiello, H.F.Reale y J.A.Medrano, enviado al *J.Comp.Chem.*; M.A.Natiello y J.A.Medrano, *Chem.Phys.Lett.* 105, 180 (1984)
18. P-O. Löwdin, *Arkiv f.Mat., astr. o Fysik*, 35A, 9 (1947)
19. V.Magnasco y A. Perico, *J.Chem.Phys.* 47, 971 (1967)
20. J.M.Foster y S.F.Boys, *Rev. Mod. Phys.* 32, 300 (1960)
21. S.F.Boys en *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, P-O.Löwdin, editor, Academic, N.York, 1966.
22. Ph.Millie, B.Levi y G.Berthier en *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, Vol. I, Ed. O.Chalvet, S.Diner, R.Daudel y J.P.Malrieu, Reidel, Dordrecht, 1975.
23. C. Edminston y K. Ruedenberg, en *Q.Theory of Atoms, Molecules and S.State* (Ref.21).

24. W.S.Verwoerd, Chem.Phys., 44, 151 (1979)
25. S. Diner, J.P.Malrieu y P. Claviere, Theor.Chim.Acta 13, 1 (1969)
26. J.P.Malrieu, R. Claviere y S. Diner, Theor. Chim.Acta 13, 18 (1969)
27. S.Diner, J.P.Malrieu, F. Jordan y M. Gilbert, Theor.Chim.Acta 15, 100 (1969)
28. F.Jordan, M.Gilbaert, P.J.Malrieu y V.Pincelli, Theor.Chim.Acta, 15, 211 (1969)
29. J.P.Malrieu en Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations, Part A. J.A.Segal, editor, Plenum, N.York, 1977.
30. N.F.Ramsey, Phys.Rev. 91, 303 (1953)
31. A. Abragam, The principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, Oxford, 1961.
32. J.A.Pople, W.G.Schneider y H.J.Bernstein, High Resolution NMR Spectroscopy, McGraw-Hill, N.York, 1959
33. J.W.Emsley, J.Feeney y L.H.Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon, Oxford, 1965.
34. J.D.Jackson, Classical Electrodynamics, J.Wiley & Sons, N.York, 1975.
35. I.I.Rabi, Phys. Rev. 51, 652 (1937)
36. J.E.Harriman, Theoretical foundations of E.P.R. Academic, N.York, 1978.
37. W.S.Lee y J.M.Schulman, J.Chem.Phys. 70, 1530 (1979)
38. R.E.Overill y H.F.Guest, Chem.Phys.Lett. 98, 229 (1983)
39. S.M.Blinder, Advances in Q.Chemistry, 2, 47 (1965) P-O.Lowdin, Editor, Academic, N.Y.
40. R.D. Mattuck, A guide to Feynman diagrams in the Many-Body Problem, 2nd.ed. McGraw-Hill, N.York, 1976.
41. A.M.Green, Rept. Prog.Phys. 28, 113 (1965)
42. T.Caves y M. Karplus, J.Chem.Phys. 50, 3649 (1969)
43. B.Weiner y O.Goscinski, Int.J.Quantum Chem. 18, 1109 (1980)
44. J.Oddershede, P.Jorgensen y N.F.Beebe, Int.J.Quantum Chem. 12, 655 (1977)
45. J. Cizek y J. Paldus J.Chem.Phys. 54, 2293 (1971); J.Paldus y J.Cizek, Phys.Rev. A8, 640 (1973) y referencias allí citadas.
46. M.A.Natiello y G.E.Scuseria, Int.J.Quantum Chem., en prensa.
47. R.H.Contreras, M.A.Natiello y G.E.Scuseria, Magnetic Resonance Reviews, en prensa.

48. P-O. Löwdin, Studies in Perturbation Theory, Tech.Note, Quantum Ch.Group, Uppsala University, 1971.
49. Programa PCILO, Q.C.P.E. 9, 220 (1972)
50. H.Perrin y J.Berges, J.M.S.Theochem 76, 299 (1981)
51. G.Buemi, A.Randino y F.Buccarello, J.M.S.Theochem 76, 113 (1981)
52. R.Wasylishen y T.Schaefer, Can. J. Chem. 49, 3216 (1971)
53. T.Schaefer, A.D.Gesser y J.B.Rowbotham, Can.J.Chem. 54, 2235 (1976)
54. D.G.de Kowalewski, R.H.Contreras, A.R.Engelmann y J.C.Durán, Org.Magn.Reson. 17, 199 (1981)
55. H. AngadGaur, J.Vriend y W.G. Huysmans, Tetrahedron Lett. 1999 (1969)
56. R.H.Contreras, D.G.de Kowalewski y J.C.Facelli, J.Mol.Struct. 81, 147 (1982)
57. R.H.Contreras, J.C.Facelli y D.G.de Kowaleski, Org.Magn.Reson.20, 40 (1982)
58. J.A.Pople y M.Gordon, J.Am.Chem.Soc. 89, 4253 (1967)
59. P.Diehl, J.Jokisaari y J.Amerein Org.Magn.Reson. 13, 451 (1980)
60. J.Berges y H.Perrin, Theochem, 76, 375 (1981)
61. M.A.Natiello, R.H.Contreras, J.C.Facelli y D.G.de Kowalewski, J.Phys.Chem. 87, 2603, (1983)
62. Programa INDO, QCPE # 141.
63. V.Galasso, M.L.Martin, M.Triewailer, F.Finguelli y A.Taticchi, Theochem 90, 53 (1982)
64. J.C.Facelli, C.G.Giribet y R.H.Contreras, Org.Magn.Reson. 19, 138 (1982)
65. A.R.Engelmann, G.E.Scuseria y R.H.Contreras, J.Magn.Reson. 50, 21 (1982)
66. J.C.Facelli, R.H.Contreras, D.C.de Kowalewski, V.J.Kowalewski y P.N.Piegaia, J.M.S.Theochem, 94, 163 (1983)
67. M.A.Natiello, G.E.Scuseria y R.H.Contreras, J.M.S.Theochem, 105, 233 (1983)
68. M.A.Natiello y R.H.Contreras, Chem.Phys.Lett., en prensa.
69. M.A.Natiello, R.H.Contreras y G.E.Scuseria, Chem.Phys.Lett, en prensa,
70. R.A.Newmark y J.R.Hill, Org. Magn.Reson, 9, 589 (1977)
71. T.Schaefer, K. Marat, A.Lemine y A.F.Janzen Org.Magn.Reson. 18, 90 (1982)
72. R.D.Chambers, L.H.Sutcliffe y G.J.Triddy, Trans.Farad.Soc. 66, 1025 (1970).

73. I.D.Rae, comunicación personal.
74. E. Hedberg, L. Hedberg y K. Hedberg, *J.Am.Chem.Soc.* 96, 4417 (1974)
75. E.A.V.Ebsworth, D.W.H.Rankin y J.G.Wright, *J.C.S.Dalton* 2348 (1977)
76. J.F.Nixon, *J.Chem.Soc.Soc.(A)* 2689 (1968)
77. T.R.Johnson y J.F.Nixon, *J.Chem.Soc.(A)* 2518 (1969)
78. M.G.Newton, R.B.King, M.Chang y J.Gimeno, *J.Am.Chem.Soc.* 99, 2802 (1977)
79. S.Duangthai y G.A.Webb, *Org.Magn.Reson.* 21, 199 (1983)
80. R.H.Contreras, M.A.Natiello, M.F.Tufró, D.G.de Kowalewski y G.E.Scuseria, enviado al *J. Magn.Reson.*