



45004

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO
Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales

40053

" NUEVOS ENFOQUES QUIMICOS-CUANTICOS EN EL ANALISIS DE LAS
CONSTANTES DE ACOPLAMIENTOS DE SPIN EN RMN "

NO SE PRESTA

Jorge Eduardo Pérez

Tesis doctoral en Física

- 1995 -

MFN: <i>107</i>
Clasif.:
<i>T-107</i>

4005

45004

El presente trabajo se realizó en el *Departamento de Química y Física* de la Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales; y se presenta como un requerimiento para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

Dr. *Rubén H. Contreras*
Director de Tesis

Aprobada por el jurado:

Dra. *Adriana Pierini*

Dr. *Eduardo Castro*

Dr. *Juan J. Cosa*

A Victoria y Adriana

A Mario y Teresa

Quiero expresar todo mi agradecimiento y reconocimiento a todas aquellas personas que de alguna forma han colaborado en la realización de este trabajo.

En especial:

Al Dr. Rubén H. Contreras, cuya enseñanza y empeño me ha posibilitado la concreción de esta tesis, por su constante preocupación y su amistad brindadas desde siempre.

A mis inseparables compañeros: Lic. Félix Ortiz, Ing. Mario Romero, Dr. Oscar Taurian, Dra. Claudia Giribet, Dr. Martín Ruiz de Azúa y Dr. Hugo Cuenya; por todo lo que significan para mí y la cultura de mi país.

A mis profesores de posgrado: Dr. Jorge Medrano (UBA), Dr. Horacio Grinberg (UBA), Dr. Eduardo Castro (UNLP), Dr. Omar Estradella (UNLP) y Dr. Per O. Löwdin (Florida Univ. USA).

Agradezco a la Universidad Nacional de Río Cuarto, a la SeCyT (UNRC), a la Escuela de Posgrado (UNRC), al Centro de Cómputos (UNRC) y al CONICOR; y como siempre, a la FAMAF, en el recuerdo de mis queridos docentes.

INTRODUCCION	3
I FUNDAMENTOS TEORICOS	5
a) METODO DE HARTREE-FOCK	5
b) PROPIEDADES DE RESPUESTA	9
c) CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO	11
c.1) Interacciones electrón-núcleo	
en que se originan los parámetros de RMN	11
c.2) Método basado en las proyecciones internas	
del propagador de polarización (IPPP)	12
I) Funciones de respuesta en el formalismo de los propagadores	12
II) Localización de orbitales moleculares	13
II CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO:	16
II.1 " INTERACCION ORBITAL DIAMAGNETICA "	16
a) ANTECEDENTES	16
b) METODO DE CALCULO	19
c) RESULTADOS Y DISCUSION	21
II.2 MECANISMOS DE TRANSMISION DE CONSTANTES	
DE ACOPLAMIENTOS CON FLUOR	32
III " INTERACCION COULOMBIANA "	50
a) PLANTEO DEL TEMA A DESARROLLAR	50
b) METODO	
b.1) Construcción del conjunto completo $\{ U_{lmn}(\vec{r}) \}$	53
b.2) Separación simétrica de variables para el potencial de Coulomb	58

b.3) Breve bosquejo para generalizar los resultados a un potencial arbitrario	60
b.4) Error por truncamiento del espacio	62
b.5) Evaluación de los elementos de matriz necesarios para un cálculo LCAO-SCF	65
b.6) Error por truncamiento de las series	68
 c.) RESULTADOS Y DISCUSION	
c.1) Conexión entre el presente método y el método basado en la Transformada de Fourier	71
c.2) "Separación simétrica para los potenciales $\exp(-\zeta r_{12})/r_{12}$, $\exp(-\zeta r_{12})$ y $\exp(-\zeta r_{12}^2)$ "	73
c.3) Cálculo de los coeficientes para los desarrollos, extendiendo la Integración a todo el espacio	77
c.4) Extensión del tratamiento del error por truncamiento de las series y consideración del caso con simetría esférica para orbitales 1s de Slater	81
c.5) Comparación de resultados con el método de la Transformada de Fourier	87
c.6) Evaluación de una de las clases de Integrales que aparecen en el método HCI	93
 IV CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	97
 APENDICE 1	101
APENDICE 2	106
APENDICE 3	108
APENDICE 4	110
 BIBLIOGRAFIA	113
 GLOSARIO DE ABREVIATURAS	117

INTRODUCCION

El objetivo principal de la Química Cuántica /1/ es predecir propiedades moleculares, con metodología basada en la Mecánica Cuántica /2/. De esta forma, el modelo molecular ha generado una intensa investigación para obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo /3/, surgiendo así una gran cantidad de funciones de onda aproximadas, como ser: Hartree-Fock (semiempíricas y ab-initio), Multiconfiguración-SCF, Interacción de Configuraciones (CI), Hylleraas CI, Cluster Acoplado, etc. Cada una de ellas busca la predicción de propiedades tales como valores medios, de respuesta y de transición /4/. Paralelamente al desarrollo de estos métodos y siguiendo una filosofía distinta, se implementaron las técnicas basadas en la función de Green /5/ (Propagadores electrónico y de polarización) para evaluar las propiedades de transición. Existe conexión entre estas dos clases de métodos /4/. A través de un proceso de límite los propagadores también pueden proporcionar las propiedades de respuesta.

Es práctica común en los mencionados cálculos que los orbitales moleculares sean combinaciones lineales de orbitales atómicos /6/ centrados en los distintos núcleos. Con esta elección y para cualquier aplicación, es necesario representar a los operadores lineales (asociados a los observables) en la base atómica particular /7/ lo que demanda la evaluación y manipulación de miles y millones /8/ de integrales de tres y seis dimensiones.

En el presente trabajo se desarrollan técnicas apropiadas para tratar la interacción coulombiana electrónica /9/ y también la interacción orbital diamagnética entre electrones y núcleos /10/.

Además de ser un objetivo clásico /11/, el interés por el primer tema surge de la necesidad de mejorar algunos aspectos en los métodos de predicción teórica existentes. Uno de ellos es obtener buena rapidez de convergencia en los orbitales para sistemas de interés químico. Pues en un proceso SCF el número de integrales a evaluar crece con N^4 (algunos autores /12/ reducen dicho número bajo la hipótesis de desprestigiar las integrales bielectrónicas menores que una tolerancia prefijada) con N igual al número de orbitales atómicos. Así, si se aspira a reducir N y las demandas computacionales, entonces se debe mejorar el cálculo de las integrales para bases atómicas que posean el comportamiento correcto cerca de los núcleos y en regiones alejadas de la molécula /11/. Dicha base también permitiría mejorar el cálculo de constantes de acoplamiento de spins nucleares /13/, en espectroscopía de R.M.N. /14/. Con relación a dicha espectroscopía, en el grupo de trabajo donde se desarrolló

la presente tesis, se generó el método IPPP /15/ que utiliza orbitales localizados /16/, que representan pares no ligantes, enlaces y antienlaces, permitiendo interpretar los acoplamientos en base a las ideas intuitivas que se usan habitualmente en la química. En esta línea de trabajo se obtuvieron resultados con orbitales de Slater /17/ utilizando métodos semiempíricos /18/, que están de acuerdo con lo observado experimentalmente en diversas familias de compuestos orgánicos /19/. Por ello, resulta importante continuar los estudios usando esta base atómica, pero desde un punto de vista ab-initio.

En relación con el segundo tema, es decir, la contribución orbital diamagnética a los acoplamientos /20/, recientemente varios autores /21-23/ demostraron que no puede despreciarse (como originalmente se había supuesto) en muchas situaciones físicas importantes /24-27/. Motivados por dichos estudios, y para sistematizar las aplicaciones, se presenta un tratamiento numérico del correspondiente operador de naturaleza bicéntrica que, explotando sus propiedades geométricas /28/, permite predecir contribuciones por regiones, facilitando notablemente su interpretación química. Debido a que es una propiedad de primer orden según la teoría de perturbaciones /13/, se calcula para cada enlace y cada par no ligante.

Los algoritmos que se proponen en esta tesis no están orientados a familias particulares de moléculas y son válidos independientemente de la base atómica elegida.

1 FUNDAMENTOS TEORICOS

1.a METODO DE HARTREE-FOCK

El esquema de cálculo que se presenta a continuación es muy utilizado en aplicaciones a moléculas de tamaño relativamente grande, tanto en aproximaciones semiempíricas como ab initio. Por una parte, las funciones de onda electrónicas monodeterminantales permiten realizar interpretaciones físico-químicas cualitativas directas, como ser: análisis poblacional, estudios de momentos dipolares, conjuntamente con los observables que se obtienen utilizando la teoría de perturbaciones, etc. Por otra, cabe mencionar que los demás esquemas citados en la introducción (CI, HCl, CC, etc.) son prácticamente imposibles de aplicar a sistemas moleculares grandes, pues para generar mayor precisión introduciendo correlación electrónica, los requisitos computacionales para dichos cálculos crecen con N^7 /29/ (con N igual al número de orbitales atómicos) en contraste con el proceso SCF-HF que es del orden de N^4 .

Debido a las interpretaciones que se harán de las correcciones de origen magnético a la energía electrónica molecular, es conveniente utilizar el formalismo de la segunda cuantización /7/. En esta representación, dado el conjunto completo de spin-orbitales $\{ \Phi_i \}$ con $i=1,\infty$, se introducen los operadores de creación a_i^\dagger y aniquilación a_i , tales que:

$$[a_i^\dagger, a_j]_+ = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j]_+ = [a_i^\dagger, a_j^\dagger]_+ = 0 \quad (1)$$

donde $[P, Q]_+ = P Q + Q P$, es el anticonmutador entre P y Q , y δ_{ij} es la delta de Kronecker. El estado de vacío, denotado por $| >$, queda definido con la propiedad :

$$a_i | > = 0, \quad (\Leftrightarrow \langle | a_i^\dagger = 0) \quad (2)$$

Se pueden representar los estados asociados a determinantes de Slater /4/ para N electrones de la siguiente manera:

$$| i_1 i_2 \dots i_N > = a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger \dots a_{i_N}^\dagger | >. \quad (3)$$

Las ecuaciones (1), (2) y (3), permiten obtener las expresiones correctas para los

operadores de interés, es decir, aquéllas que provean productos escalares idénticos a los correspondientes obtenidos en la representación de Schrödinger /4/. En particular, el Hamiltoniano del sistema de electrones de una molécula, resulta:

$$H = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (4)$$

donde:

$$h_{pq} = \int dx \Phi_p^\dagger(x) \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \Phi_q(x) \quad (5)$$

$$\langle pq | rs \rangle = \int dx_1 dx_2 \Phi_p^\dagger(x_1) \Phi_q^\dagger(x_2) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} \Phi_r(x_1) \Phi_s(x_2) \quad (6)$$

con \vec{R}_a : vector posición del núcleo a, n: número total de núcleos, $x_1: (\vec{r}_1, \sigma_1)$ representa el vector posición \vec{r}_1 y la coordenada de spin σ_1 . Las unidades utilizadas corresponden al sistema de unidades atómicas.

El teorema variacional /30/ junto con la hipótesis de que el estado fundamental (denotado por $|0\rangle$) se puede describir por un sólo determinante, permiten obtener los spin-orbitales. Por ejemplo, diagonalizando el operador de Fock F:

$$F = \sum_{pq} (h_{pq} + V_{qp}) a_p^\dagger a_q \quad (7)$$

con el potencial /4/:

$$V_{pq} = \sum_{\gamma \in |0\rangle} \langle p\gamma || q\gamma \rangle \quad (8)$$

$$= \sum_{\lambda} \left[2 \delta_{\sigma_p \sigma_q} \langle p\lambda | q\lambda \rangle - \sum_{\sigma} \delta_{\sigma \sigma_p} \delta_{\sigma \sigma_q} \langle p\lambda | \lambda q \rangle \right] \quad (9)$$

en la última expresión se impuso la condición de doble ocupación /7/ de los orbitales moleculares (numerados con λ) en el estado $|0\rangle$. En la ecuación (9), $\langle p\lambda | q\lambda \rangle$ y $\langle p\lambda | \lambda q \rangle$ son integrales sobre coordenadas espaciales solamente. Si desarrollamos los orbitales moleculares (OM) $\{\psi_i\}$ en términos de los orbitales atómicos (OA) $\{\phi_\mu\}$:

$$\psi_k = \sum_{\mu} C_{\mu k} \phi_{\mu} \quad (10)$$

entonces el problema de autovalores para F se puede expresar en la base atómica como /7/ :

$$F C = S C E \quad (11)$$

donde E es la matriz de autovalores ; S la matriz de overlap :

$$S_{\mu\nu} = \int dV \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_a) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_b) \quad (12)$$

y F es la matriz de F en la base atómica :

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\lambda} P_{\rho\lambda} \left[2 \langle \mu\rho | \nu\lambda \rangle - \langle \mu\rho | \lambda\nu \rangle \right] \quad (13)$$

donde:

$$h_{\mu\nu} = \int dV \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_d) \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right] \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_b) \quad (14)$$

$$\langle \mu\rho | \nu\lambda \rangle = \int dV_1 dV_2 \phi_{\mu}(\vec{r}_1 - \vec{R}_a) \phi_{\nu}(\vec{r}_1 - \vec{R}_b) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} \phi_{\rho}(\vec{r}_2 - \vec{R}_c) \phi_{\lambda}(\vec{r}_2 - \vec{R}_d) \quad (15)$$

y la matriz P es la matriz de carga y orden de enlace /7/:

$$P_{\rho\lambda} = 2 \sum_k C_{\rho k} C_{\lambda k} \quad (16)$$

La solución autoconsistente /4/ del sistema (11), provee los orbitales moleculares denominados canónicos. Con ellos, se pueden obtener otros determinantes de Slater, que corresponden a distintos conjuntos $\{ i_1 i_2 \dots i_N \}$ en la ecuación (3). Un subconjunto particularmente útil es el formado por los estados 'monoexcitados' que formalmente se pueden generar aplicando los operadores de reemplazo $a_r^{\dagger} a_k$ /4/ al estado de referencia $|0\rangle$:

$$a_r^{\dagger} a_k |0\rangle = a_r^{\dagger} a_k a_{i_1}^{\dagger} \dots a_{i_N}^{\dagger} | \rangle$$

$$= a_{i_1}^\dagger a_{i_{(k-1)}}^\dagger a_r^\dagger a_{i_{(k+1)}}^\dagger a_{i_N}^\dagger | \rangle \quad (17)$$

donde se supone que $r \neq i_j$ para $j = 1, \dots, N$ y se utilizaron las propiedades (1) y (2).

El método delineado en esta sección no sólo da una "primera aproximación óptima", dependiendo su utilidad de diversos factores, como ser, elección de la base atómica, tamaño del sistema, propiedad de interés, etc., sino que pueden construirse varios refinamientos /29/ a partir del espacio de spin-orbitales generado, comunmente llamado espacio de Fock.

1.b PROPIEDADES DE RESPUESTA

Los estudios experimentales se llevan a cabo sometiendo al sistema en estudio, a la acción de "agentes externos al mismo". Lo anterior debe tomarse en un sentido amplio, pues también incluye la "separación de las interacciones internas en el sistema" de acuerdo a sus órdenes de magnitud. De esta forma y en particular en espectroscopía, dicho agente puede ser un campo eléctrico o un campo magnético adicional. A continuación se describe un modelo teórico para predecir cómo se acopla el sistema a la perturbación. Es a través de este modelo que inmediatamente se pueden interpretar las propiedades físico-químicas medidas.

Si se considera una interacción mucho más débil que la coulombiana /2/, se puede obtener sistemáticamente su contribución a la energía electrónica. Para ello debe sumársele al operador que representa a las energías cinética y electrostática, el operador correspondiente a las energías menores, comunmente denominado perturbación. En general, es posible identificar un parámetro de pequeñez en el término del operador perturbación; de esta manera, resulta que la función de onda y los autovalores son funciones de dicho parámetro. La obtención de los desarrollos en series de potencias, de las mencionadas cantidades, respecto del parámetro de pequeñez, la realizamos con la teoría de perturbaciones /2/. El esquema apropiado para los fines presentes es el llamado de Hartree-Fock acoplado /31/. A continuación se lo describe brevemente.

Primero se obtiene un estado $|0\rangle$ tal que /4/ :

$$\frac{\partial}{\partial \Lambda_{rs}} \left[\langle 0 | H | 0 \rangle \right] = 0 \quad (18)$$

donde H está dado en la ecuación (4) y Λ_{rs} son parámetros variacionales, utilizados aquí para realizar transformaciones unitarias de spin-orbitales /4/; la solución autoconsistente de (11), satisface el "teorema de Brillouin generalizado" /4/ :

$$\langle 0 | [a_r^\dagger a_s, H] | 0 \rangle = 0 \quad (19)$$

y por lo tanto también satisface la ecuación (18). A continuación se considera el sistema con una perturbación αH_1 (α es el parámetro de pequeñez) :

$$\tilde{H} = H + \alpha H_1, \quad (20)$$

entonces, la expresión de la energía del sistema hasta segundo orden en α y los nuevos parámetros variacionales, resulta :

$$E(\alpha, K) = \langle 0 | H | 0 \rangle + \alpha \langle 0 | H_1 | 0 \rangle - \\ - 2 \alpha K \langle 0 | [Q, H_1] | 0 \rangle + K(A - B)K \quad (21)$$

donde :

$$A = \langle 0 | [Q, [H, Q^\dagger]] | 0 \rangle, \quad (22)$$

$$B = \langle 0 | [Q, [H, Q]] | 0 \rangle \quad (23)$$

siendo $Q = \{ a_r^\dagger, a_s \}$ un conjunto adecuado de operadores de reemplazo ; K es la matriz formada con los nuevos parámetros variacionales /4/. Si se determina K de manera que la parte de segundo orden en la energía (21) sea también estacionaria , inmediatamente se obtiene la "respuesta" del estado $|0\rangle$ a la perturbación αH_1 . La expresión final es :

$$E = \langle 0 | H | 0 \rangle + \alpha \langle 0 | H_1 | 0 \rangle - \\ - \alpha^2 \langle 0 | [Q, H_1] | 0 \rangle (A - B)^{-1} \langle 0 | [Q, H_1] | 0 \rangle + O(\alpha^3) \quad (24)$$

donde $O(\alpha^3)$ significa términos del orden de α^3 . Los términos segundo y tercero , corresponden respectivamente a las correcciones de primer y segundo orden en αH_1 a la energía electrónica $\langle 0 | H | 0 \rangle$.

1.c CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO

1.c.1 Interacciones electrón-núcleo en que se originan los parámetros de RMN.

En espectroscopía de R.M.N. de alta resolución /32/, utilizando el formalismo de la mecánica cuántica , podemos explicar la estructura fina de los espectros en fase isótropa empleando un Hamiltoniano de spines nucleares de la forma :

$$\mathcal{H} = \sum_{N > N'} J_{NN'} \vec{T}_N \cdot \vec{T}_{N'} \quad (25)$$

donde $\vec{T}_{N(N')}$ es el operador de spin nuclear para el núcleo N (N') y $J_{NN'}$ son parámetros que se determinan empíricamente /33/ y que corresponden a las constantes de acoplamientos indirectos entre spines nucleares.

N. F. Ramsey en 1953 /20/, formuló un modelo de las constantes de acoplamiento nucleares ($J_{NN'}$) originado en las interacciones entre los núcleos magnéticos y los electrones. Obtuvo una expresión para $J_{NN'}$, considerando la corrección a la energía electrónica proveniente de esas interacciones, utilizando la teoría de perturbaciones /13/. Dichas interacciones son las siguientes;

de Contacto de Fermi :

$$H^F = \frac{8\pi}{3} g_e \beta \beta_0 \sum_{j N} g_N \vec{S}_j \cdot \vec{T}_N \delta(\vec{r}_j - \vec{R}_N), \quad (26)$$

Spin-Dipolar :

$$H^{SD} = - g_e \beta \beta_0 \sum_{j N} g_N \left(\frac{\vec{S}_j \cdot \vec{T}_N}{r_{jN}^3} - \frac{(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{jN})(\vec{T}_N \cdot \vec{r}_{jN})}{r_{jN}^5} \right) \quad (27)$$

Spin-Orbital Paramagnética:

$$H^{SOP} = - 2 i \beta \beta_0 \sum_{j N} g_N \frac{\vec{T}_N \cdot (\vec{r}_{jN} \times \nabla_j)}{r_{jN}^3} \quad (28)$$

y Spin-Orbital Diamagnética:

$$H^{SOD} = \frac{e^2 \beta_0^2}{2 m c^2} \sum_{j NN'} \frac{g_N g_{N'}}{(r_{jN} r_{jN'})^3} \left[(\vec{T}_N \cdot \vec{T}_{N'}) (\vec{r}_{jN} \cdot \vec{r}_{jN'}) - (\vec{T}_N \cdot \vec{r}_{jN}) (\vec{T}_{N'} \cdot \vec{r}_{jN'}) \right] \quad (29)$$

donde, $\vec{r}_{jN} = \vec{r}_j - \vec{R}_N$. β es el magnetón de Bohr, $g_e \approx 2$ es el factor g electrónico, g_N es el factor g nuclear fenomenológico. Todos los operadores de momento angular están en unidades de $(\hbar / 2\pi)$.

Las ecuaciones (26) a (29) provienen de considerar a los núcleos y los electrones como dipolos magnéticos puntuales, en particular las ecuaciones (28) y (29) se originan por el movimiento orbital de los electrones /34/. Es importante notar que todas las expresiones resultantes para las J_{NN} dependen de la estructura electrónica molecular y por este motivo dichos parámetros son de tanto interés en la física molecular.

1.c.2 Método basado en las proyecciones internas del propagador de polarización (I.P.P.P.)

1.c.2-1) Funciones de respuesta en el formalismo de los propagadores.

Considerando la aproximación monodeterminantal para el estado fundamental, se han propuesto varios métodos para calcular constantes de acoplamiento entre spines nucleares /35/. A continuación se describe el llamado I.P.P.P. (proyecciones internas del propagador de polarización) /15/, basado en la teoría de Funciones de Green /5/, cuyo principal objetivo es obtener expresiones de las contribuciones dadas en (26), (27), (28) y (29) en términos de las nociones químicas intuitivas: enlaces, antienlaces y pares no ligantes. Esto permite obtener una interpretación muy intuitiva del origen de los acoplamientos.

Esta descripción se inicia a partir del cálculo de la Transformada de Fourier de la Función de Green de dos tiempos:

$$\langle\langle C ; D \rangle\rangle_{E=0} = (D^\dagger | T^\dagger) (T^\dagger | (E \hat{I} + \hat{H}) T^\dagger)^{-1} (T^\dagger | C) |_{E=0} \quad (30)$$

donde C y D son los operadores en la forma de segunda cuantización que definen el problema físico a estudiar /5/, $T^\dagger = \{ T_i^\dagger \}$ es el conjunto de operadores que genera los siguientes estados :

$$T_i^\dagger | 0 \rangle \quad (31)$$

a partir del estado de referencia $| 0 \rangle$ /4/, el que se supone que puede describirse a partir del modelo de Hartree-Fock. \hat{I} y \hat{H} son operadores, llamados superoperadores

/36/, que actúan sobre los operadores T_i^\dagger , en tal forma que :

$$\hat{I} T_i^\dagger = T_i^\dagger \quad \text{y} \quad \hat{H} T_i^\dagger = [H, T_i^\dagger]; \quad (32)$$

y por último :

$$(D^\dagger | T_i^\dagger) = \langle 0 | [D, T_i^\dagger] | 0 \rangle \quad (33)$$

es el llamado producto binario /37/ en el espacio de operadores.

Con una elección particular de C, D ($C = D = H_1$) y el conjunto $T^\dagger (= Q)$, se puede demostrar /4/ que la ecuación (30) equivale al término cuadrático en la ecuación (24).

1.c.2-II) Localización de Orbitales moleculares.

Para dilucidar los mecanismos de transmisión /38/ de los acoplamientos de spines nucleares, se elige un subconjunto de orbitales atómicos $\mathcal{F} = \{\phi_i\}$ y se construye el operador de proyección W /39/ :

$$W = \Phi (\Phi^\dagger \Phi)^{-1} \Phi^\dagger \quad (34)$$

donde $\Phi = (|\phi_1\rangle \dots |\phi_p\rangle)$.

A continuación se describe un procedimiento para generar orbitales moleculares localizados (OML) que sean combinaciones lineales de los OM canónicos, tales que maximicen la suma de las normas de sus proyecciones sobre el subconjunto \mathcal{F} de orbitales atómicos (OA) elegido. Primeramente se diagonalizan las siguientes matrices :

$$W_{o(v)} = \Psi_{o(v)}^\dagger W \Psi_{o(v)} \quad (35)$$

construidas con la matriz fila $\Psi_{o(v)} = (|\psi_1\rangle_{o(v)} \dots |\psi_{N_{o(v)}}\rangle_{o(v)})$ formada con los orbitales moleculares ocupados $|\psi_i\rangle_o$ (vacantes $|\psi_i\rangle_v$) en el estado $|0\rangle$. Se seleccionan los L_o y L_v autovalores mayores, donde L_o es el número de orbitales moleculares ocupados "locales" y L_v es el número de orbitales moleculares vacantes "locales". Entonces, con las matrices $M_{o(v)}$ de dimensiones

$N_o \times L_o$ y $N_v \times L_v$ respectivamente, cuyas columnas son los correspondientes autovectores, se generan los orbitales moleculares localizados ψ_i^{loc} . En forma matricial, se puede escribir :

$$\Psi_{o(v)}^{loc} = \Psi_{o(v)} M_{o(v)} \quad (36)$$

Dichos OML representan enlaces o pares no ligantes si son ocupados y antienlaces si son vacantes con tal de repetir el proceso de localización en forma adecuada /19/. El procedimiento de relocalización es completamente análogo al esbozado (con referencia a las ecuaciones 34-35 y 36), pero ahora se construye el operador proyector con un subconjunto de OA's pertenecientes al fragmento \mathcal{F} y se transforman los OML's $\Psi_{o(v)}^{loc}$, para obtener orbitales moleculares relocalizados (OMR) que representan las nociones químicas citadas.

El conjunto de OMR y su complemento /19/, definen el mecanismo particular de "transmisión" y el análisis detallado de las contribuciones "locales" que se obtiene cambiando la proyección interna /15/, es decir, eligiendo el conjunto $T^\dagger = \{ a_i^\dagger, a_j \}$ donde los índices corresponden a distintos OMR, con $C - D$ y C igual a la expresión de (26), (27) ó (28) (en segunda cuantización), nos indica la efectividad de este mecanismo.

Las expresiones útiles, para las contribuciones locales a los acoplamientos, de acuerdo a las distintas interacciones dadas en las ecuaciones (26), (27), (28) y (29) son /24/:

$$J_{NN'}^F (local) = - \sum_{ia,jb} H_{ia,N}^F (P3)_{ia,jb}^{-1} H_{jb,N'}^F \quad (37)$$

$$J_{NN'}^{SD} (local) = - \sum_{\alpha\beta} \sum_{ia,jb} H_{ia,N}^{SD,\alpha\beta} (P3)_{ia,jb}^{-1} H_{jb,N'}^{SD,\alpha\beta} \quad (38)$$

$$J_{NN'}^{SOP} (local) = - \sum_{\alpha} \sum_{ia,jb} H_{ia,N}^{PSO,\alpha} (P1)_{ia,jb}^{-1} H_{jb,N'}^{PSO,\alpha} \quad (39)$$

$$J_{NN'}^{SOD} (local) = \sum_{\alpha} \sum_i H_{ii,NN'}^{DSO,\alpha} \quad (40)$$

donde :

$$H_{ia,N}^F = \Omega_r \langle i | \delta(\vec{r} - \vec{R}_N) | i \rangle \quad (41)$$

$$H_{ia,N}^{SD,\alpha\beta} = \Omega_{SD} \langle i | (3 r_{N\alpha} r_{N\beta} - r_N^2 \delta_{\alpha\beta}) r_N^{-5} | i \rangle \quad (42)$$

$$H_{ia,N}^{SOP,\alpha} = \Omega_{SOP} \langle i | \frac{L_\alpha}{r_N^3} | i \rangle \quad (43)$$

$$H_{ii,NN'}^{SOD,\alpha} = \Omega_{SOD} \langle i | \frac{r_{N\alpha} r_{N'\alpha}}{(r_N r_{N'})^3} | i \rangle. \quad (44)$$

Las matrices $(P1)_{ia,jb}^{-1}$ y $(P3)_{ia,jb}^{-1}$, se obtienen a partir de las "matrices singletes" 1A , 1B y "tripletes" 3A , 3B /24/, que se generan introduciendo $k = 0, 1$, en las siguientes expresiones :

$${}^{2k+1}A_{ia,jb} = \delta_{ia,jb} - (a b | j i) - 2(k-1)(a i | b j) \quad (45)$$

$${}^{2k+1}B_{ia,jb} = (a j | b i) + 2(k-1)(a i | b j) \quad (46)$$

con,

$$\delta_{ia,jb} = \sum_p^{oc.} \sum_q^{vac.} (M_o)_{pi} (M_v)_{qa} (\epsilon_p - \epsilon_q) (M_o^\dagger)_{p,i} (M_v^\dagger)_{q,b} \quad (47)$$

los índices p y q "numeran" orbitales moleculares canónicos ocupados y virtuales, respectivamente; los índices i y j "numeran" a OMR ocupados, a y b corresponden a OMR virtuales, y el par "ia" puede interpretarse como "transición desde el OMR ocupado (i) al OMR virtual (a)"; las constantes Ω contienen (entre otros) a los factores giromagnéticos de los núcleos acoplados; $\vec{r}_N = \vec{r} - \vec{R}_N$; $\alpha, \beta = x, y, z$; $\epsilon_{p(q)}$ son las energías orbitales de Hartree-Fock.

Si TODOS los orbitales están incluidos en el subconjunto local \mathcal{F} , las expresiones anteriores dan las constantes de acoplamientos totales, en la aproximación de Hartree-Fock acoplado.

II CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO:

II.1 " INTERACCION ORBITAL DIAMAGNETICA ".

II.1-a) ANTECEDENTES

Durante mucho tiempo la Interacción Orbital Diamagnética IOD (ver ecs. (29) y (40)), en la mayoría de los cálculos de constantes de acoplamientos se había dejado de lado por considerarla despreciable. Recientemente, varios autores /21-23/ demostraron que no siempre este es el caso. Ahora, por ejemplo, se conocen contribuciones J^{SOD} importantes para los acoplamientos J(H-H) tanto geminales como vicinales /24-27/.

Una de las razones principales que indujo a esta postura es la forma del operador de naturaleza bicéntrica, que posee singularidades en los sitios de los núcleos acoplados y tal que la distancia entre ellos define el diámetro de una esfera en cuyo interior dicho operador es de signo contrario que en su exterior /28/. Estos hechos dificultan la evaluación de las integrales cuatricéntricas que representan a la IOD, debido a que puede ocurrir una gran cancelación de las partes de distinto signo .

El primer método para sistematizar el cálculo del término diamagnético es el propuesto por Lee y Schulman /28/. Básicamente, consiste en dividir el espacio en regiones para ganar precisión en la integración numérica, llevada a cabo con la técnica de Monte Carlo /40/. Desafortunadamente, por inconvenientes numéricos, este algoritmo no permite obtener mucho más que los órdenes de magnitud del término $J_{\text{NN}}^{\text{SOD}}$. Su mérito está en que es un intento para evaluar dicho término independientemente de la base atómica elegida .

Posteriormente, Matsuoka y Aoyama, aunque restringidos a orbitales atómicos gaussianos, mejoraron el cálculo del término $J_{\text{NN}}^{\text{SOD}}$ /41/. Ellos, utilizando una representación integral del operador r^{-3} (ver ecuación (44)) y con una integración analítica parcial, posible para orbitales gaussianos, seguida de una integración numérica (con cuadratura de Gauss-Legendre /42/) en las restantes variables, lograron gran precisión. En contraste con el método anterior, la convergencia en la integración numérica es muy buena debido a que el integrando es más suave.

Antes de mencionar el nuevo método de cálculo del término $J_{\text{NN}}^{\text{SOD}}$ que se desarrolló en esta tesis, es conveniente distinguir las siguientes posibilidades para su evaluación, suponiendo una función de onda aproximada por un sólo determinante de Slater:

$$J_{NN'}^{SOD} = \Omega \int dV \rho(\vec{r}) \frac{\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'}}{(\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'})^3} \quad (48)$$

$$= \Omega \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \int dV \phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\beta}(\vec{r}) \frac{\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'}}{(\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'})^3} \quad (49)$$

$$= 2 \Omega \sum_i \int dV (\psi_i(\vec{r}))^2 \frac{\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'}}{(\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'})^3} \quad (50)$$

donde, la expresión (48) involucra a la densidad de carga $\rho(\vec{r})$; la ecuación (49) permite utilizar la matriz de carga y orden de enlace $P_{\alpha\beta}$ /18/ y el producto de OA's $\phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\beta}(\vec{r})$, y en la relación (50) se introducen los OM's $\psi_i(\vec{r})$ (ver ecuación (40)).

El primer paso en la formulación del nuevo método es elegir "coordenadas globales", es decir, aquellas que no estén adaptadas a regiones particulares, para poder eliminar las singularidades que aparecen en las integrales (48), (49) y (50). Para ello, se puede explotar la simetría que posee el operador que es de carácter bicéntrico y con simetría axial respecto de la línea que une a los núcleos acoplados. Por ello, es natural elegir un sistema local con origen en el punto medio de la distancia internuclear y cuyo 'eje z' coincida con dicha línea. Llegado a este punto, debe mencionarse que las coordenadas cilíndricas /43/ son tales que el jacobiano multiplicado por el producto escalar $\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'}$, cancela los ceros del denominador, con lo que se resuelve así el problema de las singularidades.

En segundo lugar y considerando el cambio de signo del integrando, originado por el producto escalar $\vec{r}_N \cdot \vec{r}_{N'}$, es apropiado integrar por regiones donde las funciones no tengan cambios de signo (con la excepción de la ecuación (49)). Esta partición de la integral, nos brinda una mayor efectividad en la integración numérica, que en este trabajo se implementa con el método de cuadratura de Gauss-Legendre /42/. Cabe destacar que esta propuesta, con cualquiera de las posibilidades (48), (49) o (50), se puede llevar a cabo independientemente de la base atómica elegida. No obstante, en el presente trabajo se emplean solamente OA's gaussianos y de Slater.

Desde el punto de vista físico-químico, la cuestión más importante para el nuevo método surge cuando se explota la invariancia de $J_{NN'}^{SOD}$ bajo transformaciones unitarias /4/. Como consecuencia de este hecho, podemos expresar a $J_{NN'}^{SOD}$ en términos de OML's que representan pares no ligantes o enlaces, (ver ecuaciones (37)-

(40) y referencia /19/). Con estos orbitales, junto con las propiedades geométricas inherentes al operador, se puede predecir el 'mecanismo de transmisión' de esta interacción particular, pues, de acuerdo a la orientación espacial y la posición relativa de cada OML, respecto de la esfera antes mencionada, resulta su contribución tanto en magnitud como en signo.

II.1-b METODO DE CALCULO

Para núcleos A y B en una molécula con $2N$ electrones, descritos con una función de onda aproximada por un determinante de Slater, que se construye con N orbitales moleculares localizados ψ_1^{loc} doblememnte ocupados, el término orbital diamagnético es :

$$J_{AB}^{\text{OSO}} \text{ (Hz)} = 1.84428 g_A g_B \sum_{i=1}^N \langle \psi_1^{\text{loc}} | \frac{\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B}{(r_A r_B)^3} | \psi_1^{\text{loc}} \rangle \quad (51)$$

donde g_A y g_B son los factores giromagnéticos nucleares, \vec{r}_A y \vec{r}_B son los vectores posición respecto de los núcleos A y B . Para evaluar las cantidades:

$$(I_{AB})_i = \int dV [\psi_1^{\text{loc}}]^2 \frac{\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B}{(r_A r_B)^3} \quad (52)$$

se utilizan coordenadas cilíndricas como se comentó en la sección II.1-a, referidas a un sistema local con el origen ubicado en el punto medio entre A y B y la dirección del eje z coincidente con la del eje internuclear. La expresión (52) toma la siguiente forma:

$$(I_{AB})_i = \int d\rho \int dz \int d\gamma \frac{\rho [\rho^2 + z^2 - D^2/4] [\psi_1^{\text{loc}}(\rho, z, \gamma)]^2}{\{[\rho^2 + (z + D/2)^2][\rho^2 + (z - D/2)^2]\}^{3/2}} \quad (53)$$

donde D es la distancia entre A y B .

Si $z = \pm \frac{D}{2}$, el integrando en la ecuación (53) es :

$$[\psi_1^{\text{loc}}(\rho, \pm D/2, \gamma)]^2 \cdot [\rho^2 + D^2]^{-3/2} \quad (54)$$

Esta función muestra explícitamente que no existen divergencias cuando $\rho \rightarrow 0$. Dicha propiedad permite llevar a cabo la integración numérica sin inconvenientes.

Debido al cambio de signo en el integrando es conveniente particionar la integral sobre regiones donde el integrando posea un signo definido. De esta manera la

ecuación (54) se particiona en seis términos :

$$(I_{AB})_i = \sum_{j=1}^6 [(I_{AB})_i]_j \quad (55)$$

La FIGURA 1 muestra las regiones adaptadas a las coordenadas cilíndricas.

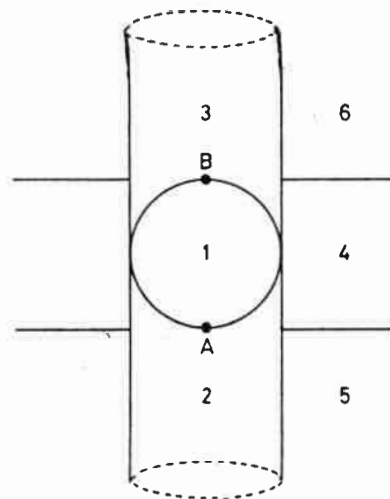


FIGURA 1

Con relación a la FIGURA 1 , las seis regiones son : (1) Interior de la esfera de diámetro D ; (2) Interior del cilindro de radio $(D/2)$, debajo del hemisferio que contiene al núcleo A ; (3) Interior del cilindro sobre el hemisferio que contiene al núcleo B ; (4) Región exterior al cilindro, comprendida entre los planos $z = \pm \frac{D}{2}$; (5) Región exterior al cilindro, debajo del plano $z = -\frac{D}{2}$; (6) Región exterior al cilindro, sobre el plano $z = \frac{D}{2}$.

Cada integral se evalúa numéricamente con el método de cuadratura de Gauss-Legendre /42/. En el APENDICE 1 se muestran explícitamente las expresiones que se utilizan en el cálculo.

11.1-c RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se analizan detalladamente diversas aplicaciones del método presentado en la sección 11.1-b para dilucidar el origen de la contribución orbital diamagnética en distintos acoplamientos nucleares.

Con los datos de la Tabla 1 se puede realizar un estudio comparativo de los resultados de J_{AB}^{SOD} para el caso de las siguientes moléculas : HD, HF, H₂O y C₂H₄. Utilizando el método delineado en las secciones 11.1-a y 11.1-b se evaluaron las contribuciones por enlace y también los valores totales (ver ecuación (51)); éstos se pueden contrastar con los obtenidos por Lee y Schulman /28/ y Matsuoka y Aoyama /41/.

Consideremos J_{HD}^{SOD} en la molécula de HD. El valor obtenido por Matsuoka y Aoyama (− 0.05595 Hz) está en concordancia con el correspondiente al presente método (−0.055 Hz) confirmando la equivalencia numérica entre ambos, pues en éste y los dos ejemplos siguientes, se utiliza la misma base atómica con igual técnica de integración numérica (Gauss-Legendre). La discrepancia con el valor de Lee y Schulman (− 0.088 Hz), se origina en la pérdida de precisión en la integración numérica (ellos utilizan el método de Monte Carlo) para reproducir un número pequeño que proviene de la cancelación de contribuciones de distintas regiones, cuyos valores son varios órdenes de magnitud mayores que el resultado final (3.044 Hz y − 3.099 Hz). En la Tabla 2 se muestran todas las contribuciones por regiones (ver Figura 1 y ecuación (55)), pudiéndose apreciar también la convergencia que resulta del método numérico empleado. Las mismas permiten interpretar el origen de la magnitud y el signo de J_{HD}^{SOD} pues de acuerdo a los comentarios realizados en el párrafo anterior a la ecuación (55), la contribución negativa corresponde a la esfera y las positivas al resto. Al respecto, resulta interesante contrastar estos valores con los de la carga electrónica, también por regiones y lo que da "el operador diamagnético desnudo" (ODD), es decir, la siguiente integral:

$$ODD = \int dV \frac{\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B}{(r_A r_B)^3} \quad (56)$$

que se obtiene introduciendo $\rho = 1$ en la ecuación (48). En el APENDICE 2 se utiliza la siguiente identidad,

$$\frac{\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B}{(r_A r_B)^3} = \frac{1}{2} \nabla^2 \left[(r_A r_B)^{-1} + 2\pi \left\{ \frac{\delta(\vec{r} - \vec{A})}{r_A} + \frac{\delta(\vec{r} - \vec{B})}{r_B} \right\} \right] \quad (57)$$

TABLA 1

Valores calculados de la contribución diamagnética (J^{SOD}) para las moléculas HD, HF y H₂O utilizando funciones de onda ab-initio /44/ y para etileno con función de onda INDO /18/. Se dan las contribuciones de cada orbital molecular, también el número de puntos (N) en la integración de Gauss-Legendre, estimándose el error cometido. Los valores se comparan con otros obtenidos con otros métodos. Dichos valores se expresan en Hertz.

Molécula	Núc. acopl.	Orb. Mol.	N	Valor	Error num. ^a	Otros trab.
HD	H-D	Enlace	80	-0.055	0.001	-0.05595 ^b
HF	H-F	1 σ	340	-0.0902		-0.18631 ^b -0.00 ^c
		2 σ	140	-2.57	0.04	-2.59495 ^b -3.25 ^c
		3 σ	40	-4.27	0.02	-4.2837 ^b -4.30 ^c
		π_x	50	5.0784	0.0002	5.07839 ^b 5.06 ^c
		Valor total de J^{SOD}			3.23	
H ₂ O	H-D	C. Inter. ^d	30	-0.216	0.004	
		P. N-L O ^d	30	-0.127	0.001	
		Enl. C-H ^d	30	-0.258	0.001	
Valor total de J^{SOD}			-0.986	0.008	-0.98902 ^b (-0.94883- -1.10571) ^f	
C ₂ H ₄	H-H	C-H _B	30	0.183	0.002	
		C-H _A	20	-1.9686	0.0008	
		π	40	-0.147	0.004	
		C-C (σ)	30	0.212	0.001	
Valor total de J^{SOD}			-3.51	0.01	-3.58 ^e	

a-Ver ref. /42/ pág. 242, prob. 2; b-Ref. /41/; c-Ref. /28/; d-Ref. /8/; e-Ref. /21/; f-Rango de valores obtenidos por Galasso et al. /27/ con diferentes bases atómicas.

TABLA 2

Cálculo de J_{HD}^{SOD} correspondiente a la molécula HD, utilizando la función de onda ab-initio de la ref. /44/. Se presentan los valores asociados a las regiones que se muestran en la Fig. 1. Las integrales (ver ecs. (1.7), (1.12), (1.17), (1.22), (1.27) y (1.32) del Apéndice 1) se evaluaron con el método de cuadratura de Gauss-Legendre, siendo N el número de términos utilizado. Todos los valores se expresan en Hertz. Se dan los valores de la carga eléctrica en cada una de las regiones.

J_{HD}^{SOD} (Hz)							
REGION	1	2	3	4	5	6	TOTAL
N							
40	-3.10018	1.22322	1.22322	0.32318	0.13875	0.13875	-0.05307
60	-3.09965	1.22216	1.22216	0.32318	0.13875	0.13875	-0.05466
80	-3.09946	1.22178	1.22178	0.32318	0.13875	0.13875	-0.05522
CARGA ELECTRICA (e)							
40	0.28450	0.23424	0.23424	0.60369	0.32168	0.32168	2.00002

para demostrar que:

$$ODD = 4\pi \left| \vec{A} - \vec{B} \right|^{-1} \quad (58)$$

es decir, ODD es positiva. Esta evaluación también se puede realizar integrando directamente la ecuación (56) en coordenadas esféricas (ver APENDICE 2). Se presenta la identidad (57) en forma explícita pues sirve de base para otro esquema de análisis que se presenta más adelante.

La carga dentro de la esfera (Reg. 1), en la presente aproximación, es de 0.2845e y representa aproximadamente el 15% del total (ver Tabla 2).

A pesar de estos dos resultados, si se observa la Tabla 2, se ve que J_{HD}^{SOD} resulta fundamentalmente de las regiones comprendidas en el cilindro, pues sus contribuciones positivas suman 2.44357 Hz y la negativa es de - 3.09946 Hz, en contraste con las exteriores que dan 0.60067 Hz. Ese análisis permite interpretar que lo relevante es la "posición y orientación del enlace", relativas a la esfera (Reg. 1) y la línea que une los núcleos acoplados. Con relación a la convergencia de la integración numérica que se presenta en la Tabla 2, realizada con el método de cuadratura de Gauss-Legendre, también se puede apreciar que la convergencia es más rápida para las regiones fuera del cilindro, como consecuencia de la mayor suavidad del integrando, respecto de las zonas próximas a los núcleos. Cabe destacarse que cada contribución por separado presenta un comportamiento numérico muy estable, hecho que no es sólo característico del presente caso sino que es inherente a todos los ejemplos considerados aquí.

Para la molécula de HF, las conclusiones son similares al caso anterior. Sin embargo, el orbital 1σ (capa interna del F) contribuye muy poco; dicho orbital está concentrado en una pequeña zona alrededor del núcleo de F "abarcando" una porción de la Región 1 y otra de la Región 2. Este hecho lleva a que la contribución del orbital 1σ provenga de la cancelación de números enormes, - 677.040 Hz para la región 1 y 676.950 Hz para la región 2, ver Tabla 3. Nuevamente el signo de la contribución por orbital se puede interpretar en base a su orientación relativa a la esfera.

Para la molécula de H_2O , el hecho más notable es la buena correspondencia que se obtiene (ver Tabla 1) con el valor de Matsuoka y Aoyama /41/, con casi el mismo número de puntos para la integración numérica que el utilizado por ellos, para el valor total de $J_{HD}(SOD) = - 0.9856$ Hz (contra - 0.9890 Hz de Matsuoka y Aoyama). De la Tabla 4, se infiere una rapidéz de convergencia aceptable para los valores

TABLA 3

Contribución del orbital molecular 1σ (capa interna del flúor) al término diamagnético J_{HF}^{SON} , evaluado por regiones (con referencia a la Fig. 1) para la molécula de fluorhídrico; N corresponde al número de puntos en la implementación de la cuadratura de Gauss-Legendre. Todos los valores se expresan en Hertz.

REGION	1	2	3	4	5	6	TOTAL
			$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-6}$	
N							
30	-681.165	693.424	0.16766	0.80668	0.88428	0.10696	12.2592
40	-679.363	686.236	0.16740	0.80668	0.88428	0.10696	6.8725
50	-678.515	682.874	0.16728				4.3597
80	-677.595	679.202					
120	-677.268	677.880					
160	-677.155	677.416					
200	-677.102	677.201					
240	-677.073	677.084					
280	-677.055	677.013					
320	-677.044	676.967					-0.077
340	-677.040	676.950					-0.090

TABLA 4

Contribución diamagnética ($J_{HD}^{SO_D}$) al acoplamiento HD en la molécula de agua. Se dan los valores por región (con referencia a la Fig. 1); N corresponde a los puntos de integración para implementar el método de Gauss-Legendre. Todos los valores se expresan en Hertz.

REGION	1	2	3	4	5	6	TOTAL
N							
ORBITAL MOLECULAR: PAR NO LIGANTE DEL OXIGENO							
10	-0.23092	0.03225	0.03225	0.03851	0.00143	0.00143	-0.1251
30	-0.23049	0.03105	0.03105	0.03846	0.00143	0.00143	-0.1271
ORBITAL MOLECULAR: ENLACE OXIGENO-HIDROGENO							
10	-0.56973	0.01668	0.28037	0.01739	0.00039	0.00484	-0.2501
30	-0.56671	0.01614	0.28039	0.01738	0.00039	0.00484	-0.2576
ORBITAL MOLECULAR: CAPA INTERNA DEL OXIGENO							
10	-0.19042	$0.10 \cdot 10^{-4}$	$0.10 \cdot 10^{-4}$	$0.41 \cdot 10^{-3}$	$0.15 \cdot 10^{-7}$	$0.15 \cdot 10^{-7}$	-0.1900
30	-0.21674	0.10	0.10	0.41	0.15	0.15	-0.2163
60	-0.21766						
CONTRIBUCION DIAMAGNETICA AL ACOPLAMIENTO J_{H-D} : -0.9856 Hz							

totales. También es natural por su ubicación espacial la interpretación de los signos para todos los orbitales.

Un estudio reciente /21/ mostró que el término diamagnético no es muy sensible a la calidad de la función de onda utilizada. Considerando el resultado mencionado y para obtener mayor comprensión de los mecanismos que "dominan" esta componente de los acoplamientos, se calculó J_{HH}^{SOD} en acoplamientos entre hidrógenos geminales de etileno con orbitales moleculares semiempíricos. En la Tabla 1 se muestran las contribuciones para cada enlace y su valor total. Dicho valor, correspondiente a una función de onda semiempírica INDO /18/, está en concordancia con el valor ab-initio. En la Tabla 5 se aprecia la buena convergencia provista por el método numérico, pues el error estimado que resulta de 0.01 Hz, es aceptable si se considera que las incertidumbres asociadas a los valores experimentales de los acoplamientos nucleares que a pesar de depender mucho del tipo de compuesto, de los núcleos acoplados, etc., algunos investigadores dan ~ 0.005 Hz /45/ como caso muy favorable. En general, la precisión experimental es menor.

Las Figuras 2, 3 y 4 muestran curvas de nivel de los OML /19/ sobre el plano que contiene los núcleos del compuesto; si se las contrasta con los valores de la Tabla 1, se puede concluir que J_{HH}^{SOD} es una propiedad "local", pues los enlaces C-H_A son los dominantes.

A continuación, a modo de estudio complementario se presenta un NUEVO esquema de cálculo para la contribución diamagnética. Partiendo de la identidad dada en la ecuación (57) se obtiene:

$$\begin{aligned}
 J_{AB}^{SOD} &= C_{AB} \int dV \frac{\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B}{(r_A r_B)^3} \rho(\vec{r}) \\
 &= C_{AB} \left\{ \frac{1}{2} \int dV \rho(\vec{r}) \nabla^2 (r_A r_B)^{-1} + 2\pi \frac{\rho(\vec{A}) + \rho(\vec{B})}{|\vec{A} - \vec{B}|} \right\} \quad (59)
 \end{aligned}$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica, \vec{A} (\vec{B}) es el vector posición del núcleo A (B), $r_A = |\vec{r} - \vec{A}|$ (análogamente para r_B) y C_{AB} es una constante (ver ecuación (51)). En el APENDICE 3 se da una forma de evaluación de la integral de la ecuación (59), que se reduce a una integración bidimensional muy apropiada para la utilización del método de cuadratura de Gauss-Tchebycheff /42/. Resulta interesante analizar con detalle la "descomposición" expresada en la ecuación (59). Para ello, en las Figs.

Figura 2

Orbital molecular localizado que representa el enlace sigma C-C. Los números y símbolos se corresponden con los valores de su amplitud en el plano que contiene todos los núcleos de la molécula de etileno. Se muestra la "esfera asociada al acoplamiento $^2J_{H-H}$ ", la que permite "inferir cualitativamente" la contribución de dicho enlace al término diamagnético.

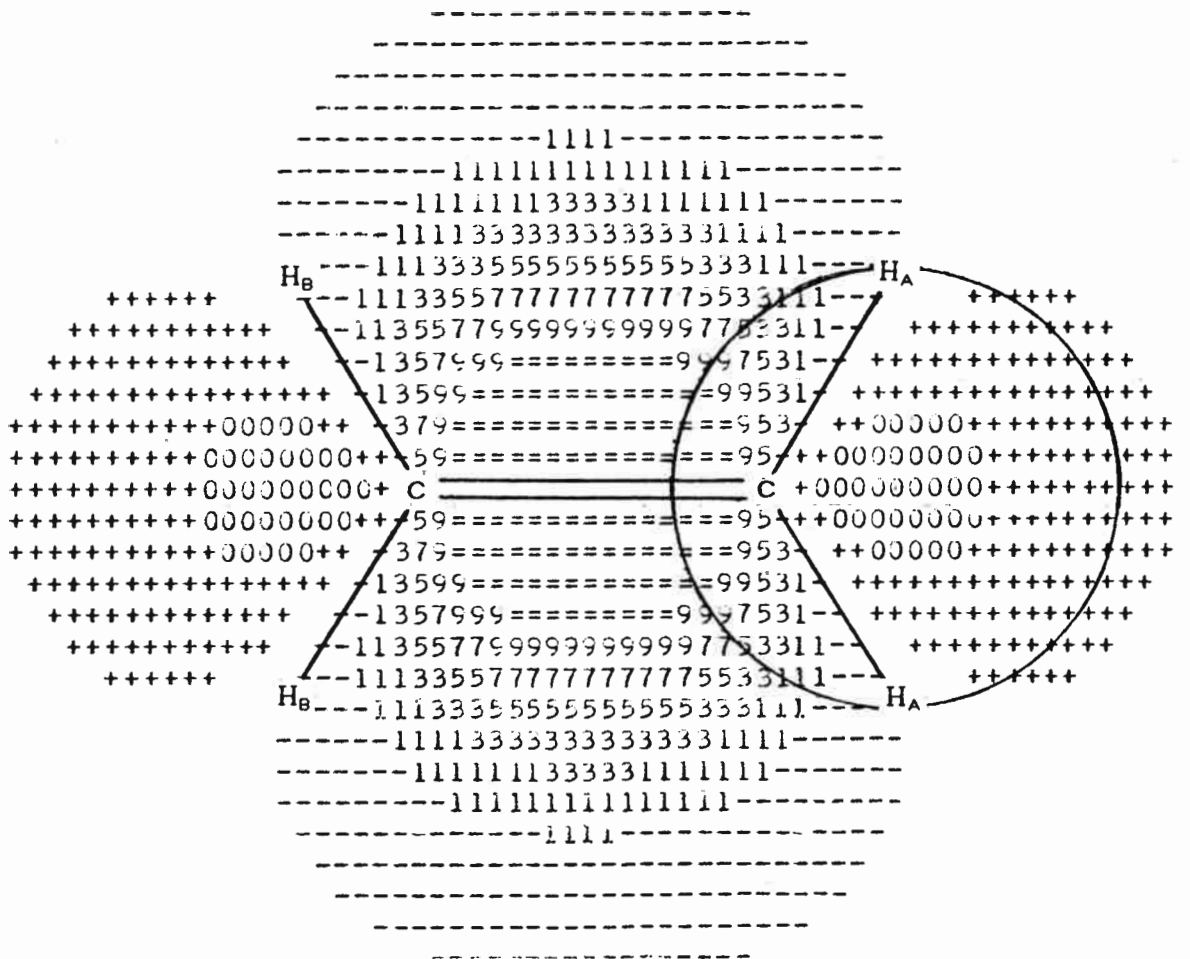


Figura 3

Orbital molecular localizado que representa el enlace C-H, donde uno de los núcleos acoplados pertenece a dicho H. Los números y símbolos se corresponden con los valores de su amplitud en el plano que contiene todos los núcleos de la molécula de etileno. Se muestra la "esfera asociada al acoplamiento $^2J_{H-H}$ ", la que permite "inferir cualitativamente" la contribución de dicho enlace al término diamagnético.

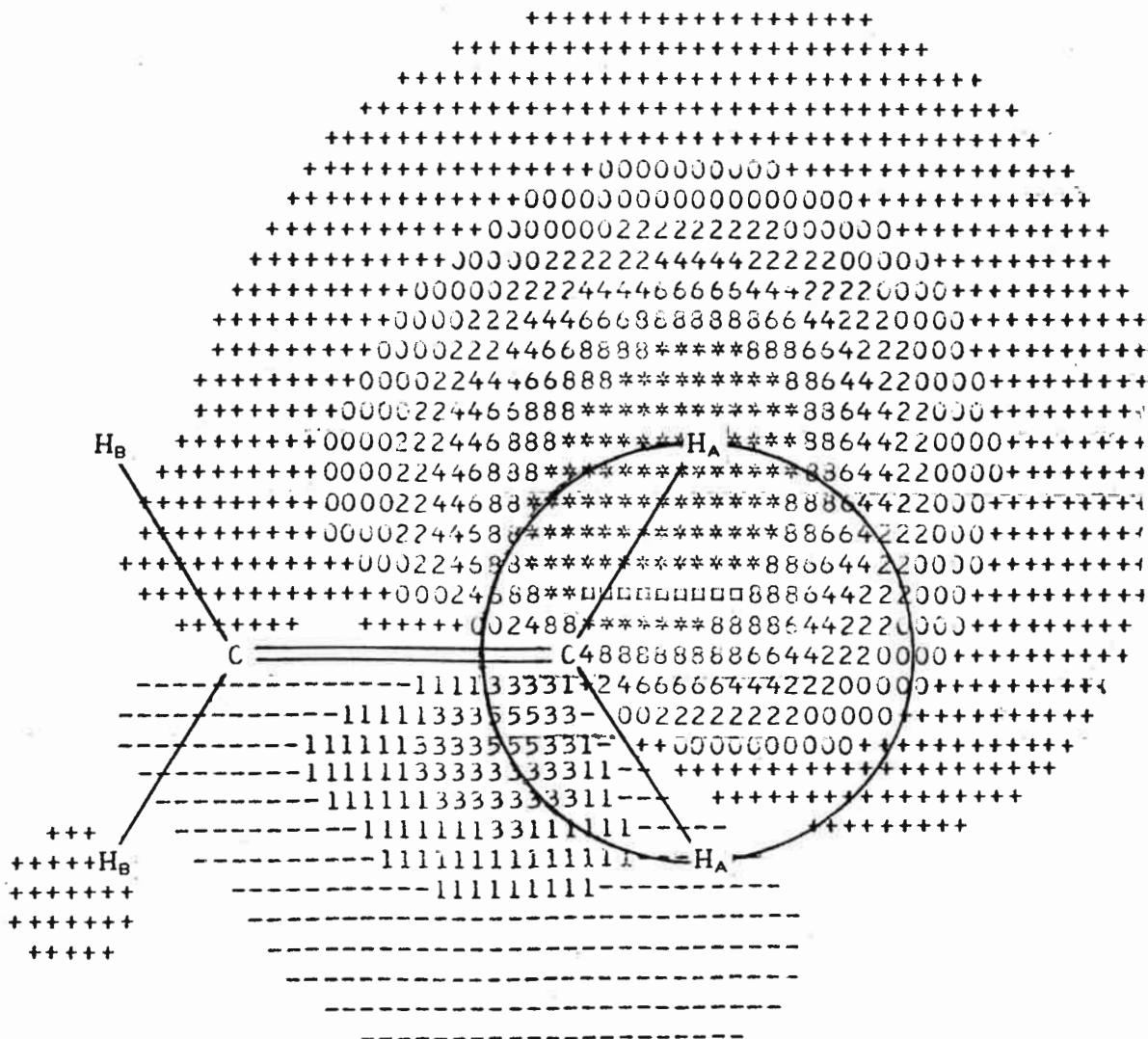


Figura 4

Orbital molecular localizado que representa el enlace C-H (que no involucra a ninguno de los núcleos acoplados). Los números y símbolos se corresponden con los valores de su amplitud en el plano que contiene todos los núcleos de la molécula de etileno. Se muestra la "esfera asociada al acoplamiento $^2J_{H-H}$ ", la que permite "inferir cualitativamente" la contribución de dicho enlace al término diamagnético.

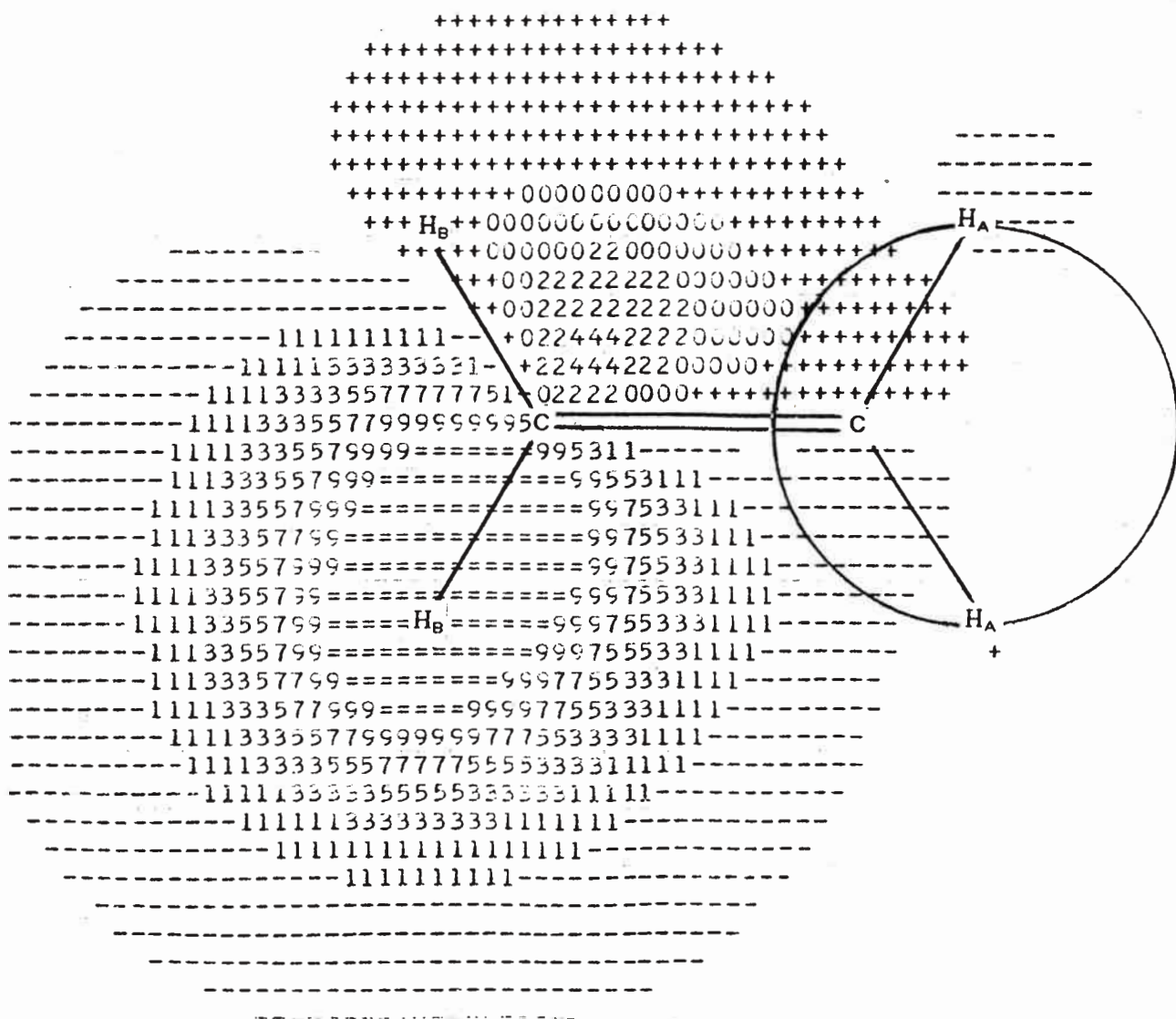


TABLA 5

Contribución diamagnética al acoplamiento geminal H-H (${}^2J_{HH}^{COD}$) en la molécula de etileno. La función de onda corresponde a la aproximación INDO. Se dan los valores por enlace (ver Figs. 2, 3 y 4) y por región (ver Fig. 1); N indica el número de puntos para implementar la cuadratura de Gauss-Legendre. Todos los valores se expresan en Hertz.

REGION	1	2	3	4	5	6	TOTAL
N							
ORBITAL MOLECULAR: ENLACE C-H _A							
10	-3.19589	1.07989	0.01157	0.09799	0.03810	0.00045	-1.9679
20	-3.19339	1.07697	0.01128	0.09794	0.03810	0.00045	-1.9686
30	-3.19319	1.07634	0.01123	0.09794	0.03810	0.00045	-1.9691
ORBITAL MOLECULAR: ENLACE II (C-C)							
20	-0.30879	0.00891	0.00891	0.12416	0.00159	0.00159	-0.1636
30	-0.30952	0.00891	0.00891	0.14651	0.00161	0.00161	-0.1419
40	-0.30943	0.00891	0.00891	0.14187	0.00161	0.00161	-0.1465
50	-0.30943	0.00891	0.00891	0.14158	0.00161	0.00161	-0.1467
ORBITAL MOLECULAR: ENLACE σ (C-C)							
10	-0.12037	0.01813	0.01813	0.29283	0.00450	0.00450	0.2177
20	-0.11907	0.01789	0.01789	0.28783	0.00444	0.00444	0.2134
30	-0.11914	0.01788	0.01788	0.28649	0.00444	0.00444	0.2119
ORBITAL MOLECULAR: ENLACE C-H _B							
20	-0.00362	0.00773	0.00012	0.15229	0.02829	0.00022	0.1850
30	-0.00362	0.00772	0.00012	0.14915	0.02916	0.00022	0.1827
40	-0.00362	0.00771	0.00012	0.14929	0.02896	0.00022	0.1826

5, 6 y 7 se muestra el comportamiento de J_{AB}^{SO} vs. "posición de la distribución de carga", en el caso de una distribución de carga hipotética formada por un orbital atómico ls gaussiano. Dicha distribución puede considerarse un "caso desfavorable", teniendo en cuenta los comentarios para los orbitales moleculares que están relativamente "compactados", como se discutió en el análisis de la contribución de la capa interna del fluor en F-H. Un hecho relevante que surge de las Figs. 5, 6 y 7 es el signo de cada contribución, pues el segundo término en la ecuación (59) es positivo, es decir, se ha obtenido una descomposición para la contribución exterior a la esfera que define naturalmente el producto escalar $\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B$ (es decir, todos los puntos que satisfacen $\vec{r}_A \cdot \vec{r}_B = 0$). Además notemos que la dependencia con la densidad de carga evaluada en el sitio de los núcleos acoplados, que se explicita en la ec. (59), puede ser una herramienta interesante de análisis.

11.2 Mecanismos de transmisión de constantes de acoplamiento con Fluor

Ahora es oportuno considerar acoplamiento que involucren al fluor, pues estos acoplamiento no sólo son importantes para el estudio del término diamagnético /24/, sino que proveen una forma de análisis de las correcciones teóricas a la energía electrónica (ver ecuaciones (37)-(44)), como se verá a continuación.

En colaboración con el grupo dirigido por el Dr. I. Rae (Monash University, Australia), se realizaron estudios experimentales y teóricos /46/ en las cetonas fluoradas mostradas en la Fig. 8. Con relación a dicha figura, ya se contaba con el valor de + 4.484 Hz para ${}^5J_{F-CH_3}$ /45/ en el compuesto I, conjuntamente con la propuesta de que la conformación indicada es la preferencial. Resultó que los compuestos allí mostrados también son apropiados para dilucidar los mecanismos que originan los acoplamiento (ver sección I-C) ${}^3J_{F-C}$, ${}^4J_{F-C}$ además del correspondiente a ${}^5J_{F-CH_3}$. En la Tabla 6 se muestran los valores experimentales. Cuando se analizó teóricamente esta familia de cetonas, solamente se contaba con la aproximación semiempírica INDO /18/ para implementar el método IPPP /15/ para estudiar únicamente las correcciones de segundo orden dadas en las expresiones (37)-(39), es decir, la contribución de Fermi, Spin-Dipolar y Spin-Orbital Paramagnética. Las constantes de acoplamiento F-C y F-H en la 1-(2-fluorfenil)etanona (compuesto 1 de la Fig. 8), calculadas para distintas conformaciones del grupo metilo, se muestran en la Tabla 7. En el presente, como así también para el resto de los cálculos de esta sección, se utilizaron geometrías moleculares basadas en el modelo de Pople y Gordon

Figura 5

En estas figuras se muestra el comportamiento de $\left(J_{AB}^{SO} / C_{AB} \right)$ dado por la ecuación (59), conjuntamente con el correspondiente a cada uno de sus términos T_1 y T_2 (ver Apéndice 2), en función de la posición de la densidad de carga relativa a los núcleos A y B. Los cálculos se realizan para una densidad de carga hipotética descrita por un orbital 1s gaussiano que se ubica sobre una trayectoria dada por $\vec{V}(x)$ (ver Apéndice 2). Es decir, la densidad de carga "parte" del punto medio entre A y B ($x = 0$) y se aleja hacia B en línea recta sobre el eje z. Todos los valores se expresan en unidades atómicas.

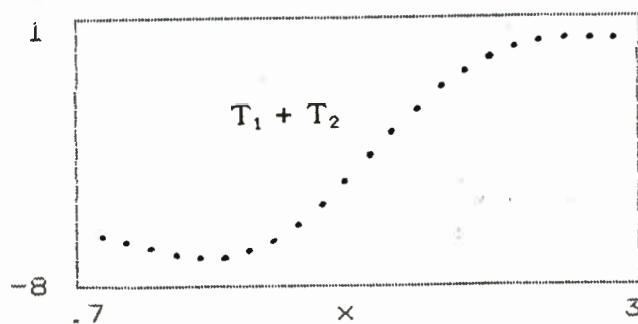
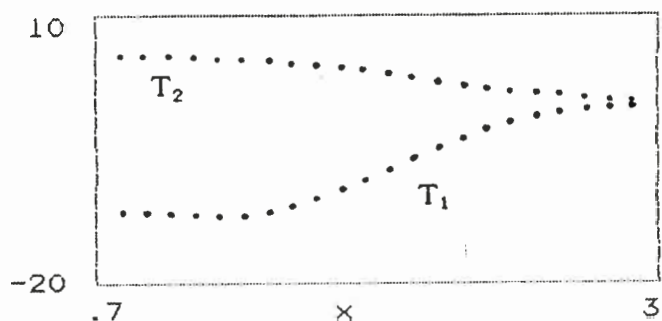


Figura 6

En estas figuras se muestra el comportamiento de $\left(J_{AB}^{SOU} / C_{AB} \right)$ dado por la ecuación (59), conjuntamente con el correspondiente a cada uno de sus términos T_1 y T_2 (ver Apéndice 2), en función de la posición de la densidad de carga relativa a los núcleos A y B. Los cálculos se realizan para una densidad de carga hipotética descrita por un orbital 1s gaussiano que se ubica sobre una trayectoria dada por $\vec{V}(x)$ (ver Apéndice 2). Es decir, la densidad de carga "parte" del punto medio entre A y B ($x = 0$) y se aleja en línea recta a 45° del eje z. Todos los valores se expresan en unidades atómicas.

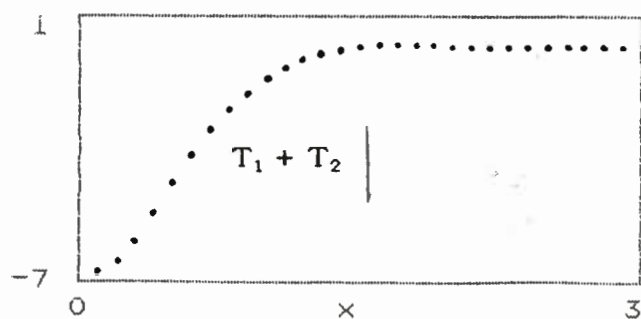
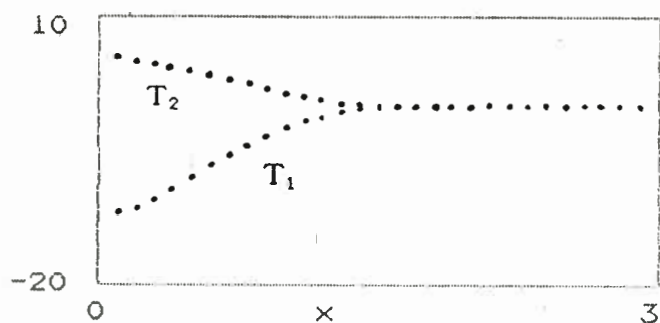


Figura 7

En estas figuras se muestra el comportamiento de $\left\{ J_{AB}^{SOU} / C_{AB} \right\}$ dado por la ecuación (59), conjuntamente con el correspondiente a cada uno de sus términos T_1 y T_2 (ver Apéndice 2), en función de la posición de la densidad de carga relativa a los núcleos A y B. Los cálculos se realizan para una densidad de carga hipotética descrita por un orbital 1s gaussiano que se ubica sobre una trayectoria dada por $\vec{V}(x)$ (ver Apéndice 2). Es decir, la densidad de carga "parte" del punto medio entre A y B ($x = 0$) y se aleja en línea recta perpendicular al eje z. Todos los valores se expresan en unidades atómicas.

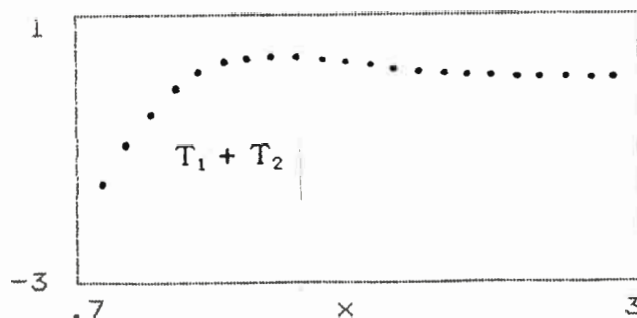
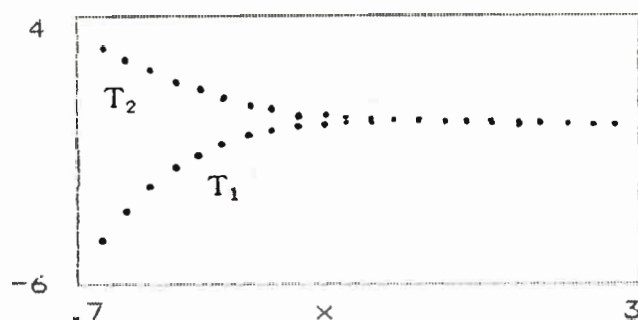


FIGURA 8

Conjunto de cetonas que se utilizan para estudiar experimental y teóricamente acoplamientos Carbono-Fluor y Fluor-Hidrógeno. Con referencia a las Tablas 6 y 7.

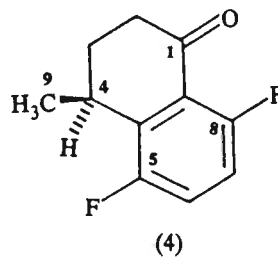
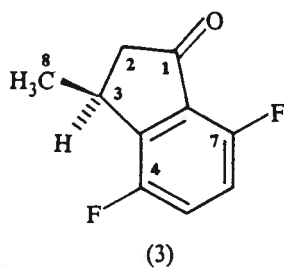
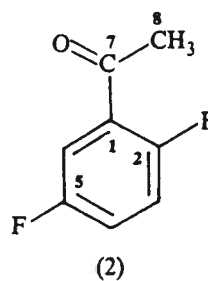
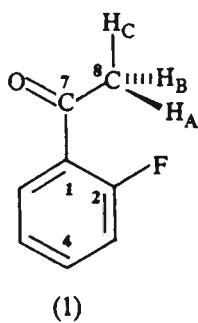


TABLA 6

Mediciones de acoplamientos Carbono -Fluor para las cetonas mostradas en la Fig. 8. Los espectros de Carbono 13 se obtuvieron para soluciones de 5-10% en CDCl_3 , con $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$ como patrón interno, en un espectrómetro BRUKER AM300 operando a 79.469 MHz. La resolución digital de los valores tabulados es de 0.1-0.3 Hz.

ACOPLAMIENTOS CARBONO-FLUOR (Hz) en 2-fluoraryl cetonas							
Núc. C	Cetona 1	Cetona 2	Cetona 3		Cetona 4		
Acoplamientos							
	$J_{\text{C-F2}}$	$J_{\text{C-F2}}$	$J_{\text{C-F5}}$	$J_{\text{C-F7}}$	$J_{\text{C-F4}}$	$J_{\text{C-F8}}$	$J_{\text{C-F5}}$
1	12.8	15.7	6.1	2.0	1.6	2.5	1.6
2	256.6	250.7	2.3	A	A	A	A
3	23.8	27.2	7.9	1.4	1.1	A	A
3a	-	-	-	2.4	19.7	-	-
4	9.0	9.5	24.7	3.2	246.4	2.0	2.0
4a	-	-	-	-	-	A	18.0
5	3.5	2.3	244.3	8.4	23.8	3.2	242.4
6	2.5	3.2	25.0	22.6	6.9	10.0	25.3
7	3.3	3.7	2.2	259.8	2.7	24.9	8.3
7a	-	-	-	15.0	4.6	-	-
8	7.2	7.3	A	A	2.1	262.1	2.6
8a	-	-	-	-	-	9.8	3.3
9	-	-	-	-	-	A	0.7
Resolución digital							
	0.1-0.3	0.1	0.3		0.2		

A : No se observó desdoblamiento.

TABLA 7

Constantes de acoplamiento J_{F-C} y J_{F-H} en 1-(2-fluorfenil)-etanona (ver cetona 1 en la Fig. 8) para diferentes conformaciones del grupo metilo. Los cálculos se realizan en la aproximación INDO, todos los valores se expresan en Hz.

Acoplamiento	Núcleo acoplado	Mecanismo ⁽¹⁾	J para θ igual a		
			0°	30°	60°
$^4J_{F-C}$	C(Me)-F'	F'	6.89	35.67	93.42
		SOP	-0.07	0.44	1.09
		SD	0.04	0.11	0.69
			6.86	36.22	95.20
$^3J_{F-C}$	CO-F'	F'	6.51	1.67	-3.72
		SOP	1.11	1.23	1.33
		SD	-2.65	-2.56	-2.41
			4.97	0.34	-4.80
$^5J_{F-H}$	F-H _A	F'	-2.75	-45.35	-117.23
	F-H _B	F	-2.75	-4.39	-3.56
	F-H _C	F	6.12	4.20	-3.56
	F-H ⁽²⁾	F	0.21	-15.18	-41.45

(1) Las componentes son: Contacto de Fermi (F), Spin-Orbital Paramagnética (SOP) y Spin-Dipolar (SD). Los valores totales están expresados en estilo itálico.

(2) Promedio.

/18/. A la conformación mostrada en la cetona 1 se la considera como $\alpha = 0$, conformaciones con $\alpha = 30$ y $\alpha = 60$, en las que uno de los hidrógenos del metilo está muy próximo al fluor, se obtienen de la conformación 1 rotando los hidrógenos del grupo metilo alrededor del enlace CO-CH₃. El análisis cualitativo de la energía molecular total, indica que existe una rotación interna impedida del grupo metilo con la configuración 1 como preferencial (los valores obtenidos 9.46 y 37.7 kJ (mol)⁻¹ por encima del correspondiente a la configuración I, para $\alpha = 30$ y $\alpha = 60$, respectivamente). Resulta entonces que los valores observados (ver Tabla 6) para el acoplamiento $^3J_{F-C}$ en las cetonas 1 y 2 están algo por debajo del valor calculado, 3.3 y 3.7 vs. 5.0 Hz, mientras que los correspondientes a $^4J_{F-C}$ están algo por arriba, 7.2 y 7.3 vs. 6.9 Hz. No obstante, la concordancia alcanzada entre los valores experimentales y los calculados es razonable. Por otro lado, el promedio de $^5J_{F-Ha}$, $^5J_{F-Hb}$ y $^5J_{F-Hc}$ para $\alpha = 0$ es + 0.21 Hz, que debe compararse con el valor experimental de + 4.484 Hz. Aunque del mismo signo, la contribución calculada es muy pequeña.

Del análisis que se realiza a continuación, queda mejor expuesta la filosofía del método IPPP, que permite lograr una interpretación química de los acoplamientos. En otras palabras, los valores totales obtenidos se interpretan como originados por distintos posibles caminos de transmisión. Ello se ejemplifica analizando la Tabla 8, que muestra las componentes de Fermi transmitidas a través del espacio (denotadas por TS) correspondientes a los acoplamientos $^4J_{F(2)-C(ME)}$ y $^5J_{F(2)-H(ME)}$ en el compuesto 1. El subespacio molecular (ver ecuaciones (34), (35) y (36)) que define la transmisión TS está compuesto por siete orbitales ocupados y cuatro orbitales moleculares virtuales. Ellos son,

Orbitales moleculares ocupados: los tres enlaces C-H del grupo metilo, el enlace C(2)-F y los tres pares no ligantes del fluor;

Orbitales moleculares virtuales: los tres antienlaces C-H del grupo metilo y el correspondiente antienlace de la unión C(2)-F.

En la Tabla 8 se muestra que las componentes SD y SOP son mucho menores que la de Fermi. Las tendencias que se infieren son las siguientes.

Una componente TS de Fermi muy grande y positiva se transmite vía un enlace intermediario, pues cuando un enlace C-H eclipsa al enlace C-F, se obtiene un valor de 104.01 Hz para $^4J_{F-C}$.

Para el acoplamiento fluor-hidrógeno caben mencionarse /47/ los siguientes mecanismos:

a) el overlap de las dos densidades de carga electrónica circundantes a los núcleos

TABLA 8

Cálculo de la contribución de contacto de Fermi, en la aproximación (IPPP-INDO), transmitida a través del espacio entre los núcleos de Fluor y el de Carbono del grupo metilo en la 1-(2-fluorfenil)-etanona (compuesto 1 de la Fig. 8). Las demás contribuciones, para 0° , 30° y 60° son, respectivamente; Orbital Paramagnética: -0.08 Hz, 0.07 Hz y 0.26 Hz; Dipolar: -0.03 Hz, -0.01 Hz y 0.47 Hz.

Núcleos acoplados	Contribución de Fermi de J para θ :		
	0°	30°	60°
C(Me)-F	10.38	42.43	104.01
F-H _A	-1.48	42.93	-112.14
F-H _B	-1.48	-1.92	-0.33
F-H _C	8.74	7.07	-0.33

(valor muy grande negativo para $\alpha = 60$) y

b) el overlap entre la densidad de carga electrónica del fluor con la parte trasera de los enlaces C-H a los que pertenecen los protones acoplados (valor positivo máximo para $\alpha = 0$).

Procediendo por analogía al análisis realizado en el párrafo anterior y si se agrega al subconjunto local el OML que representa al enlace CO-CH₃ (con su correspondiente antienlace) entonces se obtienen los siguientes valores (TS) de la componente de Fermi de $^3J_{F-C}$: 1.06 Hz, -1.76 Hz y -5.94 Hz (para $\alpha = 0$, $\alpha = 30$ y $\alpha = 60$, respectivamente). Son estos valores los que permiten examinar y explicar casos en los que el camino CO-C-H...F no es efectivo, como ocurre en las cetonas 3 y 4 de la Figura 8, pues se observa que $^3J_{F-C}$, para el carbonilo, decrece de 3.3 y 3.7 Hz en dichos compuestos a 2.0 y 2.5 Hz en las cetonas cíclicas debido al cambio en la orientación, es decir, difieren en aproximadamente 1.2 Hz, que es justamente ésta es la cantidad atribuida al camino CO-C-H para $\alpha = 0$.

Posteriormente al estudio mencionado de los compuestos fluorados, en nuestro grupo de trabajo, se realizaron cálculos AB-INITIO /24/ para acoplamientos predominantemente TS entre H y F en el compuesto mostrado en la Figura 9. Los OML correspondientes a los grupos metilo y fluorometilo definen el mecanismo a través del espacio en este caso. En la Tabla 9 se dan los resultados del cálculo. El presente ejemplo se comenta aquí para comparar TODAS las contribuciones y mostrar la relevancia del término diamagnético en cálculos ab-initio de acoplamientos F-H. En esta aproximación, los estados excitados que se calculan (ver ecuación (24)), en general, "deberían ser mejores" que los obtenidos con métodos semiempíricos y como consecuencia de ello, también mejorarían las propiedades de segundo orden, como ser J_{AB}^r , $J_{AB}^{SO^n}$ y J_{AB}^{OD} (ver ecuaciones (37), (38) y (39)). Aunque se debe destacar que para "reproducir correctamente" la contribución de Fermi (ver ecuaciones (37) y (41)) la base atómica debe ser muy flexible para describir apropiadamente la zona próxima a los núcleos. Estos comentarios contrastan con lo mencionado anteriormente acerca de que la contribución diamagnética (J_{AB}^{OD} , que es de primer orden en la teoría de perturbaciones) "no depende tanto de la calidad de la función de onda empleada".

El estudio experimental y teórico de los compuestos que se muestran en la Tabla 10 revela claramente algunos de los aspectos mencionados en el párrafo anterior, pues en primer lugar de esa Tabla se infiere la importancia de $J_{FH}^{SO^n}$ (evaluada con el método de la sección //1 en la aproximación INDO) frente a los valores experimentales. Con la ayuda de las Figs. 11, 12 y 13 se facilita la interpretación

FIGURA 9

Molécula de flouoropropano que se utiliza para estudiar teóricamente el acoplamiento ${}^4J_{F-H}$, dominado por un mecanismo a través del espacio. Con referencia a la Tabla 9.

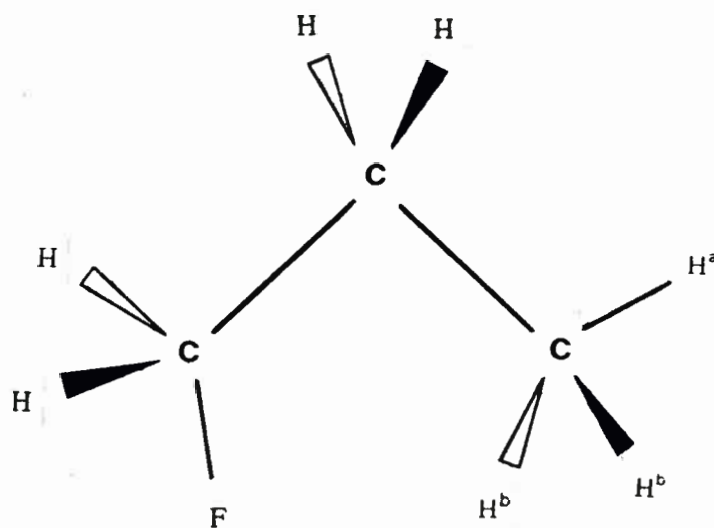


TABLA 9

Contribuciones totales (T) y a través del espacio (TS) correspondientes a los términos de Fermi (F), Orbital-Paramagnética (SOP), Orbital-Diamagnética (SOD) y Spin-Dipolar (SD), para el acoplamiento $^4J_{F-H}$ en la molécula de 1-fluoropropano ($H^aCH_2-CH_2-CH_2F$), ver Fig. 9. Todos los valores se expresan en Hz.

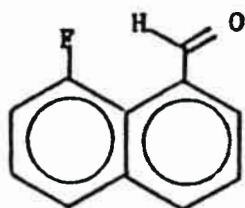
Término ⁽¹⁾	F-H ^a		F-H ^b	
	TS ⁽²⁾	T ⁽²⁾	TS ⁽²⁾	T ⁽²⁾
F	14.86	19.46	4.24	4.93
SD	-0.18	-0.36	0.05	0.08
SOP	0.29	0.73	-0.96	-1.09
SOD	-1.21	-1.50	0.61	0.89
Total	13.75	18.33	3.94	4.81

(1) H^a está en posición trans de F y ambos están sobre el plano C-C-C.

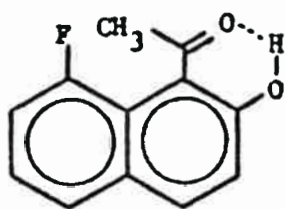
(2) Los valores totales y a través del espacio de las contribuciones de segundo orden están evaluados con la aproximación CHF.

FIGURA 10

Compuestos que se utilizan para analizar experimental y teóricamente acoplamiento Carbono-Fluor y Fluor-Hidrógeno. Con referencia a la Tabla 10.



(I)



(II)

TABLA 10

Acoplamientos J_{F-H} y J_{F-C} en los compuestos mostrados en la Fig. 10. Se dan los valores experimentales y el cálculo correspondiente a la contribución de Fermi (en la aproximación INDO). También se muestran los valores del término diamagnético (${}^5J_{F-H}^{diam}$) para el compuesto I, como función del ángulo de giro (α) del grupo $-COH$, $\alpha=0^\circ$ corresponde a la conformación de la Fig. 10. Todos los valores se expresan en Hz.

COMPUESTO	J	EXPERIMENTAL	TEORICO		
			Fermi	Diamagnético	α ($^\circ$)
I	${}^5J_{F-H}$	+4.5	+4.9	+2.488	0
				+1.845	30
				+0.894	60
				+0.088	90
	${}^4J_{F-C}$	+9.5	+12.8		
II	${}^6J_{F-H}$	-3.3	+9.6		
	${}^5J_{F-C}$	+26.2	+15.9		

FIGURA 11

Orbital molecular localizado que representa el enlace C-H. Los números y símbolos se corresponden con el valor de su amplitud en el plano que contiene a todos los núcleos del compuesto I de la Fig. 10. Se muestra la "esfera asociada al acoplamiento J_{F-H} ", la que permite "inferir cualitativamente" la contribución de dicho enlace al término diamagnético.

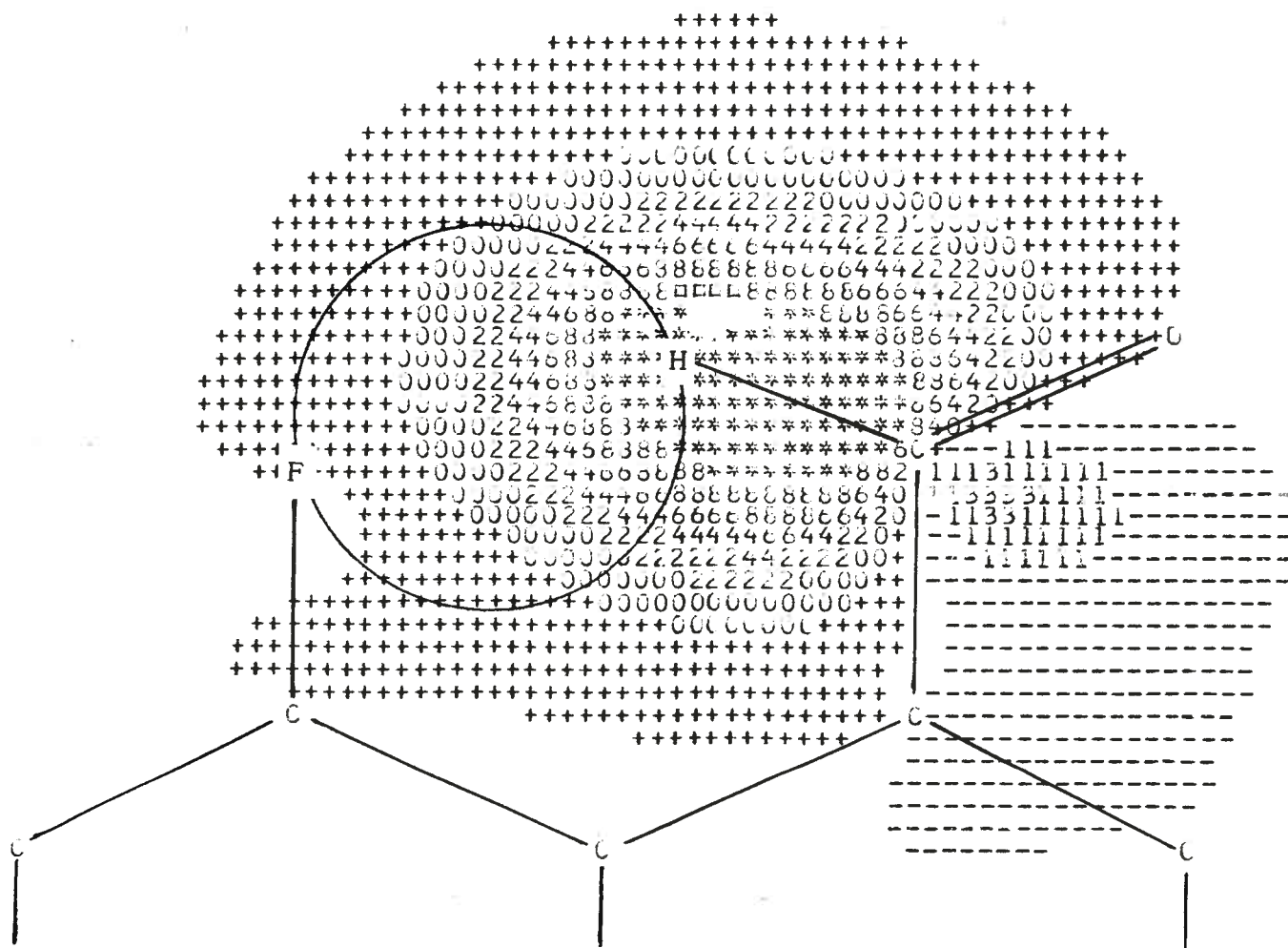


FIGURA 12

Orbital molecular localizado que representa un par no ligante del F. Los números y símbolos se corresponden con el valor de su amplitud en el plano que contiene a todos los núcleos del compuesto I de la Fig. 10. Se muestra la "esfera asociada al acoplamiento ${}^6J_{F-H}$ ", la que permite "inferir cualitativamente" la contribución de dicho par no ligante al término diamagnético.

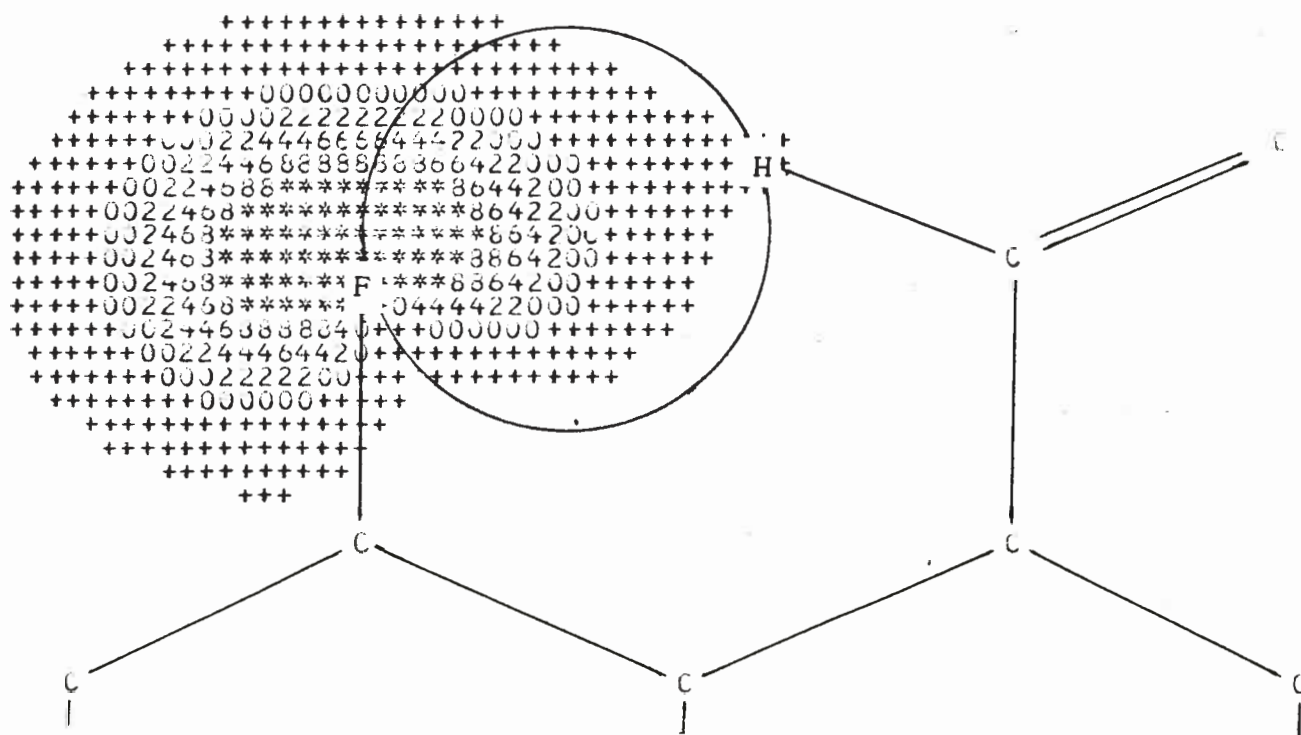
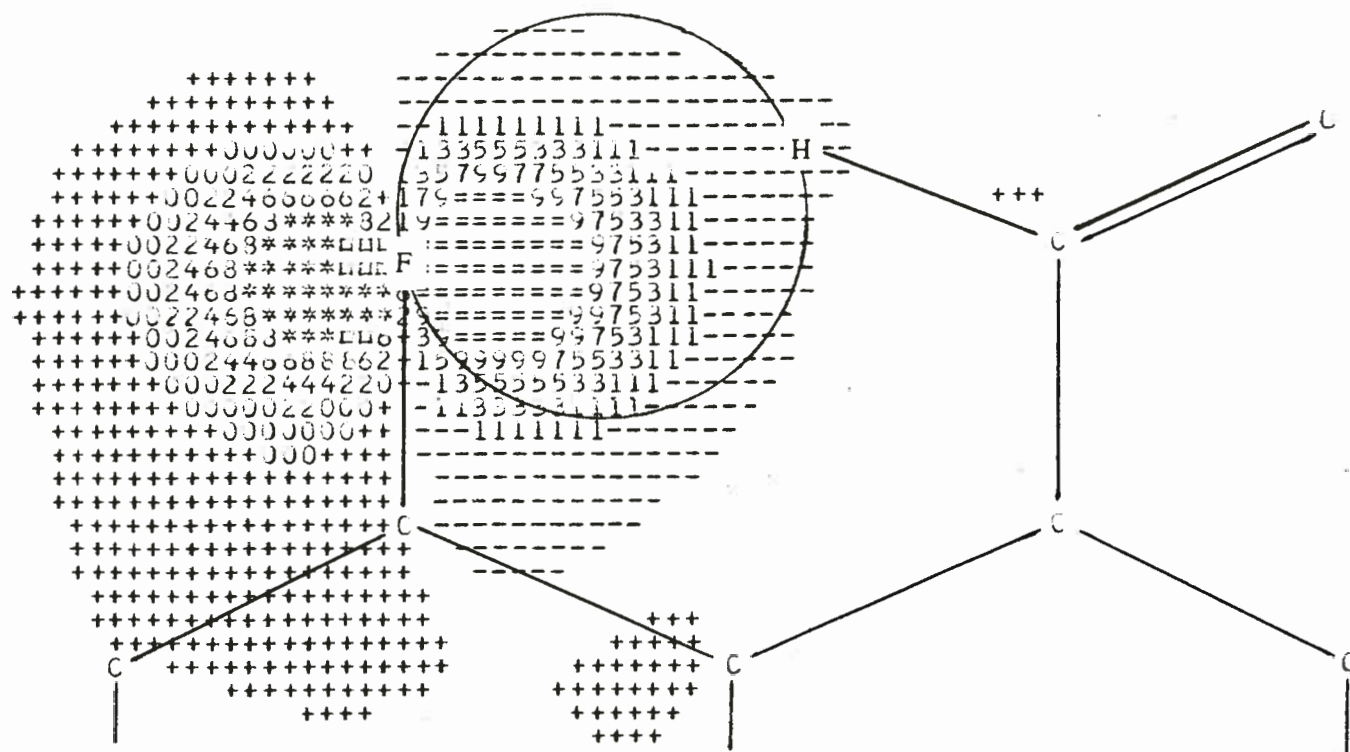


FIGURA 13

Orbital molecular localizado que representa un par no ligante del F. Los números y símbolos se corresponden con el valor de su amplitud en el plano que contiene a todos los núcleos del compuesto I de la Fig. 10. Se muestra la "esfera asociada al acoplamiento ${}^5J_{F-H}$ ", la que permite "inferir cualitativamente" la contribución de dicho par no ligante al término diamagnético.



química de la contribución SOD, pues dichas curvas de nivel son una imagen de los OML. Las contribuciones SOP y SD resultan del orden de 10^{-7} Hz y son mucho menores que la de Fermi. De la contrastación del término de Fermi con los valores experimentales no se observa una concordancia satisfactoria. Para el compuesto I, $J_{FH}^F = + 4.9$ Hz y $J_{FC}^F = + 12.8$ Hz deben compararse con $+ 4.5$ Hz y $+ 9.5$ Hz respectivamente; para el compuesto II, $J_{FH}^F = + 9.6$ Hz y $J_{FC}^F = + 15.9$ Hz contra $- 3.3$ Hz y $+ 26.2$ Hz respectivamente. Esta tendencia se puede originar en los valores introducidos como parámetros para los orbitales 2s en los sitios de los núcleos acoplados /48/, no correspondiendo a la descripción electrónica correcta. Otra cuestión importante es la falta de exactitud que se alcanza con el Hamiltoniano semi-empírico del INDO /18/, lo cual se refleja inexorablemente en los "estados excitados" (ver ecuaciones (45), (46) y (47)). Estas observaciones sencillas nos llevaron a plantear que puede existir una gran posibilidad de mejorar los valores calculados en forma teórica, si se retiene la base atómica del tipo hidrogenoide, con funciones de onda ab-initio. En la sección III se analizan tanto los intentos más importantes realizados en las últimas décadas, como las perspectivas promisorias que presenta el método que se desarrolla como parte de esta tesis.

III INTERACCION COULOMBIANA

III.a Planteo del tema a desarrollar

La continuación natural de algunos estudios de constantes de acoplamiento de spines nucleares emprendidos en este grupo de investigación /18/ es su realización con un esquema de cálculo ab-initio en el que se utilicen "OA's tipo hidrogenoides", como se mencionó en la sección II.2 .

Esta clase de OA's posee el comportamiento correcto en la zona de los núcleos /49/ y asintóticamente en la región a gran distancia son apropiados para describir al sistema molecular /50/. Pero desafortunadamente, para resolver las ecuaciones SCF dentro de la aproximación LCAO, existen dificultades en la evaluación de las integrales multicéntricas que involucran al operador de Coulomb. Por ejemplo, con referencia a las ecuaciones (14) y (15), se trata de las integrales:

$$V_{\mu\nu}(\vec{R}_a) = -Z_a \int dV \frac{\phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_b) \phi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_c)}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \quad (60)$$

$$(\mu\nu|\alpha\beta) = \int dV_1 dV_2 \frac{\phi_\mu(\vec{r}_1 - \vec{R}_b) \phi_\nu(\vec{r}_1 - \vec{R}_c) \phi_\alpha(\vec{r}_2 - \vec{R}_d) \phi_\beta(\vec{r}_2 - \vec{R}_e)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (61)$$

donde al menos tres de los centros \vec{R}_i pueden ser diferentes.

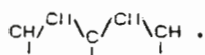
Actualmente se realiza una investigación intensa /51/ para lograr programas de cómputo que sean aplicables a sistemas de interés químico. A grandes rasgos, las líneas de investigación seguidas hasta el presente para resolver este problema clásico de la Química Cuántica /52/, se pueden enmarcar en la siguiente división:

- 1) métodos basados en la expansión de Coulson-Löwdin /53/,
- 2) métodos basados en la Transformada de Fourier /54/ y
- 3) métodos basados en desarrollos multipolares /55/.

En todos ellos, hay que manipular numericamente ciertas series que representan los elementos de matrices dados en las ecuaciones anteriores, es decir, se deben resolver problemas de aceleración de convergencia de las mismas y evaluar numericamente las integrales uni y bidimensionales que componen sus términos. Esto hace que la elaboración de un programa en general (con orbitales del tipo de decaimiento

exponencial (ETO's) 1s, 2s, 2p, etc.) no sea directa ni trivial.

Harris y Michells /11/ han hecho notar una propiedad deseable desde el punto de vista computacional para las series que representan integrales bielectrónicas: si se lograra que en cada uno de sus términos "estén desacoplados los índices atómicos de a pares en forma simétrica", es decir $\mu\nu$ de $\alpha\beta$, entonces el proceso con N OA's se tornaría del orden de N^2n , donde n es el número de términos en las series. Debe tenerse en cuenta que si se trata apropiadamente la rapidéz de convergencia de dicha serie /56/, n puede reducirse considerablemente. También existe la posibilidad de que n no varíe tanto de un sistema a otro, pues cada término de las series depende del tipo de OA's utilizados y de cómo estén ubicados en el espacio, puesto que evaluar una integral bielectrónica tricéntrica (por ejemplo) en el fragmento molecular $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ no difiere tanto de otra en el fragmento molecular



En el presente trabajo se expone un método nuevo para evaluar los elementos de matrices necesarios en un cálculo SCF-LCAO, el que además de poseer la propiedad del "desacople de índices" mencionada en el párrafo anterior, puede implementarse con cualquier tipo de OA's que posea decaimiento suficientemente rápido (ETO's, GTO's, etc.).

Como primer paso de este método, se particiona el espacio en las integraciones, realizándolas dentro y fuera de una esfera de radio R. Si los OA's están centrados dentro de la esfera, siempre se puede elegir R tal que la contribución de la parte exterior sea despreciable. En la subsección III.b-4 se muestra que este "error por truncamiento del espacio" decae exponencialmente con el radio R, como una consecuencia del decaimiento exponencial de los OA's. La integración dentro de la esfera mencionada, cuya contribución se denotará por $(\mu\nu|\alpha\beta)_R$, se realiza utilizando un conjunto completo de funciones $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$. Dichas funciones satisfacen la ecuación de Helmholtz (ver ecuación (67)) /57/ y condiciones de contorno sobre la esfera, elegidas de tal forma que posean la siguiente propiedad fundamental:

$$\int_{r' < R} dV' \frac{U_{lmn}(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} = \lambda_{ln} U_{lmn}(\vec{r}) \quad (62)$$

donde λ_{ln} es un autovalor que se da en la sección siguiente.

Con las funciones $U_{lmn}(\vec{r})$ existen dos posibilidades para la evaluación de $(\mu\nu|\alpha\beta)_R$; una es usarlas para desarrollar el potencial de Coulomb, pues la ecuación anterior

implica que:

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} = \sum_{lmn} \lambda_{ln} U_{lmn}(\vec{r}_1) U_{lmn}^*(\vec{r}_2) \quad (63)$$

donde se supone que $\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$ y $r_1, r_2 \leq R$. La otra posibilidad es desarrollar el producto $\phi_\mu \phi_\nu$:

$$\phi_\mu \phi_\nu = \sum_{lmn} C_{lmn}^{\mu\nu} U_{lmn}(\vec{r}) \quad (64)$$

donde

$$C_{lmn}^{\mu\nu} = \int_{r < R} dV \phi_\mu \phi_\nu U_{lmn}^*(\vec{r}) \quad (65)$$

Cuando se las reemplaza en $(\mu\nu|\alpha\beta)_R$, cualquiera de las ecuaciones (63) y (64), conducen a la expresión:

$$(\mu\nu|\alpha\beta)_R = \sum_{lmn} \lambda_{ln} C_{lmn}^{\mu\nu} C_{lmn}^{\alpha\beta*} \quad (66)$$

La ecuación (66) provee los aproximantes a la integral bielectrónica $(\mu\nu|\alpha\beta)$. El punto de partida en este método es la evaluación de los productos interiores $C_{lmn}^{\mu\nu}$, tratando de realizar analíticamente la integración tridimensional involucrada. En principio, debe implementarse para orbitales 1s, 2s, 2s, etc. . Después de que se ha logrado una forma adecuada de evaluación de dichos coeficientes, se calculan las sumas parciales de la serie (66). Se deben analizar las fuentes de errores, como ser el error por truncamiento de las mismas y por truncamiento del espacio. A continuación se muestra cómo se puede llevar a cabo este método.

III-b.1 Construcción del conjunto completo de funciones $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$

En esta sección se define en un dominio esférico de radio R , un conjunto de funciones $U_{lmn}(\vec{r})$ que poseen propiedades especiales con respecto al operador de Coulomb, restringido a dicha esfera.

Sean las funciones $U_{lmn}(\vec{r})$ soluciones de la ecuación de Helmholtz:

$$\nabla^2 U_{lmn}(\vec{r}) = -k_{ln}^2 U_{lmn}(\vec{r}). \quad (67)$$

Si se supone que las funciones $U_{lmn}(\vec{r})$ representan "fuentes" en la ecuación de Poisson en la mencionada esfera, entonces /58/:

$$\nabla^2 \left\{ \int_{r' < R} dV' \frac{U_{lmn}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} = -4\pi U_{lmn}(\vec{r}) \text{ para } r < R \text{ y } 0 \text{ para } r > R. \quad (68)$$

De las ecuaciones (67) y (68), asumiendo que $k_{ln} \neq 0$, se deduce que la función:

$$D_{lmn}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_{r' < R} dV' \frac{U_{lmn}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{U_{lmn}(\vec{r})}{k_{ln}^2}, \quad (69)$$

es continuamente diferenciable hasta segundo orden /59 pág. 596, 60 pág. A-105/, y satisface la ecuación de Laplace /59 pág. 596/ en la región $r < R$:

$$\nabla^2 D_{lmn}(\vec{r}) = 0 \quad (r < R). \quad (70)$$

Para aquellos valores de k_{ln} que satisfacen la condición:

$$D_{lmn}(\vec{r}) |_{r=R} = 0 \quad (71)$$

se desprende de la ecuación de Laplace, ec. (70), y la condición de frontera, ec. (71), que /60 pág. A-105/:

$$D_{lmn}(\vec{r}) = 0 \quad \text{para } r < R, \quad (72)$$

lo que significa que las funciones $U_{lmn}(\vec{r})$ satisfacen la siguiente propiedad:

$$U_{lmn}(\vec{r}) = \frac{k_{ln}^2}{4\pi} \int_{r' < R} dV' \frac{U_{lmn}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{para } r < R. \quad (73)$$

Esta propiedad integral, ec. (73), muestra que las integrales que involucran al operador de Coulomb pueden evaluarse directamente en términos de las funciones $U_{lmn}(\vec{r})$ dentro de la esfera de radio R .

El próximo paso es probar que las funciones $U_{lmn}(\vec{r})$ forman una base del espacio de Hilbert dentro de la esfera y determinar su forma funcional.

La separación de variables en coordenadas esféricas en la ecuación de Helmholtz da:

$$U_{lmn}(\vec{r}) = B_{ln} R_{ln}(r) Y_{lm}(\Omega), \quad (74)$$

B_{ln} es una constante de normalización, $Y_{lm}(\Omega)$ es un armónico esférico (en este trabajo se utiliza la convención de fase de Condon y Shortley /61/) y las funciones $R_{ln}(r)$ son las funciones esféricas de Bessel /62 pág. 437/:

$$R_{ln}(r) = r^{-1/2} J_{l+1/2}(k_{ln}r) = (2k_{ln}/\pi)^{1/2} j_l(k_{ln}r). \quad (75)$$

Se ha descartado la función de Neumann /59/ por su comportamiento singular en $r=0$.

De la imposición de las condiciones de frontera en $r=R$, se obtiene un conjunto discreto de funciones $\{R_{ln}(r), n = 1, 2, \dots\}$ para cada valor de l , cuyas propiedades deben ser investigadas. En el presente caso, la condición de frontera en $r=R$ es la ecuación (71), esto es:

$$U_{lmn}(\vec{r})|_{r=R} = \frac{k_{ln}^2}{4\pi} \int_{r' < R} dV' \frac{U_{lmn}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |_{r=R}. \quad (76)$$

Usando el desarrollo del operador $|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$ en términos de los armónicos esféricos dentro de la región $r' < r = R$, dado por

$$|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} |_{r=R} = \frac{4\pi}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{r'}{R}\right)^l \frac{1}{l+1/2} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta', \phi'), \quad (77)$$

la ecuación (74) y utilizando la ortogonalidad de las funciones angulares, la condición

de frontera en $r=R$ que se obtiene para $R_{1n}(r)$ de la ecuación (76), es:

$$R_{1n}(R) = \frac{k_{1n}^2}{(2l+1)R^{l+1}} \int_0^R dr r^{l+2} R_{1n}(r). \quad (78)$$

Considerando la ec. (75), los cambios de variables $x=k_{1n}r$, $u=k_{1n}R$ e introduciendo $\nu=l+1/2$, la ecuación (78) se transforma en:

$$J_\nu(u) = \frac{1}{2^\nu u^\nu} \int_0^u dx x^{1+\nu} J_\nu(x). \quad (79)$$

Las siguientes propiedades de las funciones de Bessel /62 pág. 361/ se pueden utilizar para simplificar la ec. (79):

$$x^{\nu+1} J_\nu(x) = \frac{d}{dx} \{ x^{\nu+1} J_{\nu+1}(x) \} \quad (80)$$

$$x J'_\nu(x) + \nu J_\nu(x) = x J_{\nu-1}(x) \quad (81)$$

obteniéndose la forma explícita de la condición de frontera en $r=R$:

$$k_{1n}R J_{l+1/2}(k_{1n}R) = 0. \quad (82)$$

Las soluciones de esta ecuación proveen el conjunto discreto $\{k_{1n}\}$, a partir del cual se contruye el conjunto ortogonal /57 pág. 264/ $\{j_l(k_{1n}r), n=1,2,\dots\}$ para cada l . El valor $k_{1n}=0$ (que es solución de la ec. (82)) se excluye debido a que su correspondiente "autofunción" $r^{l+1/2}$ no es ortogonal a $J_{l+1/2}(k_{1n}r)$ para cualquier $k_{1n} \neq 0$ (ver ecs. (79) y (82)) /60 pág. 762/. Utilizando la ec. (81), la ec. (82) puede reescribirse:

$$(k_{1n}R) J'_\nu(k_{1n}R) + \nu J_\nu(k_{1n}R) = 0. \quad (83)$$

Esta condición de frontera tiene la forma requerida en la ref. /63/ pág. 580 para definir un desarrollo de Dini. Las propiedades de convergencia de los desarrollos de Dini para cualquier función continua $f(r)$ en $[0,R]$ son conocidas (/63/ pág. 602. El desarrollo converge uniformemente en el intervalo $[\delta, R-\delta]$, con δ arbitrariamente

pequeño.

Siguiendo el procedimiento dado por Smirnov /64, p127/, es posible demostrar que el conjunto $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$ es completo. Como una consecuencia de la finitud /59 pág. 271/ de la siguiente función:

$$F(\vec{r}) = \int_{r' < R} dV' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^{-2}} \quad r < R \quad (84)$$

se desprende /64 pág. 130/ que el operador lineal integral autoadjunto I definido por

$$I(\phi) = \frac{1}{4\pi} \int_{r' < R} dV' \frac{\phi(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad r < R \quad (85)$$

es "continuamente completo" /64 pág. 121/. Dicho operador también es acotado /64 pág. 115/, como puede mostrarse a partir de

$$\begin{aligned} \|I(\phi)\|^2 &= \frac{1}{(4\pi)^2} \int_{r < R} dV \left\{ \int_{r' < R} dV' \frac{\phi(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\}^2 \\ &\leq \frac{1}{(4\pi)^2} \int_{r < R} dV \left\{ \int_{r' < R} dV' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \int_{r'' < R} dV'' [\phi(\vec{r}'')]^2 \right\} \\ &= \frac{1}{(4\pi)^2} \left\{ \int_{r < R} dV \int_{r' < R} dV' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right\} \|\phi\|^2 = N \|\phi\|^2 \quad (86) \end{aligned}$$

donde se ha utilizado la desigualdad de Cauchy-Schwarz, N es una constante independiente de ϕ .

Estas dos propiedades del operador "I" (continuamente completo y acotado) son suficientes para asegurar que las correspondientes autofunciones $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$ de la ecuación (73) forman una base ortogonal completa del espacio $L^2(r < R)$ /64 págs. 127 y 135/, lo que significa que:

$$\int_{r < R} dV U_{lmn}(\vec{r}) U_{l'm'n'}^*(\vec{r}) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (87)$$

y que cualquier función $\phi(\vec{r}) \in L^2(r < R)$ se puede desarrollar como,

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{lmn} C_{lmn} U_{lmn}(\vec{r}) \quad (88)$$

con coeficientes

$$C_{lmn} = \int_{r < R} dV \phi(\vec{r}) U_{lmn}^*(\vec{r}), \quad (89)$$

donde la convergencia es en la media.

Por construcción, cada $U_{lmn}(\vec{r})$ satisface la ecuación (73). Su importancia radica en lo siguiente. Si $U_{lmn}(\vec{r})$ y $U_{l'm'n'}^*(\vec{r}')$ son consideradas distribuciones de cargas, la interacción coulombiana se puede evaluar como:

$$\int_{r < R} dV \int_{r' < R} dV' \frac{U_{lmn}(\vec{r}) U_{l'm'n'}^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{4\pi}{k_{in}^2} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{nn'}. \quad (90)$$

Por lo tanto, la interacción coulombiana (dentro de la esfera) entre dos distribuciones de carga arbitrarias $\rho_1(\vec{r})$ y $\rho_2(\vec{r})$ se puede expresar directamente en términos de sus "coeficientes de Fourier".

III-b.2 Separación simétrica de variables para el potencial de Coulomb

La base de funciones formada por el conjunto completo $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$, se puede utilizar para desarrollar cualquier función que pertenezca al espacio de Hilbert $L^2(r < R)$. En particular, $f(\vec{r}_1) = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} \equiv r_{12}^{-1}$ para cada \vec{r}_2 que satisface $\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$ y $0 \leq r_1, r_2 \leq R$, se expresa de la siguiente manera:

$$r_{12}^{-1} = \sum_{lmn} C_{lmn} U_{lmn}(\vec{r}_1) \quad (91)$$

con

$$C_{lmn} = \int_{r_1 \leq R} dV_1 \frac{U_{lmn}^*(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \left(\frac{4\pi}{k_{ln}^2} \right) U_{lmn}^*(\vec{r}_2) \quad (92)$$

donde la última expresión resulta de la ecuación (73).

Las ecuaciones (90) y (91) proveen la separación simétrica (término a término) de r_{12}^{-1} en las variables \vec{r}_1 y \vec{r}_2 ,

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} = 4\pi \sum_{lmn} \frac{U_{lmn}^*(\vec{r}_2) U_{lmn}(\vec{r}_1)}{k_{ln}^2} \quad (93)$$

El hecho importante a mencionar es que el desarrollo de r_{12}^{-1} en términos de los armónicos esféricos:

$$r_{12}^{-1} = \frac{4\pi}{r_>} \sum_{lm} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^l (2l+1)^{-1} Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) \quad (94)$$

nos permite relacionar el cociente $(r_< / r_>^l)$ con la suma sobre n en la ecuación (92), como una consecuencia directa de la independencia lineal de los armónicos esféricos. De lo que resulta lo siguiente:

$$\left(\frac{1}{2l+1} \right) \frac{r_<}{r_>^{l+1}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_{ln}(r_<) R_{ln}(r_>)}{k_{ln}^2} \quad (95)$$

donde $R_{ln}(r) = B_{ln} J_{l+1/2}(k_{ln} r) / r^{1/2}$.

De las ecuaciones (94) y (95) se observa claramente por qué se ha logrado la separación simétrica de variables \vec{r}_1 y \vec{r}_2 .

III-b.3 Breve bosquejo para generalizar los resultados a un potencial arbitrario

Dada una función $f(r)$, con $0 \leq r \leq R$, su desarrollo en términos del conjunto completo definido en la Sección III-b.1, es:

$$f(r) = \sum_{n=1}^{\infty} Z_n \frac{\text{sen}(k_{on} r)}{r} \quad (96)$$

donde

$$Z_n \equiv B_{on} \left(\frac{2}{\pi k_{on}} \right)^{1/2} C_{oon} = B_{on} \left(\frac{2}{\pi k_{on}} \right)^{1/2} \int_{r \leq R} dV U_{oon}^*(\vec{r}) f(r) \quad (97)$$

Es importante recordar que si $f(r)$ es continua en el intervalo $[0, R]$, entonces la serie de la ecuación (96) converge uniformemente en el intervalo $[\delta, R-\delta]$, con δ arbitrariamente pequeño, ver subsección III-b.1.

El próximo paso es introducir $r = r_{12}$ en la ecuación (96), bajo la hipótesis de que $r_{12} \leq R$. Si se utiliza la siguiente relación /57, pág. 221/,

$$\frac{\text{sen}(k_{on} r_{12})}{r_{12}} = 2\pi^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l F_{lmn}^*(\vec{r}_1) F_{lmn}(\vec{r}_2) \quad (98)$$

donde $F_{lmn}(\vec{r}_i) = Y_{lm}(\theta_i, \phi_i) J_{l+1/2}(k_{on} r_i) / r_i^{1/2}$,

la ecuación (96) se transforma en:

$$f(r_{12}) = 2\pi^2 \sum_{lmn} Z_n F_{lmn}^*(\vec{r}_1) F_{lmn}(\vec{r}_2) \quad (99)$$

El procedimiento delineado arriba genera un desarrollo "separado en variables" para

el potencial $f(r_{12})$ en una región "complicada" definida por la condición $r_{12} \leq R$. En particular, dicho desarrollo es apropiado para usarse en la evaluación de integrales que involucren la función potencial si el dominio de integración se restringe de acuerdo a que $r_1, r_2 \leq R/2$. El parámetro R se elige en forma análoga a la discutida en la subsección siguiente, esto es, asegurando que el error por "truncamiento del espacio" (la contribución de la región definida por $r_1, r_2 > R/2$, en este caso) sea despreciable, como una consecuencia de la propiedad de decaimiento exponencial de los orbitales atómicos a utilizar en las aplicaciones.

De las ecuaciones (97) y (99) resulta claro que los coeficientes C_{00n} proveen la información suficiente para separar las variables \vec{r}_1 y \vec{r}_2 . En la subsección III-c.2 se ilustra explícitamente este punto para el potencial de Yukawa $\exp(-\alpha r_{12})/r_{12}$ y para las funciones $\exp(-\alpha r_{12})$ y $\exp(-\alpha r_{12}^2)$.

III-b.4 Error por truncamiento del espacio

Como ya se adelantara en la subsección III-a, toda integral bielectrónica admite la siguiente descomposición:

$$\begin{aligned}
 (\mu\nu|\alpha\beta) &= \int dV_1 dV_2 \frac{\phi_\mu(\vec{r}_1 - \vec{R}_b) \phi_\nu(\vec{r}_1 - \vec{R}_c) \phi_\alpha(\vec{r}_2 - \vec{R}_d) \phi_\beta(\vec{r}_2 - \vec{R}_a)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\
 &= \int_{r_1, r_2 \leq R} dV_1 dV_2 \frac{D_{\mu\nu\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}_i\})}{r_{12}} + \\
 &+ \int_{r_1 > R, r_2 < R} dV_1 dV_2 \frac{D_{\mu\nu\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}_i\})}{r_{12}} + \int_{r_1 < R, r_2 > R} dV_1 dV_2 \frac{D_{\mu\nu\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}_i\})}{r_{12}} + \\
 &+ \int_{r_1, r_2 > R} dV_1 dV_2 \frac{D_{\mu\nu\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}_i\})}{r_{12}} = \\
 &= (\mu\nu|\alpha\beta)_R + \\
 &+ E1_{\mu\nu\alpha\beta}(R; \{\vec{R}_i\}) + E2_{\mu\nu\alpha\beta}(R; \{\vec{R}_i\}) + \\
 &+ E12_{\mu\nu\alpha\beta}(R; \{\vec{R}_i\}) \quad (100)
 \end{aligned}$$

donde $D_{\mu\nu\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}_i\})$ denota el producto de los cuatro orbitales atómicos del numerador, centrados en los puntos $\{\vec{R}_i\}$ con $i=a, b, c$ y d . Si dichos puntos son interiores a una esfera de radio R entonces los términos $E1$, $E2$ y $E12$ se pueden hacer tan pequeños como se quiera con una apropiada elección de R . A continuación se trata explícitamente el caso correspondiente a $E2$, el análisis y las conclusiones para $E1$ y $E12$ son completamente similares.

Cada producto de orbitales atómicos del tipo exponencial se puede expresar de la siguiente manera:

$$\phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_a) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_b) = P(\vec{r} - \vec{R}_a) Q(\vec{r} - \vec{R}_b) \exp\{-\sigma |\vec{r} - \vec{R}_a| - \lambda |\vec{r} - \vec{R}_b|\} \quad (101)$$

donde $P(\vec{X})$ y $Q(\vec{X})$ son ciertas funciones centradas en \vec{R}_a y \vec{R}_b , respectivamente. La utilidad de esta descomposición radica en que conjuntamente con la desigualdad triangular se pueden obtener cotas apropiadas para $|\phi_{\mu}\phi_{\nu}|$. En particular, si P ó Q corresponden a orbitales 2s o 2p se cumple que:

$$|x_i - R_{a_i}|, |\vec{r} - \vec{R}_a| \leq R_a + r \leq 2r, \quad (102)$$

$$r - R_a \leq |\vec{r} - \vec{R}_a|, \quad (103)$$

donde se ha supuesto que $r \geq R$ y $R_a \leq R$; con relaciones análogas para el centro al que pertenece ϕ_{ν} . De las relaciones (102) y (103) se desprende la siguiente desigualdad, válida para OA's 1s, 2s, 2p, ... etc. :

$$|\phi_{\mu} \phi_{\nu}| \leq \left\{ \sum_{k=1}^M A_{\mu\nu,k} r^k \right\} \exp\{-\sigma (r - R_a) - \lambda (r - R_b)\} \quad (104)$$

con $A_{\mu\nu,k}$ constantes positivas que junto con el índice k se adaptan a los distintos casos. De la ecuación (104), surge que:

$$|E_{2\mu\nu\alpha\beta}| \leq \int_{r_1 < R} dV_1 \int_{r_2 > R} dV_2 \rho_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) \frac{\left\{ \sum_k A_{\mu\nu,k} r_2^k \right\} \exp\{-\sigma (r_2 - R_a) - \lambda (r_2 - R_b)\}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (105)$$

donde $\rho_{\mu\nu}(\vec{r}) = \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_a) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_b)$. Utilizando el desarrollo de $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}$ (ver ecuación (94)) en términos de los armónicos esféricos, la integración sobre las variables angulares de \vec{r}_2 conduce a la siguiente expresión:

$$|E_{2\mu\nu\alpha\beta}| \leq (4\pi)^{1/2} \int_{r' < R} dV' |\rho_{\mu\nu}(\vec{r}')| \times \\ \times \sum_k A_{\mu\nu,k} \int_{r > R}^{\infty} dr r^{k+1} \exp\{-\sigma (r - R_a) - \lambda (r - R_b)\} \quad (106)$$

que resulta finalmente,

$$\begin{aligned}
 |E_{2\mu\nu\alpha\beta}| &\leq (4\pi)^{1/2} \left\{ \int_{r < R} dV |\rho_{\mu\nu}(\vec{r})| \right\} \times \\
 &\times \sum_k \sum_{m=0}^{k+1} \left\{ \frac{A_{\mu\nu,k} (-1)^m (k+1)! R^m}{(\sigma+\lambda)^{k-m+2} m!} \right\} \exp\{-\sigma(R-R_a) - \lambda(R-R_b)\} \leq \\
 &\leq (4\pi)^{1/2} \tilde{S}_{\mu\nu} F(R) \exp\{-\sigma(R-R_a) - \lambda(R-R_b)\} \quad (107)
 \end{aligned}$$

donde $F(R)$ es un polinomio conocido evaluado en R y $\tilde{S}_{\mu\nu}$ es el overlap entre $|\phi_\mu\rangle$ y $|\phi_\nu\rangle$ restringido a la esfera.

Este procedimiento delineado aquí se puede realizar para cualquier elemento de matriz pues fundamentalmente es una consecuencia del decaimiento rápido de los orbitales atómicos empleados.

III-b.5 Evaluación de los elementos de matriz necesarios para un cálculo LCAO-SCF

Para evaluar los elementos de matriz necesarios en un cálculo LCAO-SCF considérese una base atómica $\{\phi_i\}$ cuyos elementos están centrados en posiciones arbitrarias. Las funciones ϕ_i pueden ser reales o complejas del tipo exponencial o gaussiana, aunque se recalca que el decaimiento rápido en este trabajo es una condición necesaria. La evaluación de cada elemento de matriz requiere una integración en todo el espacio, en las que se involucra a las "distribuciones de carga" $\rho_{\mu\nu} = \phi_\mu \phi_\nu$, que son monocéntricas ó bicéntricas. Las funciones $\rho_{\mu\nu}$ se pueden desarrollar en términos del conjunto $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$ definido en la subsección III-b.1 en un dominio esférico de radio (R) convenientemente elegido como para asegurar que $\rho_{\mu\nu}$ no sea significativa fuera de dicha esfera. Esto siempre es posible para las funciones de decaimiento rápido supuestas. En consecuencia, los errores inherentemente generados por las partes exteriores a las esferas se hacen arbitrariamente pequeños por esta elección de R (ver subsección anterior). Los desarrollos mencionados son,

$$\rho_{\mu\nu}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{\infty} C_{lmn}^{\mu\nu} U_{lmn}(\vec{r}) \quad (108)$$

donde:

$$C_{lmn}^{\mu\nu} = \int_{r<R} dV \rho_{\mu\nu}(\vec{r}) U_{lmn}^*(\vec{r}). \quad (109)$$

Debido a que $U_{lmn}^* = (-1)^m U_{l(-m)n}$ /65-a, pág. 185/, es válida la siguiente relación:

$$C_{lmn}^{\mu\nu} = (-1)^m C_{l(-m)n}^{\mu\nu*}. \quad (110)$$

Una vez que se determinaron los coeficientes $C_{lmn}^{\mu\nu}$ para todas las funciones $\rho_{\mu\nu}$, la evaluación de un elemento de matriz (a menos del error por truncamiento del espacio) es directa. A continuación se dan las expresiones resultantes para integrales bielectrónicas, de overlap y las demás integrales monoeléctricas.

Las integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ se aproximan por $(\mu\nu|\sigma\lambda)_R$ (ver sección anterior), que conjuntamente con las ecuaciones (108) y (90) dan:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda)_R = (\mu\nu|\sigma\lambda) - ETE_{\mu\nu\sigma\lambda}(R)$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{r_1, r_2 < R} dV_1 dV_2 \rho_{\mu\nu}(\vec{r}_1) \rho_{\sigma\lambda}(\vec{r}_2) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} \\
&= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_{lmn}^{\mu\nu} C_{lmn}^{\sigma\lambda*}}{k_{ln}^2} \quad (111)
\end{aligned}$$

donde $C_{lmn}^{\mu\nu}$ y $C_{lmn}^{\sigma\lambda}$ están definidos en la ecuación (110), k_{ln} es el autovalor correspondiente dado en la ecuación (82) y $E_{TE} = E_1 + E_2 + E_{12}$ es el "error por truncamiento del espacio" (ver ecuación (100) para las expresiones de E_1 , E_2 y E_{12}).

Similarmente, la integral de overlap $S_{\mu\nu}$ puede aproximarse por $S_{\mu\nu}(R)$:

$$\begin{aligned}
S_{\mu\nu}(R) &= S_{\mu\nu} - \int_{r>R} dV \rho_{\mu\nu}(\vec{r}) \\
&= \sum_{lmn} C_{lmn}^{\mu\nu} \int_{r<R} dV U_{lmn}(\vec{r}) \\
&= \sum_{lmn} C_{lmn}^{\mu\nu} \int d\Omega Y_{lm}(\Omega) \int_0^R dr r^2 B_{ln} R_{ln}(k_{ln}r) \\
&= \sum_{lmn} C_{lmn}^{\mu\nu} (4\pi)^{1/2} \delta_{ol} \delta_{om} (2/\pi k_{on})^{1/2} B_{ln} \int_0^{\infty} dr r \text{sen}(k_{on}r) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} C_{00n}^{\mu\nu} \left(\frac{8\pi}{Rk_{on}^4} \right)^{1/2} \quad (112)
\end{aligned}$$

donde δ_{ol} , δ_{om} provienen de la integración en la parte angular, se introdujo la expresión de la constante de normalización radial B_{ln} y se realizó la integración sobre r .

La parte monoeléctronica necesaria en el cálculo LCAO-SCF (ver ecuación (5)) /65-b/:

$$h_{\mu\nu} = \int dV \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_N \frac{Z_N}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \right\} \phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (113)$$

proporciona en general elementos de matriz que se calculan con menos dificultad que las integrales bielectrónicas. Si se utilizan orbitales atómicos hidrogenoides, la ecuación

(113) se reduce a,

$$h_{\mu\nu} = \int dV \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \left\{ \epsilon_{\mu} + \frac{\xi_{\mu}}{|\vec{r}-\vec{R}_{N\mu}|} - \sum_N \frac{Z_N}{|\vec{r}-\vec{R}_N|} \right\} \phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (114)$$

la cual se puede aproximar por $h_{\mu\nu}(R)$, que junto con la ecuación (73) da:

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu}(R) &= h_{\mu\nu} - \int_{r>R} dV \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \{ \dots \} \phi_{\nu}(\vec{r}) \\ &= \epsilon_{\mu} S_{\mu\nu}(R) + 4\pi \xi_{\mu} \sum_{lmn} \frac{C_{lmn}^{\mu\nu} U_{lmn}(\vec{R}_{N\mu})}{k_{ln}^2} - \\ &\quad - 4\pi \sum_N \sum_{lmn} \frac{Z_N C_{lmn}^{\mu\nu} U_{lmn}(\vec{R}_N)}{k_{ln}^2} \end{aligned} \quad (115)$$

donde ϵ_{μ} y ξ_{μ} son la energía y el exponente orbital respectivamente, asociados al OA hidrogenoide ϕ_{μ} "centrado" en $\vec{R}_{N\mu}$.

En principio, las ecuaciones (111), (112) y (113) expresan que todos los elementos de matrices necesarios en un cálculo LCAO-SCF, se calculan a partir de los productos escalares $C_{lmn}^{\mu\nu}$.

III-b.6 Error por truncamiento de las series

Una cota superior del error por truncamiento (denotado por $TS_{\mu\nu\sigma\lambda}(N,L)$) de las series que representan a $(\mu\nu|\sigma\lambda)_R$ (ver ecuación (111)) se puede obtener explotando las propiedades de completitud de la base $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$. Explícitamente se tiene:

$$\begin{aligned}
 |TS_{\mu\nu\sigma\lambda}(N,L)| &= \left| (\mu\nu|\sigma\lambda)_R - 4\pi \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^N \frac{C_{lmn}^{\mu\nu*} C_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} \right| \\
 &= 4\pi \left| \sum_{l=L+1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_{lmn}^{\mu\nu*} C_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{l=1}^L \sum_{m=-l}^l \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{C_{lmn}^{\mu\nu*} C_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} \right|. \tag{116}
 \end{aligned}$$

Debido a que el conjunto $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$ forma una base ortonormal de un espacio de Hilbert, se puede utilizar la desigualdad de Cauchy /65/ para encontrar una cota superior de $|TS\dots|$. Pues si se define:

$$\begin{aligned}
 R_{\mu\nu} &= 4\pi \sum_{l=L+1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{\infty} \left| \frac{C_{lmn}^{\mu\nu}}{k_{ln}} \right|^2 + \\
 &\quad + 4\pi \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l \sum_{n=N+1}^{\infty} \left| \frac{C_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}} \right|^2 \tag{117}
 \end{aligned}$$

resulta que una cota superior es,

$$|TS_{\mu\nu\sigma\lambda}(N,L)| \leq R_{\mu\nu}^{1/2} R_{\sigma\lambda}^{1/2}. \tag{118}$$

A continuación, se considera una cota superior para $R_{\mu\nu}$. Las raíces de las funciones de Bessel satisfacen /62/:

$$\begin{aligned}
 k_{0,N+1} &< k_{ln} & n &> N+1, & l &= 1 \\
 k_{L+1,1} &< k_{ln} & n, & l &> L+1 & \tag{119}
 \end{aligned}$$

Estas propiedades se tienen en cuenta para extraer los factores k_{ln} en las sumas de la ecuación (117) y se logra una cota superior:

$$\begin{aligned}
 R_{\mu\nu} &\leq \frac{4\pi}{(k_{L+1,1})^2} \sum_{l=L+1}^{\infty} \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^{\infty} |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2 + \\
 &\quad + \frac{4\pi}{(k_{0,N+1})^2} \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=N+1}^{\infty} |C_{lmn}^{\sigma\lambda}|^2 \leq \\
 &\leq 4\pi \left\{ \frac{1}{k_{L+1,1}^2} + \frac{1}{k_{0,N+1}^2} \right\} \left\{ \sum_{l=L+1}^{\infty} \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^{\infty} |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2 + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=N+1}^{\infty} |C_{lmn}^{\sigma\lambda}|^2 \right\}. \tag{120}
 \end{aligned}$$

Es importante notar que en este último paso se ha obtenido una expresión muy conveniente porque solamente involucra a los coeficientes de las sumas, los que pueden relacionarse directamente con la distribución de carga $\phi_\mu^* \phi_\nu$, como se muestra a continuación. Si se tiene en cuenta relación:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^{\infty} |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2 = \int_{r<R} dV |\phi_\mu^* \phi_\nu|^2 \leq \int_{r<\infty} dV |\phi_\mu^* \phi_\nu|^2 = T_{\mu\nu} \tag{121}$$

y se particiona la suma, la última desigualdad queda expresada de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
 \sum_{l=L+1}^{\infty} \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^{\infty} |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2 + \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=N+1}^{\infty} |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2 &\leq \\
 &\leq T_{\mu\nu} - t_{\mu\nu} \tag{122}
 \end{aligned}$$

donde $t_{\mu\nu}$ está dado por,

$$t_{\mu\nu} = \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2. \tag{123}$$

Si se insertan en la ecuación (118) las desigualdades (120) y (122), válidas para las dos distribuciones de carga, finalmente se obtiene la siguiente cota superior para $|TS_{\mu\nu\sigma\lambda}|$:

$$|TS_{\mu\nu\sigma\lambda}(N,L)| \leq 4\pi \left\{ \frac{1}{k_{L+1,1}^2} + \frac{1}{k_{0,N+1}^2} \right\} (T_{\mu\nu} - t_{\mu\nu})^{1/2} (T_{\sigma\lambda} - t_{\sigma\lambda})^{1/2}. \quad (124)$$

De las propiedades de las raíces de la funciones de Bessel /62/:

$$\begin{aligned} k_{L+1,1} &\rightarrow L\pi / R \\ L &\rightarrow \infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{0,N+1} &\rightarrow N\pi / R \\ N &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad (125)$$

la ecuación (124) puede estimarse como,

$$|TS_{\mu\nu\sigma\lambda}(N,L)| \leq \frac{4R^2}{\pi} \left\{ \frac{1}{L^2} + \frac{1}{N^2} \right\} (T_{\mu\nu} - t_{\mu\nu})^{1/2} (T_{\sigma\lambda} - t_{\sigma\lambda})^{1/2}.$$

III-c.1 Conexión entre el presente método y el método basado en la transformada de Fourier

El primer resultado importante que se ha logrado es la prueba de la íntima relación que existe entre este "método discreto" y su "contrapartida continua", es decir, el de la transformada de Fourier /66/.

Una manera formal de mostrar esta conexión es tomar el límite para el parámetro R tendiendo a infinito en la expresión de la integral bielectrónica:

$$B = 4\pi \sum_l \sum_m \sum_n (B_{ln}/k_{ln})^2 \left\{ \int_{r < R} dV \rho_1(\vec{r}) \frac{J_{l+1/2}(k_{ln}r)}{r^{1/2}} Y_{lm}^*(\Omega) \right. \\ \left. \times \int_{r' < R} dV' \rho_2(\vec{r}') \frac{J_{l+1/2}(k_{ln}r')}{r'^{1/2}} Y_{lm}(\Omega') \right\} + E(R) \quad (126)$$

donde E(R) denota el error por truncamiento del espacio, que satisface $E(R) \rightarrow 0$ cuando $R \rightarrow \infty$ y $B_{ln} = 2^{1/2} / (R J_{l+1/2}(k_{ln}R))$. Siguiendo el procedimiento delineado en la ref. /57/ pág. 264, la suma sobre n en la ecuación (126) se puede transformar en la siguiente integral sobre el parámetro continuo k:

$$B = 4\pi \sum_{lm} \left\{ \int_0^\infty dk k^{-1} \int dV \rho_1(\vec{r}) \frac{J_{l+1/2}(kr)}{r^{1/2}} Y_{lm}^*(\Omega) \right. \\ \left. \times \int dV' \rho_2(\vec{r}') \frac{J_{l+1/2}(kr')}{r'^{1/2}} Y_{lm}(\Omega') \right\}. \quad (127)$$

Si en la expresión para la integral bielectrónica en la aproximación de Fourier, dada por /66/:

$$B = (1/2\pi^2) \int_0^\infty d^3k k^{-2} \int dV \rho_1(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \int dV' \rho_2(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \quad (128)$$

cada factor exponencial se reemplaza por su desarrollo en términos de las funciones de Bessel esféricas y se lleva a cabo explícitamente la integración sobre las variables angulares en el espacio de \vec{k} , entonces se obtiene la ecuación (127).

Un procedimiento alternativo para mostrar la conexión entre los dos métodos es considerar que las integrales espaciales en la ecuación (128) se restrinjan al dominio definido por $r < R$. De esta manera se satisface la siguiente igualdad:

$$\begin{aligned}
 B &\cong (1/2\pi^2) \int_0^\infty d^3k k^{-2} \int_{r < R} dV \rho_1(\vec{r}) e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \int_{r' < R} dV' \rho_2(\vec{r}') e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}'} \\
 &= 4\pi \sum_{lm} \sum_{n=1}^\infty k_{in}^{-2} \int_{r < R} dV \rho_1(\vec{r}) U_{lmn}^*(\vec{r}) \int_{r' < R} dV' \rho_2(\vec{r}') U_{lmn}(\vec{r}'). \quad (129)
 \end{aligned}$$

Esta relación se demuestra considerando el desarrollo de $\exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r})$ en términos de la base de funciones $\{ U_{lmn}(\vec{r}) \}$, válido en el dominio $r < R$:

$$\exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}) = \sum_{lmn} \Lambda_{lmn}(\vec{k}) U_{lmn}(\vec{r}) \quad (130)$$

donde

$$\Lambda_{lmn}(\vec{k}) = \int_{r < R} dV \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}) U_{lmn}^*(\vec{r}). \quad (131)$$

Pues si se introducen las ecuaciones (130) y (131) en el miembro derecho de la ecuación (129), se puede llevar a cabo la integración sobre \vec{k} explícitamente como se muestra en el Apéndice 4 y se obtiene el miembro derecho de la ecuación (129). Desde este punto de vista, el método presentado aquí parece tener el mismo fundamento que el basado en la transformada de Fourier con un parámetro k discreto. La "discretización de k " es una consecuencia directa del decaimiento rápido de $\rho_i(\vec{r})$ que toma valores despreciables para $r > R$.

III-c.2 "Separación simétrica para los potenciales $\exp(-\alpha r_{12})/r_{12}$, $\exp(-\alpha r_{12})$ y $\exp(-\alpha r_{12}^2)$ ".

En esta sección se retoma el problema de separar las variables \vec{r}_1 y \vec{r}_2 en las "funciones potencial" $f(r_{12})$, por medio de desarrollos en serie del tipo de los mostrados en la ecuación (99). Se consideran los casos dados por $\exp(-\alpha r_{12})/r_{12}$, $\exp(-\alpha r_{12})$ y $\exp(-\alpha r_{12}^2)$. Como ya se indicó en la sección III-b.3, esto puede lograrse una vez calculados los coeficientes C_{00n} puesto que la mencionada serie depende explícitamente de ellos a través de lo que se denotó por Z_n (ver ecuación (97)).

El coeficiente C_{00n} correspondiente al potencial de Yukawa $\exp(-\zeta r) / r$ es:

$$\begin{aligned}
 C_{00n} &= \int d\omega \int_0^R dr r^2 R_{0n}(r) Y_{00}^*(\omega) \exp(-\zeta r) / r \\
 &= (4\pi)^{1/2} B_{0n} \left(\frac{2}{\pi k_{0n}} \right)^{1/2} \frac{k_{0n} - \exp(-\zeta R) \zeta \operatorname{sen}(k_{0n} R)}{\zeta^2 + k_{0n}^2} \\
 &\equiv 4\pi \frac{U_{00n}^*(\vec{0})}{\zeta^2 + k_{0n}^2} + \exp(-\zeta R) Q_n
 \end{aligned} \tag{132}$$

donde $U_{00n}^*(\vec{0}) = (-1)^{n+1} k_{0n} / [2\pi R]^{1/2}$ y

$$Q_n = -B_{0n} \left(\frac{8}{k_{0n}} \right)^{1/2} \zeta \frac{\operatorname{sen}(k_{0n} R)}{\zeta^2 + k_{0n}^2} \tag{133}$$

El coeficiente C_{00n} correspondiente a $\exp(-\zeta r)$ es:

$$\begin{aligned}
 C_{00n} &= (4\pi)^{1/2} B_{0n} \left(\frac{2}{\pi k_{0n}} \right)^{1/2} \int_0^R dr r \exp(-\zeta r) \operatorname{sen}(k_{0n} r) \\
 &= (4\pi)^{1/2} B_{0n} \left(\frac{2}{\pi k_{0n}} \right)^{1/2} \left\{ \frac{2 \zeta k_{0n}}{(\zeta^2 + k_{0n}^2)^2} + \exp(-\zeta R) \right\}.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \cdot (-1)^n \cdot \left\{ \frac{R \zeta}{\zeta^2 + k_{0n}^2} + \frac{\zeta^2 - k_{0n}^2}{(\zeta^2 + k_{0n}^2)^2} \right\} \\
 \equiv & 8\pi\zeta \frac{U_{00n}^*(\vec{0})}{(\zeta^2 + k_{0n}^2)^2} + \exp(-\zeta R) M_n
 \end{aligned} \tag{134}$$

donde

$$M_n = B_{0n} \left(\frac{8}{k_{0n}^2} \right)^{1/2} (-1)^n \left\{ \frac{\zeta R}{\zeta^2 + k_{0n}^2} + \frac{\zeta^2 - k_{0n}^2}{(\zeta^2 + k_{0n}^2)^2} \right\} \tag{135}$$

El coeficiente dado en la ecuación (134) también se puede obtener por derivación parcial de la ecuación (132) y luego cambiar el signo.

Analogamente, la función $\exp(-\zeta r^2)$ da:

$$\begin{aligned}
 C_{00n} &= \int d\omega \int_0^R dr r^2 B_{0n} \frac{J_{l+1/2}(k_{0n} r)}{r^{1/2}} Y_{00}^*(\omega) \exp(-\zeta r^2) \\
 &= (4\pi)^{1/2} B_{0n} \left(\frac{2}{\pi k_{0n}^2} \right)^{1/2} \left\{ \int_0^\infty dr r \exp(-\zeta r^2) \operatorname{sen}(k_{0n} r) - \right. \\
 &\quad \left. - \int_R^\infty dr r \exp(-\zeta r^2) \operatorname{sen}(k_{0n} r) \right\} \\
 &\equiv \left(\frac{\pi}{\zeta} \right)^{3/2} \exp(-k_{0n}^2 / 4\zeta) U_{00n}^*(\vec{0}) + e_n
 \end{aligned} \tag{136}$$

donde

$$e_n = - B_{0n} \left(\frac{8}{k_{0n}^2} \right)^{1/2} \int_R^\infty dr r \exp(-\zeta r^2) \operatorname{sen}(k_{0n} r). \tag{137}$$

Se puede demostrar fácilmente que $|e_n|$ es una cantidad del orden de $\exp(-\zeta R^2)$, pues la desigualdad $|\operatorname{sen}(x)| \leq 1$ permite mayorar la integral (137).

Los tres ejemplos mostrados en esta sección exhiben la misma estructura. Los

segundos términos en las ecuaciones (132), (134) y (136) son despreciables frente a los correspondientes primeros, bajo la hipótesis de que R es suficientemente grande. Y además, los primeros términos se expresan como el producto de las funciones de la base evaluadas en $\vec{r}=\vec{0}$ por las transformadas de Fourier de los correspondientes potenciales "restringidas" a los autovalores k_{0n} . De esta manera, la ecuación (99) se puede considerar como el análogo "discreto" de la relación /67/:

$$f(r_{12}) = (32\pi)^{1/2} \sum_{lm} Y_{lm}^*(\omega_1) Y_{lm}(\omega_2) H_1(r_1, r_2) \quad (138)$$

$$\text{donde } H_1(r_1, r_2) = \int_0^\infty dk k^2 j_l(kr_1) j_l(kr_2) \mathcal{F}(k),$$

$j_l(x)$ es la función esférica de Bessel de orden l ; $\mathcal{F}(k)$ es la transformada de Fourier de $f(r)$. Si se comparan las ecuaciones (99) y (133) resulta:

$$2\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} Z_n \frac{J_{l+1/2}(k_{0n} r_1) J_{l+1/2}(k_{0n} r_2)}{(r_1 r_2)^{1/2}} = (32\pi)^{1/2} H_1(r_1, r_2) \quad (139)$$

Para una función arbitraria $f(r_{12})$ el desarrollo directo implícito en la sección III-b.2, puede expresarse como:

$$f(r_{12}) = \sum_{lm} \sum_{n, n'=1}^{\infty} A_{lm, nn'} U_{lmn}(\vec{r}_2) U_{lmn'}(\vec{r}_1) \quad (140)$$

donde $A_{lm, nn'}$ proviene del producto escalar:

$$(U_{l'm'n'}(1) U_{lmn}(2), f(r_{12})) = \delta_{l'l} \delta_{m'm} A_{lm, nn'} \quad (141)$$

El desarrollo dado en la ecuación (99) difiere del correspondiente a la ecuación (140) en los siguientes puntos: para el primer desarrollo solamente se necesitan los

subconjuntos $\{k_{0n}\}$ y $\{C_{00n}\}$ en contraste con la información requerida para obtener la ecuación (140). Más aún, para un potencial arbitrario la ecuación (140) tiene una suma extra en relación a la ecuación (99), pero se debe enfatizar que el desarrollo (99) es válido para $r_1, r_2 \leq R/2$, es decir en un dominio menor.

El potencial de Coulomb no posee esta "suma extra" sobre n' en la ecuación (140) porque las funciones $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$ satisfacen (por construcción) la ecuación (73) y el resultado es la ecuación (93). Conviene mencionar que las propiedades de convergencia de ambos esquemas constituye un tema de estudios futuros muy interesante.

III-c.3 Cálculo de los coeficientes para los desarrollos extendiendo la integración a todo el espacio.

La evaluación directa de los productos escalares dados en la ecuación (109) es muy difícil. Pero si la integración se extiende a todo el espacio, aunque ello introduzca una nueva fuente de error, quedan habilitadas numerosas técnicas para aplicar a este problema.

Siempre es posible expresar el coeficiente $C_{lmn}^{\mu\nu}$ de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 C_{lmn}^{\mu\nu} &= \int_{r < R} dV \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) U_{lmn}^*(\vec{r}) \\
 &= \int_{r < \infty} dV \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) U_{lmn}^*(\vec{r}) - \int_{r > R} dV \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) U_{lmn}^*(\vec{r}) \\
 &\equiv T_{lmn}^{\mu\nu} - E_{lmn}^{\mu\nu}
 \end{aligned} \tag{142}$$

donde los orbitales atómicos ϕ_{μ} y ϕ_{ν} pueden estar centrados en diferentes núcleos.

Con el mismo argumento utilizado en la sección III-b.4 se puede mostrar que $E_{lmn}^{\mu\nu}$ decae exponencialmente con R .

Se encontró que el método de Shavitt /68/ es apropiado para reducir las integrales $T_{lmn}^{\mu\nu}$ a integrales unidimensionales; en esencia este método consiste en reemplazar las exponenciales utilizando identidades que involucran "gaussianas", lo que permite realizar la integración de las coordenadas espaciales.

Se considera en primer término el caso de dos orbitales atómicos 1s de Slater. Al final de la sección se obtienen los demás a partir de ellos. Para simplificar se denota por a y b a los orbitales 1s centrados en \vec{A} y \vec{B} respectivamente. El coeficiente es:

$$T_{lmn}^{ab} = N_a N_b \int_{r < \infty} dV \exp(-\alpha r_A - \beta r_B) U_{lmn}^*(\vec{r}). \tag{143}$$

La integración sobre las variables espaciales se realiza por medio de las siguientes identidades /68/:

$$\begin{aligned}
\exp(-\alpha r_a - \beta r_b) &= (\alpha\beta/4\pi) \int_0^\infty ds \int_0^\infty dt (st)^{-3/2} \cdot \\
&\times \exp\left\{ -(\alpha^2/4s) - (\beta^2/4t) - sr_A^2 - tr_B^2 \right\} \\
&= (\alpha\beta/4\pi) \int_0^\infty ds \int_0^\infty dt (st)^{-3/2} \exp\left\{ -(\alpha^2/4s) - (\beta^2/4t) \right\} \cdot \\
&\times \exp\left\{ -(s+t) |\vec{r} - \vec{P}|^2 - [st/(s+t)] |\vec{A} - \vec{B}|^2 \right\}
\end{aligned} \tag{144}$$

donde $\vec{P} = (s\vec{A} + t\vec{B})/(s+t)$; conjuntamente con el desarrollo /69, p.227/:

$$\exp[\delta \cos\gamma] = (2\pi)^{3/2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l I_{l+1/2}(\delta) Y_{lm}^*(\hat{P}) Y_{lm}(\hat{r}) \tag{145}$$

(donde $\delta = 2(s+t)Pr$ y γ es el ángulo entre \vec{P} y \vec{r} , $I_{l+1/2}(x)$ son las funciones de Bessel modificadas de orden fraccionario /70, p. 967/) como así también con la relación /70, p. 718/:

$$\int_0^\infty dr r J_{l+1/2}(cr) I_{l+1/2}(br) \exp(-ar^2) = \frac{1}{2a} J_{l+1/2}\left(\frac{bc}{2a}\right) \exp\left[\frac{b^2 - c^2}{4a}\right]. \tag{146}$$

Para integrar sobre las variables s y t es apropiado realizar el siguiente cambio de coordenadas /68/:

$$\begin{aligned}
u &= s/(s+t) \\
v &= s+t
\end{aligned} \tag{147}$$

que conduce a la siguiente expresión de T_{lmn}^{ab} :

$$T_{lmn}^{ab} = N_a N_b \alpha \beta (\pi/16)^{1/2} \int_0^1 du \int_0^\infty dv v^{-7/2} [u(1-u)]^{-3/2} \cdot$$

$$\times U_{lmn}^*(\vec{P}) \exp\left\{-\left(k_{in}^2/4v\right)-\left(\alpha^2/4uv\right)-\left(\beta^2/4v(1-u)\right)-u(1-u) |\vec{A}-\vec{B}|^2\right\} \quad (148)$$

La integración sobre v conduce a:

$$T_{lmn}^{ab} = N_a N_b (8\pi)^{1/2} \alpha \beta |\vec{A}-\vec{B}|^5 \int_0^1 du u(1-u) U_{lmn}^*(\vec{P}) K_{5/2}(z) z^{-5/2} \quad (149)$$

donde $z = |\vec{A}-\vec{B}| [k_{in}^2 u(1-u) + \alpha^2(1-u) + \beta^2 u]^{1/2}$, $\vec{P} = u\vec{A} + (1-u)\vec{B}$ y $K_{5/2}(z)$ es la función de Bessel modificada de grado 5/2 /62, p. 444/. La ecuación (149) muestra explícitamente que los "productos escalares" se reducen a una integral unidimensional.

Los coeficientes correspondientes a los orbitales 2s, 2p, ... se pueden generar a partir de T_{lmn}^{ab} aplicándoles ciertos operadores análogos a los que se muestran a continuación:

$$\begin{aligned} \hat{O}_{\alpha i} &= -(\partial/\partial\alpha) [\alpha^{-1}] (\partial/\partial A_i) \\ \hat{O}_{1\alpha} &= (\partial/\partial\alpha) [\alpha^{-1}] \\ \hat{D} &= \partial/\partial\alpha. \end{aligned} \quad (150)$$

Este hecho queda ilustrado con las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} r_A^n \exp(-\alpha r_A) &= (-1)^{n+1} \hat{D}^n (\exp(-\alpha r_A)) \\ (r_i - A_i)^n \exp(-\alpha r_A) &= \hat{O}_{\alpha i} [(r_i - A_i)^{n-1} \exp(-\alpha r_A)] + \\ &+ (-1)^{n+1} (n-1) \hat{O}_{1\alpha} [(r_i - A_i)^{n-2} \exp(-\alpha r_A)] \end{aligned} \quad (151)$$

donde $i=x,y,z$, $r_A = |\vec{r}-\vec{A}|$ y $n \geq 2$.

Procediendo por analogía a los orbitales de Slater, si se aplica el esquema presentado anteriormente a orbitales gaussianos, se obtiene una expresión analítica para los coeficientes correspondientes a orbitales 1s, luego con operadores apropiados /71/, se pueden generar los coeficientes para los restantes orbitales. Con la notación que se adoptó para los OA's 1s, se tiene:

$$\tilde{T}_{lmn}^{ab} = \tilde{N}_a \tilde{N}_b \int_{r < \infty} dV \exp(-\alpha r_A^2 - \beta r_B^2) U_{lmn}^*(\vec{r})$$

$$= \tilde{N}_a \tilde{N}_b B_{in} \int_0^\infty dr r^{3/2} \int_{\Omega} d\Omega \exp(-\alpha r_A^2 - \beta r_B^2) Y_{lm}^*(\Omega) J_{l+1/2}(k_{in} r). \quad (152)$$

La integración sobre las variables espaciales da:

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{lmn}^{ab} = & \tilde{N}_a \tilde{N}_b B_{in} \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta} \right)^{3/2} P^{-1/2} Y_{lm}^*(\hat{P}) J_{l+1/2}(k_{in} P) \\ & \times \exp\left\{ -\alpha\beta/(\alpha + \beta) |\vec{A} - \vec{B}| - k_{in}^2 / 4(\alpha + \beta) \right\} \end{aligned} \quad (153)$$

donde se utilizó la propiedad de que el producto de dos orbitales ls gaussianos se expresa en términos de un orbital gaussiano centrado en $\vec{P} = (\alpha\vec{A} + \beta\vec{B})/(\alpha + \beta)$.

III-c.4 Extensión del tratamiento del error por truncamiento de las series y consideración del caso con simetría esférica para orbitales 1s de Slater

Esta sección complementa y extiende las secciones III-b.6 y III-c.3. Es necesario que una vez que se definió un esquema práctico para evaluar los coeficientes $C_{lmn}^{\mu\nu}$ se sienten las bases para estudiar el comportamiento de las cotas del error por truncamiento de las series. Se define dicho error en términos de los parámetros $E_{lmn}^{\mu\nu}$ (ver ecuación (142)) por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 e_{\mu\nu\sigma\delta} &= (\mu\nu|\sigma\delta)_R - 4\pi \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N \frac{T_{lmn}^{\mu\nu*} T_{lmn}^{\sigma\delta}}{k_{ln}^2} \\
 &= TS_{\mu\nu\sigma\delta}(L,N;R) - S1_{\mu\nu\sigma\delta}(L,N;R)
 \end{aligned} \tag{154}$$

donde $(\mu\nu|\sigma\delta)_R$ es la integral bielectrónica restringida a la esfera de radio R, $TS_{\mu\nu\sigma\delta}$ es el error por truncamiento de las series definido en la ecuación (116), el término nuevo $S1_{\mu\nu\sigma\delta}$ proviene de reemplazar $C_{lmn}^{\mu\nu}$ por $T_{lmn}^{\mu\nu}$ en las sumas parciales y está dado por:

$$\begin{aligned}
 S1_{\mu\nu\sigma\delta}(L,N;R) &= 4\pi \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N k_{ln}^{-2} \left\{ C_{lmn}^{\mu\nu*} E_{lmn}^{\sigma\delta} + \right. \\
 &\quad \left. + E_{lmn}^{\mu\nu*} C_{lmn}^{\sigma\delta} + E_{lmn}^{\mu\nu*} E_{lmn}^{\sigma\delta} \right\}.
 \end{aligned} \tag{155}$$

El primer análisis de la ecuación (154) revela que cuando $L,N \rightarrow \infty$ el aproximante con los coeficientes $T_{lmn}^{\mu\nu}$ converge a "un valor cercano" de $(\mu\nu|\sigma\delta)_R$. Esto surge porque $S1_{\mu\nu\sigma\delta}(\infty,\infty;R)$ está bien definida, es decir, la serie es convergente y decae exponencialmente con R. A continuación se demuestran estas afirmaciones, lo que conduce a la obtención de las cotas del error por truncamiento de las series.

Cada término de la ecuación (155) se puede acotar superiormente si se utiliza la desigualdad de Schwarz:

$$\left| \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N A_{lmn}^* B_{lmn} \right|^2 \leq \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |A_{lmn}|^2 \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |B_{lmn}|^2. \tag{156}$$

Procediendo de esta manera se obtiene una cota para $S_{l_{\mu\nu\sigma\lambda}}$:

$$\begin{aligned}
 |S_{l_{\mu\nu\sigma\delta}}(L,N;R)|^2 &\leq 16\pi^2 \left\{ \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2 \times \right. \\
 &\times \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |k_{ln}^{-2} E_{lmn}^{\sigma\delta}|^2 + \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |k_{ln}^{-2} E_{lmn}^{\mu\nu}|^2 \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |C_{lmn}^{\sigma\delta}|^2 + \\
 &+ \left. \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |k_{ln}^{-1} E_{lmn}^{\mu\nu}|^2 \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |k_{ln}^{-1} E_{lmn}^{\sigma\delta}|^2 \right\}. \quad (157)
 \end{aligned}$$

En la ecuación (157), los factores del tipo:

$$\sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2, \quad (158)$$

se pueden acotar utilizando la ecuación (121) y lo que resulta es

$$\sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |C_{lmn}^{\mu\nu}|^2 \leq \int dV |\phi_\mu \phi_\nu|^2 = T_{\mu\nu}. \quad (159)$$

Los otros factores de la ecuación (157), dados por:

$$\sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |k_{ln}^{-P} E_{lmn}^{\sigma\delta}|^2 \quad (160)$$

donde $P = 1, 2$, no tienen el tratamiento directo que poseen los de la ecuación (159), es decir, sus cotas no se desprenden de las propiedades de completitud de la base $\{U_{lmn}(\vec{r})\}$ sino que a partir de algunas propiedades específicas de los armónicos esféricos y las funciones de Bessel. Para obtener estas cotas, a continuación se

estudia el comportamiento de las sumas dadas por:

$$\sum_{l=0}^L \sum_{n=1}^N \sum_{m=-1}^1 |E_{lmn}^{\sigma\delta}|^2 \quad (161)$$

donde

$$E_{lmn}^{\sigma\delta} = B_{ln} \int_R^{\infty} dr r^{3/2} \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) J_{l+1/2}(k_{ln}r) \rho_{\sigma\delta}(\vec{r}). \quad (162)$$

Si se definen las siguientes funciones:

$$f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega) = B_{ln} \int_R^{\infty} dr r^{3/2} J_{l+1/2}(k_{ln}r) \rho_{\sigma\delta}(\vec{r}), \quad (163)$$

que están relacionadas de la siguiente manera con las funciones $E_{lmn}^{\sigma\delta}$,

$$E_{lmn}^{\sigma\delta} = \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega), \quad (164)$$

entonces en la ecuación (164), $E_{lmn}^{\sigma\delta}$ es la proyección de $f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega)$ sobre el armónico esférico $Y_{lm}^*(\Omega)$ y resulta que la expresión:

$$\sum_{m=-1}^1 |E_{lmn}^{\sigma\delta}|^2 \quad (165)$$

es la proyección de $f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega)$ en el espacio generado por el conjunto $\{Y_{lm}(\Omega), m=-1, \dots, l\}$. Consecuentemente, se cumple que:

$$\sum_{m=-1}^1 |E_{lmn}^{\sigma\delta}|^2 \leq \|f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega)\|^2 = \int d\Omega |f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega)|^2 = F_{ln}^{\sigma\delta}. \quad (166)$$

Una cota superior de $F_{ln}^{\sigma\delta}$ está dada por:

$$r_{ln}^{\sigma\delta} \leq 4\pi |f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega_M)|^2, \quad (167)$$

donde Ω_M es tal que $|f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega)|$ es máxima cuando $\Omega = \Omega_M$.

Una cota general de $|f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega_M)|$ se puede lograr como una consecuencia de que en la región $r > R$ todos los orbitales atómicos son funciones decrecientes de r , lo que permite la siguiente descomposición:

$$r^{3/2} \rho_{\sigma\delta}(r, \Omega_M) = \sum_i A_i^{\sigma\delta}(\Omega_M) g_i^{\sigma\delta}(r, \Omega_M) \quad (168)$$

donde $g_i^{\sigma\delta}(r, \Omega_M)$ es una función positiva decreciente para $r > R$. Si se introduce esta descomposición en la ecuación que define a $f_{ln}^{\sigma\delta}$, se obtiene,

$$|f_{ln}^{\sigma\delta}(\Omega_M)| \leq \sum_i |A_i^{\sigma\delta}(\Omega_M)| |B_{ln}| \int_R^\infty dr r^{3/2} J_{l+1/2}(k_{ln}r) g_i^{\sigma\delta}(r, \Omega_M). \quad (169)$$

La integral que aparece en la ecuación (169) se trata con las siguientes propiedades de las funciones de Bessel /63, p. 595/; para una función positiva decreciente $f(r)$, existe $\xi \in (R, s)$ tal que:

$$\left| \int_R^s dr J_{l+1/2}(k_{ln}r) f(r) \right| = |f(R)| \int_R^\xi dr J_{l+1/2}(k_{ln}r) + f(s) \int_\xi^s dr J_{l+1/2}(k_{ln}r). \quad (170)$$

Otra propiedad a utilizar, involucra a las siguientes integrales de las funciones de Bessel:

$$IN(l; u_1, u_2) = \int_{u_1}^{u_2} dx J_{l+1/2}(x) \quad (171)$$

es decir, todas ellas (para $l=0,1,2,\dots$) están acotadas superiormente por $IN(0;0,\pi)$, que se denotará por I_{\max} . Con este resultado la ecuación (170) da:

$$\left| \int_R^s dr J_{l+1/2}(k_{ln}r) f(r) \right| \leq (f(R) + f(s)) I_{\max} k_{ln}^{-1} \quad (172)$$

y consecuentemente, cuando $s \rightarrow \infty$, se tiene

$$\left| \int_R^\infty J_{i+1/2}(k_{in}r) f(r) dr \right| \leq f(R) I_{\max} k_{in}^{-1} \quad (173)$$

Si se utiliza la desigualdad (173), la ecuación (169) resulta:

$$\begin{aligned} |f_{in}^{\sigma\delta}(\Omega_M)|^2 &< \left\{ \sum_i |A_i^{\sigma\delta}(\Omega_M)| |B_{in}| g_i^{\sigma\delta}(R, \Omega_M) I_{\max} k_{in}^{-1} \right\}^2 \\ &\approx \left\{ \sum_i |A_i^{\sigma\delta}(\Omega_M)| (Rk_{in})^{-1/2} g_i^{\sigma\delta}(R, \Omega_M) I_{\max} \right\}^2 \end{aligned} \quad (174)$$

Esto último, es consecuencia del comportamiento asintótico de B_{in} , a saber

$$|B_{in}| = |2^{1/2} / (R J_{i+1/2}(k_{in}R))| \approx (k_{in}/R)^{1/2} \quad (175)$$

De las ecuaciones (160) a (175) se deduce que:

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^L \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=1}^N |k_{in}^{-P} E_{lmn}^{\sigma\delta}|^2 &\leq \\ &\leq \frac{4\pi}{R} \sum_{l=0}^L \sum_{n=1}^N k_{in}^{-2P-1} \left\{ \sum_i |A_i^{\sigma\delta}(\Omega_M)| g_i^{\sigma\delta}(R, \Omega_M) I_{\max} \right\}^2 \end{aligned} \quad (176)$$

Las cotas buscadas para $S_{l\mu\nu\sigma\lambda}$ resultan de las ecuaciones (157), (159) y (176). Se ve que cuando $N, L \rightarrow \infty$, para $\nu=1,2$, dichas cotas no divergen. Además la presencia de las funciones $g_i^{\sigma\delta}(R, \Omega_M)$ (en la ecuación (176)) asegura que $S_{l\mu\nu\sigma\lambda}$ tiene un decaimiento exponencial con R para los OA's de interés. Esto último, conjuntamente con el hecho de que $TS_{\mu\nu\sigma\lambda} \rightarrow 0$ (cuando $N, L \rightarrow \infty$) implican que $e_{\mu\nu\sigma\lambda}$ es del orden de $\exp(-R)$, es decir, una cantidad pequeña controlable con R .

Para finalizar la presente sección, se muestran explícitamente los coeficientes $1_{lmn}^{\mu\nu}$ y $E_{lmn}^{\mu\nu}$ para orbitales atómicos $1s$ de Slater centrados en el origen de coordenadas.

Estos cálculos ya se realizaron en la subsección III-c.2, pues la "descomposición de C_{oon} " dada en la ecuación (134), a menos de un factor de normalización corresponde a los coeficientes mencionados:

$$T_{lmn}^{\mu\nu} = \delta_{0l} \delta_{0m} 8\pi\zeta \frac{U_{oon}^*(\vec{0})}{(\zeta^2 + k_{on}^2)^2} \quad (177)$$

$$E_{lmn}^{\mu\nu} = \delta_{0l} \delta_{0m} \exp(-\zeta R) M_n \quad (178)$$

donde

$$M_n = B_{on} \left(\frac{g}{k_{on}}\right)^{1/2} (-1)^n \left\{ \frac{\zeta R}{\zeta^2 + k_{on}^2} + \frac{\zeta^2 - k_{on}^2}{(\zeta^2 + k_{on}^2)^2} \right\}, \quad (179)$$

los exponentes orbitales se eligieron tales que $\alpha_\mu = \alpha_\nu = \frac{\zeta}{2}$.

Existe un total acuerdo entre la ecuación (178) y las conclusiones dadas en los párrafos anteriores, es decir, se ve claramente que si $S_{l\mu\nu\sigma\lambda}$ se evalúa a partir de estos $E_{lmn}^{\mu\nu}$ es no divergente, conjuntamente con el decaimiento exponencial con R.

III-c.5 Comparación de resultados con el método de la Transformada de Fourier

En las secciones anteriores se dieron las bases teóricas bien fundadas del nuevo método para evaluar las integrales necesarias en un cálculo HF-SCF. Ahora se procede a la elección de los algoritmos adecuados para dichas evaluaciones. Se muestran cálculos de integrales bielectrónicas tri y cuatricentricas con orbitales atómicos de Slater /72/ y se los compara con los resultados obtenidos con el método de la Transformada de Fourier. Dicha comparación brinda una visión muy precisa del comportamiento de los errores inherentes al método nuevo.

A partir de las ecuaciones (100), (116) y (154) surge que la expresión apropiada para las integrales bielectrónicas es:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = 4\pi \sum_{lmn}^{\prime}, \frac{T_{lmn}^{\mu\nu*} T_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} + TE_{\mu\nu\sigma\lambda} + e_{\mu\nu\sigma\lambda} \quad (179)$$

donde $TE_{\mu\nu\sigma\lambda}$ es el error por truncamiento del espacio y $e_{\mu\nu\sigma\lambda}$ es el error que proviene de truncar la serie $(\mu\nu|\sigma\lambda)_R$ e introducir los coeficientes $T_{lmn}^{\mu\nu}$; la sumatoria primada significa que $l_{max} = L$ y $n_{max} = N$.

El primer término de la ecuación (179) constituye el aproximante de $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ y se puede evaluar una vez que se han calculado los coeficientes $T_{lmn}^{\mu\nu}$. En particular, para orbitales 1s de Slater, como se demostró en la sección III-c.3 (ver ecuación (149)), resulta:

$$T_{lmn}^{\mu\nu} = \frac{2}{\pi^{1/2}} (\alpha_{\mu}\alpha_{\nu})^{1/2} |\vec{A}_{\mu} - \vec{A}_{\nu}|^5 \int_0^1 du u(1-u) K(z) U_{lmn}^*(\vec{P}_{\mu\nu}) \quad (180)$$

donde $\vec{P}_{\mu\nu} = u\vec{A}_{\mu} + (1-u)\vec{A}_{\nu}$, $K(z) = (1+(3/z)+(3/z^2))/(e^{-z}/z^3)$, $z = |\vec{A}_{\mu} - \vec{A}_{\nu}| [k_{ln}^2 u(1-u) + \alpha_{\mu}^2 u + \alpha_{\nu}^2 (1-u)]^{1/2}$ y $\alpha_{\mu(\nu)}$ son los exponentes orbitales correspondientes.

Se diseñó una forma adecuada de evaluación para $T_{lmn}^{\mu\nu}$, dado en la ecuación (180), que se fundamenta en el método de cuadratura de Gauss-Legendre (40 puntos fueron suficientes para los ejemplos presentados en esta sección). Para evaluar las funciones de Bessel $J_{1+1/2}(y)$, del integrando de (180), se calcularon sus desarrollos en serie (truncados) /73,62/:

$$J_{l+1/2}(y) = \left(\frac{y}{2}\right)^{l+1/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-y^2/4)^k}{k! \Gamma(1+k+3/2)}, \text{ para } y \leq 1; \quad (181)$$

mientras que para $y > 1$, se utilizó la siguiente expresión /73/:

$$J_{l+1/2}(y) = \left(\frac{\pi y}{2}\right)^{-1/2} \left\{ \text{sen}\left[y - \frac{l\pi}{2}\right] A_1(y) + \text{cos}\left[y - \frac{l\pi}{2}\right] B_1(y) \right\} \quad (182)$$

donde,

$$A_1(y) = \sum_{r=0}^{[l/2]} (-1)^r \frac{a_{l,r}}{(4y^2)^r}, \quad B_1(y) = \frac{.5}{y} \sum_{r=0}^{[(l-1)/2]} (-1)^r \frac{b_{l,r}}{(4y^2)^r}, \quad (183)$$

con coeficientes

$$a_{l,r} = \frac{(1+2r)!}{(2r)! (1-2r)!}, \quad b_{l,r} = \frac{(1+2r+1)!}{(2r+1)! (1-2r-1)!} \quad (184)$$

Los ceros de las funciones de Bessel se tomaron de la bibliografía /73/. Las funciones asociadas de Legendre involucradas en los armónicos esféricos se evaluaron de acuerdo a los algoritmos de Vetterling y Tenkolksi /74/.

Si se siguen los pasos delineados en el párrafo anterior se obtienen los resultados mostrados en las Tablas 11, 12 y 13, para el caso de integrales bielectrónicas tri y cuatricéntricas generadas con cuatro OA's 1s de Slater.

Para comparar el nuevo método con el que se basa en la transformada de Fourier /75/ se eligieron algunas integrales cuatricéntricas coplanares y otras tricéntricas. Los resultados de las sumas parciales de la ecuación (179) se muestran en la Tabla 11. Se variaron los valores máximos que asumen n y l (denotados por N y L respectivamente) para diferentes radios $R = 4, 5$ y 6 u.a. . El primer hecho remarcable es el buen valor que se obtiene con las sumas parciales correspondientes $N = L = 5$ con respecto a los mejores valores alcanzados con $N = 25$ y $L = 15$. Además, con $L = 5$ considerando $N = 25$ y para todos los radios, los aproximantes ya dan cinco cifras significativas /76/. Merece mencionarse que el incremento de $L = 10$ a $L = 15$ no mejora los valores obtenidos, confirmando que en este caso $L = 10$ es una elección adecuada /75/. Los mejores aproximantes son 0.1944689 u.a. y 0.1426742 u.a., que están en concordancia con los de referencia (presentados en /75/) 0.194470 u.a. y 0.142674 u.a., respectivamente. Más aún, se pueden considerar siete cifras significativas seguras como consecuencia del comportamiento muy estable de los

TABLA 11

Integrales bielectrónicas cuatricéntricas (caso coplanar) y tricéntricas utilizando OA's 1s de Slater, ubicados en \vec{R}_i y con exponentes orbitales α_i , respectivamente, dados por: $\vec{R}_1 = (0,0,0)$, $\alpha_1 = 1.2$; $\vec{R}_2 = (0,0,2)$, $\alpha_2 = 1.2$; $\vec{R}_3 = (0,1,1)$, $\alpha_3 = 1.2$; $\vec{R}_4 = (0,-1,1)$, $\alpha_4 = 1.2$. Todos los valores se dan en unidades atómicas.

L	N	(1213)	(1214)	(1213)	(1214)	(1213)	(1214)
5	5	.1944358	.1426616	.1944681	.1426960	.1941773	.1426551
	15	.1944572	.1426572	.1944690	.1426760	.1944691	.1426764
	25	.1944572	.1426572	.1944691	.1426760	.1944693	.1426764
10	5	.1944353	.1426594	.1943847	.1426939	.1941768	.1426537
	15	.1944567	.1426551	.1944686	.1426739	.1944686	.1426743
	25	.1944567	.1426551	.1944686	.1426739	.1944688	.1426742
15	5	.1944353	.1426594	.1943847	.1426939	.1941769	.1426537
	15	.1944567	.1426551	.1944686	.1426739	.1944687	.1426742
	25	.1944567	.1426551	.1944686	.1426739	.1944687	.1426742
		R = 4		R = 5		R = 6	

TABLA 12

Integrales bielectrónicas cuatricéntricas utilizando OA's 1s de Slater, ubicados en \vec{R}_1 y con exponentes orbitales α_i , respectivamente, dados por: $\vec{R}_1 = (1,0,0)$, $\alpha_1 = 1.2$; $\vec{R}_2 = (0.5,0.8,1.3)$, $\alpha_2 = 1.2$; $\vec{R}_3 = (-2,-1,0.1)$, $\alpha_3 = 4$; $\vec{R}_4 = (-1.5,0.9,-1.1)$, $\alpha_4 = 1.2$. El radio (R) de la esfera se fijó en 5. Todos los valores se dan en unidades atómicas.

L	N	(1234)	(2314)	(1324)
1	5	.018183876	.003572649	.003945745
	15	.018172386	.003572818	.003945407
	25	.018172385	.003572818	.003945407
5	5	.018195432	.003607750	.004090054
	15	.018183528	.003607995	.004089741
	25	.018183529	.003607995	.004089741
10	5	.018194072	.003605369	.004086025
	15	.018182592	.003605653	.004085751
	25	.018182592	.003605653	.004085751
15	5	.018194174	.003605429	.004086098
	15	.018182716	.003605729	.004085852
	25	.018182716	.003605729	.004085852

TABLA 13

Integrales bielectrónicas tricéntricas utilizando OA's 1s de Slater, ubicados en \vec{R}_1 y con exponentes orbitales α_i , respectivamente, dados por: $\vec{R}_1 = (1,0,0)$, $\alpha_1 = 1.2$; $\vec{R}_2 = (0.5,0.8,1.3)$, $\alpha_2 = 1.2$; $\vec{R}_3 = (-2,-1,0.1)$, $\alpha_3 = 4$; $\vec{R}_4 = (-1.5,0.9,-1.1)$, $\alpha_4 = 1.2$. El radio (R) de la esfera se fijó en en 5. Todos los valores se dan en unidades atómicas.

L	N	(2411)	(2311)	(1233)
1	5	.10287180	.00834329	.21286877
	15	.10287602	.00833543	.21253257
	25	.10287602	.00833542	.21253251
5	5	.10255378	.00927560	.20891986
	15	.10255677	.00926711	.20863844
	25	.10255677	.00926712	.20863846
10	5	.10255280	.00927268	.20854206
	15	.10255568	.00926468	.20854116
	25	.10255568	.00926468	.20854112
15	5	.10255280	.00927268	.20880335
	15	.10255268	.00926468	.20854562
	25	.10255568	.00926469	.20854558

algoritmos desarrollados. Estos resultados también sugieren que los errores de truncamiento (ver ecuación (179)) son cantidades bien comportadas y controlables.

Para analizar el método nuevo bajo condiciones más generales, en lo que resta de la presente sección se considera el caso cuatricentrico no coplanar, como así también algunas tricentricas debido a su importancia en un cálculo SCF-LCAO. En las Tablas 12 y 13 se muestran los resultados para estas clases de integrales. No se siguió ningún criterio especial para ubicar los OA's $1s$, aunque uno de los exponentes orbitales se eligió en 4 (u.a.)^{-1} , de esta forma se genera un OA "más compactado" que los del ejemplo anterior. A partir de los errores relativos /76/ realizados con los valores de las Tablas 12 y 13 se infiere que se obtuvieron entre seis y ocho cifras significativas.

III-c.6 Evaluación de una de las clases de integrales que aparecen en el método HCI

En el método Hylleraas CI /77,12/ se requiere evaluar las siguientes integrales de cuatro electrones:

$$E_{\text{abcdefgh}} = \int dV_1 dV_2 dV_3 dV_4 \rho_{\text{ab}}(\vec{r}_1) \rho_{\text{cd}}(\vec{r}_2) \rho_{\text{ef}}(\vec{r}_3) \rho_{\text{gh}}(\vec{r}_4) \cdot r_{12}^{-1} r_{23}^{-1} r_{34}^{-1} \quad (185)$$

los índices abcdefgh corresponden a las densidades atómicas bicentricas $\rho_{xy}(\vec{r})$. La manera estandar de calcular estas integrales de ocho centros consiste en reemplazar r_{ij}^{-1} (y analogamente r_{ij}) por las siguientes representaciones /77,12/:

$$r_{ij}^{-1} = \pi^{-1/2} \int_0^{\infty} dx x^{-1/2} \exp(-x r_{ij}^2) \quad (186)$$

luego, intercambiando las integrales se puede llevar a cabo analíticamente la integración espacial si se utilizan orbitales gaussianos. Las otras integrales (que corresponden a una tridimensional en general) se evalúan numericamente.

Se obtiene un nuevo método de evaluación de $E_{\text{a...h}}$ /78/ si se utiliza la ecuación (94). Consecuentemente, este procedimiento requiere que las integrales sobre \vec{r}_1 y \vec{r}_2 se realicen particionando el espacio en dos regiones, una es una esfera de radio R y la otra es el resto del espacio. Por lo tanto, la ecuación (185) se transforma en:

$$E_{\text{a...h}} = \int_{\substack{r_1, r_4 < \infty \\ r_2, r_3 < R}} dV_1 dV_2 dV_3 dV_4 \rho_{\text{ab}}(\vec{r}_1) \rho_{\text{cd}}(\vec{r}_2) \rho_{\text{ef}}(\vec{r}_3) \rho_{\text{gh}}(\vec{r}_4) \cdot r_{12}^{-1} r_{23}^{-1} r_{34}^{-1} + te_{\text{a...h}}(R) \\ = 4\pi \sum_{lmn} \frac{C_{lmn}^{\text{abcd}} * C_{lmn}^{\text{efgh}}}{k_{lmn}^2} + te_{\text{a...h}}(R) \quad (187)$$

donde,

$$C_{lmn}^{\text{abcd}} = \int_{\substack{r_1 < \infty \\ r_2 < R}} dV_1 dV_2 \rho_{\text{ab}}(\vec{r}_1) \rho_{\text{cd}}(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} U_{lmn}^*(\vec{r}_2) \quad (188)$$

y $te_{a...h}(R)$ es el error de truncamiento del espacio. Se puede demostrar que esta cantidad es de orden (ver sección III-b.4 por analogías) $\exp(-\text{const. } R^2)$ en el caso de OA's gaussianos, bajo la hipótesis de que sus densidades ρ_{cd} y ρ_{ef} estén centradas dentro de la mencionada esfera.

Como se vió en las secciones III-c.3 y III-c.5, desde un punto de vista práctico es conveniente extender la integración sobre \vec{r}_2 en la ecuación (187) a todo el espacio, aunque esto introduce una nueva fuente de error se gana una gran simplificación en el cálculo de los coeficientes. Los nuevos coeficientes así obtenidos se denotan por T_{lmn}^{abcd} . En lo que resta de la sección, esta fuente de error, conjuntamente con el error $te_{a...h}$ y el error de truncamiento de la serie en la ecuación (186) se analizan en un ejemplo sencillo.

Se consideran OA's tales que:

$$\rho_{ab}(\vec{r}) = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} |\vec{A} - \vec{B}|^2\right) \exp\left[-(\alpha+\beta) \left|\vec{r} - \frac{\alpha\vec{A} + \beta\vec{B}}{\alpha+\beta}\right|^2\right] \quad (189)$$

donde \vec{A} y \vec{B} dan la ubicación de los dos orbitales gaussianos 1s con exponentes orbitales α y β , respectivamente. En este ejemplo, $\alpha\vec{A} + \beta\vec{B} = \gamma\vec{C} + \delta\vec{D} = \dots = \vec{0}$ con $\alpha = \beta = \gamma = \dots = 0.5$ u.a. y $|\vec{A} - \vec{B}| = |\vec{C} - \vec{D}| = 3.0349$ u.a..

El procedimiento estandar da para este caso particular la siguiente integral bidimensional:

$$E_{a...h} = K_{ab} K_{cd} K_{ef} K_{gh} 2\pi^{9/2} \int_0^\infty dx \int_0^\infty dy (xy)^{-1/2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left([f(x)f(y)]^{-1} [f(x)g(y) + f(y)g(x)]^{-1/2} \right) \quad (190)$$

donde $f(x) = 1+2x$, $g(x) = 1+x$ y K_{ij} es el factor constante en la ecuación (189). La integración numérica de la ecuación (190) se llevó a cabo utilizando el método de cuadratura de Gauss-Tchebicheff /57, p.42/, luego de realizar el cambio de variable $x = \frac{1+t}{1-t}$ (analogamente para y). Los resultados, obtenidos con el mismo número de puntos de integración para x que para y, se muestran en la Tabla 14. Merece mencionarse el comportamiento monótono de las sumas parciales y la precisión de 10^{-7} u.a. alcanzada con solamente 20 puntos.

Tabla 14

Comparación de resultados de la evaluación de la integral dada en la ecuación (185), obtenidos por integración numérica de la ecuación (190) y el desarrollo que aparece en la ecuación (187) llevado a cabo utilizando los coeficientes aproximados definidos en la ecuación (191). En el texto se explicitan los OA's gaussianos empleados.

Método Ec.(190)	Puntos de integración	Resultados (a.u.)	
	20x20	0.179555632	
	40x40	0.179555674	
	60x60	0.179555676	
	100x100	0.179555676	

Método Ec.(187) (Punt. Int.: 40)	Radio de la esfera (a.u.)	Número de term.	Resultados (a.u.)
	4	5	0.179555500
		10	0.179555679
		15	0.179555679
	7	5	0.177401483
		10	0.179555459
		15	0.179555680
		20	0.179555680
	10	5	0.164561488
		10	0.179499393
		15	0.179555521
		20	0.179555680
		25	0.179555680

El nuevo método requiere la evaluación de los coeficientes T_{lmn}^{abcd} , dados por:

$$\begin{aligned}
 T_{lmn}^{abcd} &= \int_{r_1, r_2 < \infty} dV_1 dV_2 \rho_{ab}(\vec{r}_1) \rho_{cd}(\vec{r}_2) r_{12} U_{lmn}^*(\vec{r}_2) \\
 &= -\pi^{-1/2} \int_0^\infty \frac{dx}{x^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \int dV_1 dV_2 \rho_{ab}(\vec{r}_1) \rho_{cd}(\vec{r}_2) \exp(-x r_{12}^2) U_{lmn}^*(\vec{r}_2) \\
 &= \delta_{l0} \delta_{m0} K_{ab} K_{cd} U_{00n}(\vec{0}) \int_0^\infty dx \frac{F(x) \exp\left[-\frac{k_{0n}^2}{4W(x)}\right]}{(1+x^2)(1+2x^2)^{5/2}} \quad (191)
 \end{aligned}$$

donde $W(x) = (1+2x^2)/(1+x^2)$, $F(x) = 6(1+x^2) - [k_{0n}^2/2W(x)]$ y $k_{0n} = (n-0.5)(\pi/R)$ con $n=1,2,\dots$. Luego del cambio de variable $x = \frac{1+t}{1-t}$, se evaluó numéricamente la integral (191) con el método de cuadratura de Gauss-Chebicheff, el número de puntos se fijó en 40.

En la Tabla 14 también se muestran los resultados para $E_{a\dots n}$ que se obtuvieron variando sistemáticamente el radio R y el número de términos en las sumas parciales de la serie en la ecuación (187). A continuación resultan pertinentes algunos comentarios.

Para cada valor de R , las mejores sumas parciales están en completa concordancia con los valores obtenidos a partir del método estandar (los que forman los valores de referencia en esta sección). Esto constituye un indicador de que todas las fuentes de error generan cantidades controlables dentro de límites razonables. También se observa que a medida que R sea mayor se requiere un mayor número de términos para lograr una precisión dada. Aunque un valor de $R = 4$ u.a. es suficiente para orbitales gaussianos, debido a su rápido decaimiento. El último punto importante a destacar es que la presencia de la función $\exp(-k_{0n}^2/4W)$ en la ecuación (191) asegura una rapidez de convergencia óptima para la serie; lo que se demuestra obteniendo una cota superior a la integral, que posea el factor $\exp(-k_{0n}^2/4W_{\max})$.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Una de las cuestiones fundamentales en el análisis teórico de las constantes de acoplamientos de spines nucleares en RMN comprende la dilucidación de cuál de las cuatro contribuciones, es decir, la de Fermi, la Spin-Dipolar, la Spin-Orbital Paramagnética y la Spin-Orbital Diamagnética, es la principal en una situación dada.

En esta tesis se trató lo concerniente a la contribución Orbital Diamagnética en relación con el método IPPP. El enfoque elegido muestra que si el interés está centrado en situaciones experimentales que involucren moléculas relativamente grandes de interés en físico-química y no solamente en lo puramente abstracto de la formulación del cálculo, entonces se deben considerar varios aspectos aparentemente desconectados. Se puede citar, por ejemplo, que la "independencia" del valor de la contribución diamagnética respecto de la calidad de la función de onda utilizada habilitaría a "cualquier función de onda razonable" para los cálculos. Sin embargo, esto no ocurre con las demás contribuciones. Por ello, se debe tender a la utilización de una base atómica que describa correctamente los OML's en la zona de los núcleos acoplados así como sus energías orbitales además de los efectos de polarización. De aquí resulta que el esfuerzo realizado en este trabajo no esté exclusivamente centrado en las interacciones que definen los acoplamientos sino que se puso la atención al requerimiento imperioso de esta espectroscopía en investigar funciones de onda alternativas a las ya utilizadas.

Dentro de este lineamiento, se puede afirmar que el método de cálculo de la contribución diamagnética presentado en la sección II es aplicable a cualquier situación, pues está fundamentado en la desaparición de las singularidades del operador, independientemente de las funciones de onda a utilizar. Caben esperar mejoras en su implementación si se considera un menor número de regiones, con las mismas coordenadas cilíndricas. Esto es posible si, en vez de aplicar directamente los cambios de coordenadas presentados en el apéndice I, se "trunca el espacio", en forma análoga a lo realizado en la sección III en relación con las integrales bielectrónicas y se integra luego en esas regiones. Este procedimiento haría más efectiva la integración numérica en algunas de dichas regiones.

Si se particulariza a orbitales atómicos gaussianos, en la sección II.1-c se presentó además una alternativa nueva que, basada en la descomposición del operador diamagnético (ver ecuación (59)), brinda una posibilidad directa de correlacionar los valores de la densidad de carga electrónica en los sitios de los núcleos acoplados con la contribución diamagnética a las constantes de acoplamiento.

A partir de los ejemplos tratados en la sección II.1-c queda claro que para las aplicaciones de estos algoritmos es muy conveniente analizar las contribuciones de los OML's que provienen del entorno de los núcleos acoplados. Para ilustrar la importancia de esto, se cita a los acoplamientos geminales (${}^2J_{A-B}$). Dentro de esta clase, los acoplamientos ${}^2J_{Se-Se}$ merecen un comentario. En un estudio reciente /79/ sobre alquenos sustituidos se comprobó que los pares no ligantes de los selenios acoplados 'cancelan' las contribuciones al término diamagnético de los enlaces que los conectan. Esto ocurre por la ubicación de dichos orbitales moleculares respecto a la esfera que definen los núcleos de Se. El resultado es una contribución completamente despreciable frente a ${}^2J_{Se-Se}^{SOP}$ que es la dominante en este acoplamiento. Algo similar ocurre con los acoplamientos ${}^2J_{H-H}$, aunque ${}^2J_{H-H}^{SOD}$ es la contribución mayor entre todas en la familia de etilenos sustituidos, como una consecuencia de que los OML's que representan los enlaces C-H que "unen" a los protones con el carbono, por estar 'dentro de la esfera', poseen una contribución negativa grande en valor absoluto (ver acoplamiento geminal H-H en el etileno, Tabla 5). De este análisis surge que las diferencias de ${}^2J_{H-H}^{SOD}$ en distintos compuestos se deben a cómo influyen la posición y orientación de los OML's, situados fuera de la esfera definida por los protones acoplados. De las restantes contribuciones a ${}^2J_{H-H}$, la única relevante es la de Fermi y resulta que los valores ab-initio (en base 6-31G**) no siguen correctamente la tendencia experimental como sí lo hace la contribución Spin-Orbital Diamagnética.

Para finalizar este informe, se describen a continuación los aspectos salientes del método ideado como parte de este trabajo para realizar cálculos con bases atómicas exponenciales, que son más flexibles y más aptas para el cálculo de constantes de acoplamientos de spines nucleares en RMN. Como se mencionó en la sección II-2, los orbitales atómicos hidrogenoides dan la posibilidad de describir adecuadamente la función de onda molecular en los sitios de los núcleos. También los OML's que se obtienen con esta base atómica es de esperar que posean el comportamiento asintótico correcto. Es decir, que con un número relativamente pequeño de ellos un enlace y su antienlace o un par no ligante que estén lejos (con referencia a los núcleos acoplados) debido al decaimiento exponencial estaría correctamente descrito. En las secciones III-c.5 y III-c.6 se dan las únicas aplicaciones numéricas concretas realizadas hasta la fecha del método delineado en la sección III-b. Es altamente gratificante poder comunicar que dichos resultados exceden las expectativas, pues todas las fuentes de errores inherentes en el método nuevo son controlables. Como continuación natural de esto, es importante hacer notar que existe la posibilidad de

explotar la completitud de la base de funciones $U_{lmn}(\vec{r})$ (ver sección III-b.1) para iniciar un estudio de la aplicación de esquemas de aceleración de la convergencia de las series (ver ecs. (124) y (179)). Puesto que las deducciones realizadas en la sección III-b.6 dan una adecuada fundamentación para dilucidar el comportamiento del error de truncamiento de las series que representan las integrales bielectrónicas. La experiencia adquirida con los cálculos mencionados indica que se reproducen mejor las integrales tri y cuatricéntricas que las mono y bicéntricas, siendo los casos desfavorables aquellos con exponentes orbitales grandes, es decir, los que corresponden a las capas internas de los átomos pesados. Lo anterior se puede expresar mejor con N y L , que son los números que indican el valor máximo de n y l respectivamente, en las sumas parciales, ver ecuaciones (66), (111) y (116). Si se considera que $N \sim L \sim 20$ hay un número total de términos $\sim N L^2$, (si no se trunca la suma sobre m , ver ecuación (93)) que es del orden de $8 \cdot 10^3$ para los ejemplos de la sección III-c.5. Si se compara lo anterior con el número de términos necesarios para reproducir una integral monocéntrica, cuyo integrando posea simetría esférica, esto es $l = m = 0$ y con $N \sim 20$, entonces el cálculo no arroja la misma precisión que para los ejemplos comentados en el texto. Para obtener errores relativos razonables se debe considerar $N \sim 150$, que en este caso es el número de términos en la suma parcial, el cual debe contrastarse con el anterior NL^2 , que se obtuvo con un N más bajo. Por ello, actualmente se estudian varios esquemas de aceleradores de la rapidez de convergencia de las series, pues mantener N y L en órdenes bajos (menores que ~ 20) reduce notablemente el número de términos en los aproximantes. Todos estos desarrollos están orientados a que se logre un esquema de evaluación de integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\rho\sigma)$ que tenga un requerimiento computacional que crezca como $N_{orb}^2 n_{ter}$, donde N_{orb} es el número de OA's y n_{ter} es el número de términos en los aproximantes, con la propiedad de que n_{ter} no varíe apreciablemente de un sistema a otro.

Estas consideraciones indican que el método propuesto como parte importante en esta tesis, presenta perspectivas promisorias para encarar en forma realista un problema /80,81/ que hace muchos años pero que hasta el presente no pudo resolverse en forma satisfactoria: realizar cálculos autoconsistentes para obtener funciones de onda moleculares empleando bases de orbitales de Slater. No obstante, también es importante destacar que el método que se describe en esta tesis permite encarar una tarea aún más ambiciosa: realizar ese tipo de cálculos empleando diversas bases de orbitales atómicos. Entre las diversas posibilidades que se vislumbran puede mencionarse el empleo de otros tipos diferentes de orbitales

atómicos, tales como hidrogenoides o variedades de ellos. En los momentos de finalizar la redacción de esta tesis se ha encarado, en colaboración con especialistas del Departamento de Matemática (F.C.E.F-Q.yN.-UNRC), la confección de un programa de cómputos que permita calcular funciones de onda moleculares de esas características en forma sistemática. Durante el curso de los próximos meses se espera contar con los primeros resultados. Las primeras etapas de análisis de esos resultados deberán consistir en evaluar en forma comparativa la calidad de los resultados obtenidos y las respectivas demandas computacionales con los que proveen los métodos que se usan habitualmente en la Química Cuántica.

Si los resultados son tan promisorios como se espera, deberá encontrarse en un futuro cercano un amplio plan de acción que deberá contemplar en una primera etapa, las siguientes actividades: a) incluir en dicho programa subrutinas que permitan optimizar las estructuras geométricas como para minimizar la energía total; b) desarrollar programas adecuados que permitan calcular a partir de la teoría de perturbaciones, diversas propiedades de respuesta incluyendo orbitales atómicos como los que se citan más arriba. Este punto será particularmente importante para el cálculo del término de contacto de Fermi de las constantes de acoplamiento indirecto de spin que se miden por medio de la RMN. Se espera que tanto los orbitales del tipo de Slater como los hidrogenoides mejoren la descripción de la densidad electrónica en las vecindades de los núcleos acoplados. c) Desarrollar métodos que permitan calcular la energía de correlación electrónica. Actualmente ya se ha logrado resolver un cierto tipo de integrales que figuran en el método de interacción de configuraciones del tipo Hylleraas /78/.

En resumen, se espera que el método desarrollado como parte de esta tesis permita dar un paso importante en la resolución efectiva de varios problemas conocidos.

APENDICE 1

En este apéndice se realizan las transformaciones de coordenadas para cada una de las integrales de la ecuación (55), que provienen de la partición de la integral (53) en las regiones mostradas en la Figura 1. Dichas transformaciones, en esencia cambian las coordenadas cilíndricas a otras que son apropiadas para realizar la integración numérica con el método de cuadratura de Gauss-Legendre.

A1.1 REGION 1

La integral correspondiente a la región 1 es:

$$[(I_{AB})_1]_1 = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{D/2} d\rho \int_{-R(\rho)}^{R(\rho)} dz F_1(\rho, \gamma, z) \quad (1.1)$$

donde:

$$R(\rho) = [(D/2)^2 - \rho^2]^{1/2} \quad (1.2)$$

$$F_1(\rho, \gamma, z) = \frac{\rho [\rho^2 + z^2 - (D/2)^2] [\psi_1^{loc}(\rho, \gamma, z)]^2}{([\rho^2 + (z+D/2)^2] [\rho^2 + (z-D/2)^2])^{3/2}} \quad (1.3)$$

Los siguientes cambios de coordenadas :

$$\gamma = \pi(v+1) \quad -1 \leq v \leq 1 \quad (1.4)$$

$$\rho = D(t+1)/4 \quad -1 \leq t \leq 1 \quad (1.5)$$

$$z = u R(\rho) \quad -1 \leq u \leq 1 \quad (1.6)$$

hacen posible el cálculo con cuadratura de Gauss-Legendre, de la integral 1.1, la expresión final es:

$$[(I_{AB})_1]_1 = \frac{D\pi}{4} \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dt \int_{-1}^1 dv \Gamma_1(\rho(t), \gamma(v), z(t, u)) R(\rho(t)) \quad (1.7)$$

A1.2 REGION 2

La integral correspondiente a la región 2 es :

$$[(I_{AB})_i]_2 = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{D/2} d\rho \int_{-\infty}^{R(\rho)} dz F_i(\rho, \gamma, z) \quad (1.8)$$

donde $R(\rho)$ y $F_i(\rho, \gamma, z)$ están dados en las ecuaciones 1.2 y 1.3 respectivamente. Los siguientes cambios de coordenadas :

$$\gamma = \pi(v+1) \quad -1 \leq v \leq 1 \quad (1.9)$$

$$\rho = \frac{D}{4}(t+1) \quad -1 \leq t \leq 1 \quad (1.10)$$

$$z = \frac{2R(\rho)}{u-1} \quad -1 \leq u \leq 1 \quad (1.11)$$

hacen posible el cálculo, con cuadratura de Gauss-Legendre, de la integral (1.8) :

$$[(I_{AB})_i]_2 = \frac{\pi D}{2} \int_{-1}^1 dv \int_{-1}^1 dt \int_{-1}^1 du \frac{F_i(\rho(t), \gamma(v), z(t, u)) R(\rho(t))}{(u-1)^2} \quad (1.12)$$

A1.3 REGION 3

La integral correspondiente a la región 3 es:

$$[(I_{AB})_i]_3 = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{D/2} d\rho \int_{R(\rho)}^{\infty} dz F_i(\rho, \gamma, z) \quad (1.13)$$

donde $R(\rho)$ y $F_i(\rho, \gamma, z)$ están dadas en las ecuaciones 1.2 y 1.3 respectivamente. Los siguientes cambios de coordenadas :

$$\gamma = \pi(v+1) \quad -1 \leq v \leq 1 \quad (1.14)$$

$$\rho = \frac{D}{4}(t+1) \quad -1 \leq t \leq 1 \quad (1.15)$$

$$z = \frac{2 R(\rho)}{u+1} \quad -1 \leq u \leq 1 \quad (1.16)$$

nos permiten calcular, utilizando cuadratura de Gauss-Legendre, la integral (1.13):

$$[(I_{AB})_i]_3 = \frac{D \pi}{2} \int_{-1}^1 dv \int_{-1}^1 dt \int_{-1}^1 du \frac{F_i(\rho(t), \gamma(v), z(t, u)) R(\rho(t))}{(u+1)^2} \quad (1.17)$$

A1.4 REGION 4

La integral correspondiente a la región 4 es :

$$[(I_{AB})_i]_4 = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{D/2}^{\infty} d\rho \int_{-D/2}^{D/2} dz F_i(\rho, \gamma, z) \quad (1.18)$$

donde $F_i(\rho, \gamma, z)$ está dada en la ecuación 1.3 . Los siguientes cambios de coordenadas:

$$\gamma = \pi (v + 1) \quad -1 \leq v \leq 1 \quad (1.19)$$

$$\rho = \frac{D}{(t + 1)} \quad -1 \leq t \leq 1 \quad (1.20)$$

$$z = \frac{D u}{2} \quad -1 \leq u \leq 1 \quad (1.21)$$

nos permiten calcular, utilizando cuadratura de Gauss-Legendre, la integral (1.18):

$$[(I_{AB})_i]_4 = \frac{\pi D^2}{2} \int_{-1}^1 dv \int_{-1}^1 dt \int_{-1}^1 du \frac{F_i(\rho(t), \gamma(v), z(u))}{(t+1)^2} \quad (1.22)$$

A1.5 REGION 5

La integral correspondiente a la región 5 es:

$$[(I_{AB})_i]_5 = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{D/2}^{\infty} d\rho \int_{-\infty}^{-D/2} dz F_i(\rho, \gamma, z) \quad (1.23)$$

donde $F_i(\rho, \gamma, z)$ está dada en la ecuación (1.3). Los siguientes cambios de coordenadas :

$$\gamma = \pi (v + 1) \quad -1 \leq v \leq 1 \quad (1.24)$$

$$\rho = \frac{D}{(t + 1)} \quad -1 \leq t \leq 1 \quad (1.25)$$

$$z = \frac{D}{(u - 1)} \quad -1 \leq u \leq 1 \quad (1.26)$$

nos permiten calcular, utilizando cuadratura de Gauss-Legendre, la integral (1.23):

$$[(I_{AB})_i]_5 = \pi D^2 \int_{-1}^1 dv \int_{-1}^1 dt \int_{-1}^1 du \frac{F_i(\rho(t), \gamma(v), z(u))}{((t+1)(u-1))^2} \quad (1.27)$$

A1.6 REGION 6

La integral correspondiente a la región 6 es :

$$[(I_{AB})_i]_6 = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{D/2}^{\infty} d\rho \int_{D/2}^{\infty} dz F_i(\rho, \gamma, z) \quad (1.28)$$

donde $F_i(\rho, \gamma, z)$ está dada en la ecuación (1.3). Los siguientes cambios de coordenadas :

$$\gamma = \pi (v + 1) \quad -1 \leq v \leq 1 \quad (1.29)$$

$$\rho = \frac{D}{(t + 1)} \quad -1 \leq t \leq 1 \quad (1.30)$$

$$z = \frac{D}{(u + 1)} \quad -1 \leq u \leq 1 \quad (1.31)$$

nos permiten calcular, utilizando cuadratura de Gauss-Legendre, la integral (1.28):

$$[(I_{AB})_i]_6 = \pi D^2 \int_{-1}^1 dv \int_{-1}^1 dt \int_{-1}^1 du \frac{F_i(\rho(t), \gamma(v), z(u))}{((t+1)(u+1))^2} . \quad (1.32)$$

APENDICE 2

En el presente apéndice se demuestra la ecuación (58) siguiendo dos caminos distintos. Uno es por integración de la identidad (57) y el otro corresponde a la "evaluación directa" de la ecuación (56) en coordenadas esféricas.

1) Integración de la Identidad (57)

Reemplazando la ecuación (57) en la ecuación (56), se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{ODD} &= \frac{1}{2} \int dV \nabla^2 (r_A r_B)^{-1} + 2\pi \int dV \left\{ \frac{\delta(\vec{r}-\vec{A})}{r_A} + \frac{\delta(\vec{r}-\vec{B})}{r_B} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \int dV \nabla^2 (r_A r_B)^{-1} + \frac{4\pi}{|\vec{A} - \vec{B}|}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

El primer término (T1) de la ecuación (2.1) se puede integrar en coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned} \text{T1} &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \frac{\partial^2 (r_A r_B)^{-1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (r_A r_B)^{-1}}{\partial y^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 (r_A r_B)^{-1}}{\partial z^2} \right\}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

y resulta que cada una de las integrales en la ecuación (2.2) da cero. Pues por ejemplo, si se considera la integración sobre x de la primera, se tiene:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial^2 (r_A r_B)^{-1}}{\partial x^2} &= \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| \frac{\partial (r_A r_B)^{-1}}{\partial x} \right|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

como una consecuencia del comportamiento de la función $f(x) = \partial (r_A r_B)^{-1} / \partial x$ para z e y fijos. Por lo tanto, se obtiene la ecuación (58) a partir de las ecuaciones dadas en esta sección del apéndice.

2) Integración directa de la ecuación (56)

Si la ecuación (56) se expresa en coordenadas esféricas entonces es posible la integración de cada una de las variables, como se realiza explícitamente a continuación:

$$\begin{aligned}
 \text{ODD} &= \int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \frac{\vec{r} \cdot (\vec{r} - \vec{D})}{r^3 (r^2 + D^2 - 2 D r \cos(\theta))^{3/2}} \\
 &= 2\pi \int_0^{\infty} dr \int_{-1}^1 du \frac{(r - D)}{(r^2 + D^2 - 2 D r u)^{3/2}} \\
 &= 2\pi \int_{-1}^1 du \left| - (r^2 + D^2 - 2 D r u)^{-1/2} \right|_0^{\infty} \\
 &= 2\pi \int_{-1}^1 du \frac{1}{D} = \frac{4\pi}{D}, \tag{2.4}
 \end{aligned}$$

donde se eligió el sistema de coordenadas con origen en el núcleo A y su eje z orientado hacia el núcleo B, $D = |\vec{A} - \vec{B}|$ y $u = \cos(\theta)$.

APENDICE 3

En este apéndice se da un tratamiento detallado para evaluar la ecuación (59), más precisamente, su primer término (T1) dado por:

$$T1 = C_{AB} \frac{1}{2} \int dV \rho(\vec{r}) \nabla^2 (r_A r_B)^{-1} \quad (3.1)$$

Se considera explícitamente el caso en que $\rho(\vec{r})$ es una densidad hipotética (que se encuentra centrada en el punto \vec{V}) correspondiente a un orbital 1s gaussiano:

$$\rho(\vec{r}) = N_\gamma \exp(- \gamma | \vec{r} - \vec{V} |^2) \quad (3.2)$$

donde $N_\gamma = (2\gamma/\pi)^{3/4}$.

Si se aplica la ecuación (186) al producto $(r_A r_B)^{-1}$ y se cambian las variables de forma análoga a la transformación (148), se obtiene:

$$\begin{aligned} (r_A r_B)^{-1} &= \pi^{-1} \int_0^\infty ds_1 \int_0^\infty ds_2 (s_1 s_2)^{-1/2} \exp(- s_1 r_A^2 - s_2 r_B^2) \\ &= \pi^{-1} \int_0^1 du \int_0^\infty dv [u(1-u)]^{-1/2} \exp[- D^2 u(1-u) v - | \vec{r} - \vec{P} |^2 v] \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde $D = | \vec{A} - \vec{B} |$ y $\vec{P} = \vec{B} + u (\vec{A} - \vec{B})$.

Tomando el laplaciano de $(r_A r_B)^{-1}$, la ecuación (3.3) se transforma en:

$$\begin{aligned} \nabla^2 (r_A r_B)^{-1} &= \frac{1}{\pi} \int_0^1 du \int_0^\infty dv [u(1-u)]^{-1/2} \exp[- D^2 u(1-u) v] \cdot \\ &\times \exp[- | \vec{r} - \vec{P} |^2 v] \left[- 6v + 4 [2v - u(1-u) v^2 D^2] \right]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

donde se utilizó explícitamente la expresión que adopta el laplaciano de un orbital gaussiano y se integró por partes en la variable v .

Si se emplea la ecuación (3.4) en la ecuación (3.1), resulta que la integración sobre las coordenadas espaciales conduce a la siguiente expresión:

$$T1 = \pi^{1/2} C_{AB} N_{\gamma} \int_0^1 du \int_0^{\infty} dv [u(1-u)]^{1/2} \exp\left\{ -D^2 u(1-u) v - \frac{\gamma v d_{pv}^2}{\gamma + v} \right\} \cdot \\ \times \left[\frac{1}{v + \gamma} \right]^{3/2} v \left[1 - 2 D^2 v u(1-u) \right] \quad (3.5)$$

donde $d_{pv}^2 = |\vec{P} - \vec{V}|^2$.

Los siguientes cambios de coordenadas en la ecuación (3.5):

$$u = \frac{1}{2} (1 + w) \quad \text{con} \quad -1 \leq w \leq 1, \\ v = \frac{1 + x}{1 - x} \quad \text{con} \quad -1 \leq x \leq 1, \quad (3.6)$$

permiten evaluar a T1 con el método de cuadratura de Gauss-Chebicheff sin ningún inconveniente numérico.

A continuación se listan las trayectorias que describen la ubicación de ρ en función de un parámetro x , utilizadas en las Figuras 5, 6 y 7:

para la Fig. 5 es $\vec{V}(x) = (x+D/2) \hat{k}$,

para la Fig. 6 es $\vec{V}(x) = x \hat{j} + (x+D/2) \hat{k}$,

para la Fig. 7 es $\vec{V}(x) = x \hat{j} + (D/2) \hat{k}$,

donde \hat{j} y \hat{k} son los versores en la dirección de las coordenadas cartesianas y y z respectivamente, x es un parámetro tal que $0 \leq x \leq 3$ (en unidades atómicas); D se fijó en 1.4 u.a. .

APENDICE 4

Con relación a la ecuación (129), aquí se realiza explícitamente la integración sobre la variable \vec{k} . Las funciones $\Lambda_{lmn}(\vec{k})$ definidas en la ecuación (131), están dadas por:

$$\Lambda_{lmn}(\vec{k}) = \int dV \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}) U_{lmn}^*(\vec{r}) = 4\pi (\pi/2)^{1/2} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) \cdot \\ \times B_{ln} \int_0^R dr r J_{l+1/2}(k_{ln}r) J_{l+1/2}(kr) . \quad (4.1)$$

La integración sobre r en esta ecuación se lleva a cabo utilizando la ecuación 11.3.29 de la ref. /62, p. 484/, obteniéndose:

$$\Lambda_{lmn}(\vec{k}) = 4\pi (\pi/2)^{1/2} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) \frac{RB_{ln}}{(k^2 - k_{ln}^2)} \cdot \\ \times [k J_{\nu}(k_{ln}R) J_{\nu+1}(kR) - k_{ln} J_{\nu+1}(k_{ln}R) J_{\nu}(kR)] \quad (4.2)$$

donde $\nu = l + 1/2$. Cuando se introduce la ecuación (130) en la (129), la integral bielectrónica queda:

$$B \simeq (1/2\pi^2) \sum_{q_1 q_2} C_{q_1} C_{q_2}^* \int \frac{d^3k}{k^2} \Lambda_{q_1}^*(\vec{k}) \Lambda_{q_2}(\vec{k}) . \quad (4.3)$$

Reemplazando $\Lambda_{lmn}(\vec{k})$, dada por la ecuación (4.2) y utilizando las relaciones de recurrencia de las ecuaciones (80) y (83), se puede integrar sobre \vec{k} en la ecuación (4.3) y resulta para la parte angular :

$$\int \frac{d^3k}{k^2} \Lambda_{q_1}^*(\vec{k}) \Lambda_{q_2}(\vec{k}) = 8\pi^3 \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} B_{l_1 n_1} B_{l_2 n_2} J_{\nu}(k_1 R) J_{\nu}(k_2 R) R^2 \cdot \\ \times \int_0^R dk k \frac{J_{\nu-1}^2(kR)}{(k^2 - k_1^2)(k^2 - k_2^2)} \quad (4.5)$$

donde k_i simboliza $k_{i,0}$. Para la integración sobre k , se utilizarán las siguientes identidades /70, p. 671 y 952/:

$$J_{l-1/2}^2(kR) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\theta J_{(2l-1)}(2k \cos\theta R) \quad (4.6)$$

$$J_{(2l-1)}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} d\phi \sin((2l-1)\phi) \sin(x \sin\phi). \quad (4.7)$$

Con estas dos integrales, la integral en la ecuación (4.5) es:

$$Y = \frac{2}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\pi} d\phi \sin((2l-1)\phi) \int_0^R dk k \frac{\sin(sk)}{(k^2-k_1^2)(k^2-k_2^2)}, \quad (4.8)$$

donde $s = 2R \cos\theta \sin\phi$ ($s > 0$). La integración sobre k se realiza de acuerdo a las técnicas usuales en el plano complejo y resulta:

$$Y = \frac{2}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\pi} d\phi \sin((2l-1)\phi) \left\{ \frac{1}{2} \frac{\pi}{k_1+k_2} \frac{\cos(sk_2) - \cos(sk_1)}{k_2-k_1} \right\}. \quad (4.9)$$

Primero se considera el caso $k_1 \neq k_2$; para la integración sobre θ y ϕ es conveniente definir:

$$Y = Y_1 + Y_2, \quad (4.10)$$

donde,

$$Y_j = \frac{(-1)^j}{\pi(k_2^2 - k_1^2)} \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\pi} d\phi \sin((2l-1)\phi) \cos(2k_j R \sin\phi \cos\theta). \quad (4.11)$$

La integración sobre θ /70, p. 402/ conduce a:

$$Y_j = \frac{(-1)^j}{\pi(k_2^2 - k_1^2)} \int_0^{\pi} d\phi \sin((2l-1)\phi) J_0(2k_j R \cos\phi), \quad (4.12)$$

la que finalmente /70, p. 739/ da,

$$Y_j = \frac{\pi}{2} \text{sen}((1-1/2)\pi) J_{-(1-1/2)}(k_j R) J_{(1-1/2)}(k_j R) = 0 \quad (4.13)$$

en virtud de la ecuación (82).

En el caso de que $k_1 = k_2$, Y se transforma en:

$$Y = -\frac{R}{\pi k_1} \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\pi} d\phi \text{sen}((2l-1)\phi) \text{sen}\phi \cos\theta \text{sen}(2k_1 R \text{sen}\phi \cos\theta). \quad (4.14)$$

La integración sobre θ se realiza siguiendo la ref. /70, p. 402, ecuación (14) con $n=0$ / y conduce a:

$$Y = -\frac{R}{2k_1} \int_0^{\pi} d\phi \text{sen}((2l-1)\phi) \text{sen}\phi J_1(2k_1 R \text{sen}\phi). \quad (4.15)$$

La siguiente identidad,

$$\text{sen}((2l-1)\phi) \text{sen}\phi = \frac{1}{2} [\cos(2(l-1)\phi) - \cos(2l\phi)] \quad (4.16)$$

conjuntamente con los resultados de la ref. /70, p. 739, ec. (9)/ y la ref. /63, p. 46, ec. (7)/ dan finalmente:

$$Y = \frac{R}{4k_1} \pi \cos(l\pi) \frac{2 \text{sen}((1+1/2)\pi)}{\pi k_1 R} = \frac{1}{2k_1^2}. \quad (4.17)$$

La ecuación (4.17) y la expresión para las constantes de normalización B_{1n} cuando se las reemplaza en la ecuación (4.5) se obtiene:

$$\int \frac{d^3k}{k^2} \Lambda_{q_1}^*(\vec{k}) \Lambda_{q_2}(\vec{k}) = 8\pi^3 \delta_{q_1 q_2} / k_1^2. \quad (4.18)$$

Si este resultado se introduce en la ecuación (4.3), resulta la ecuación (129).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - Löwdin P.O. , Int. J. Quantum Chem., vol. XXIV, 1651-1683 (1986).
- 2 - Merzbacher E. , "Quantum Mechanics", (1970), Wiley, N.Y..
- 3 - Schiff L.I., "Quantum Mechanics, (1968), Mc Graw Hill, N.Y..
- 4 - Jörgensen P. and Simons J. , "Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry" , (1981) , Academic Press , N.Y..
- 5 - Linderberg J. and Öhrn Y. , Proc. Roy. Soc. London A285, 445 (1965) ; "Propagators in Quantum Chemistry", (1973), Academic Press , N.Y..
- 6 - Roothaan C.C.J. , Revs. Modern Phys., 23, 69 (1951).
- 7 - Szabo A. and Ostlund N.S. , "Modern Quantum Chemistry" , (1982) , Mcmillan Publishing Co. , Inc. , N.Y..
- 8 - Levine I. , "Quantum Chemistry", 3rd. edn. (1983), Allyn and Bacon, Boston.
- 9 - Pérez J.E. , Cuenya H.H. , Contreras R.H. , Ortiz F.S. , Grinberg H. , Ruiz de Azúa M.C. and Giribet C.G. , Theor. Chim. Acta , (1994) , 88 , 147-168.
- 10 - Pérez J.E. , Ortiz F.S. , Contreras R.H. , Giribet C.G. and Ruiz de Azúa M.C. , Journal of Molecular Structure (Theochem) , 210 , (1990) , 193-198.
- 11 - Weathford C.A. , Jones H.W. (eds.) , International Conference on ETO Multicenter Molecular Integrals (Tallahasee 1981) , (1982) , Reidel , Dordrecht.
- 12 - Clementi E. , MOTECC-90 , (1990) , ESCOM Leiden , Kinston N.Y. .
- 13 - Kowalewsky J. , Prog. NMR Spectrosc. , (1977).
- 14 - Myers R.J., Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy, Prentice-Hall Inc., (1973), Englewood Cliffs, New Jersey.
- 15 - Engelmann A.R. and Contreras R.H. , Int. J. Quantum Chem. , (1983) , 23 , 1033.
- 16 - Natiello M.A. and Contreras R.H. , Chem. Phys. Lett. , (1984) , 104 , 568.
- 17 - Contreras R.H. , Giribet C.G. , Ruiz de Azúa M.C. and Diz A.C. , "Recent Advances in Organic NMR Spectroscopy", (ed. Lambert J. and Rittner R.) , (1987) , Norrel , Landsville.
- 18 - Pople J.A. and Beveridge D.L. , "Approximate Molecular Orbital Theory", (1970), Mc Graw Hill , N. Y. .
- 19 - Contreras R.H. , Ruiz de Azúa M.C. , Giribet C.G. and Ferraro M.B. , "Nuevas tendencias en Qca. Cuántica", vol. 2 , (ed. Fraga S.) , (1989) , p. 307 , Consejo Superior de Investigaciones Científicas , Madrid.
- 20 - Ramsey N.F. , Phys. Rev. , (1953) , 91 , 303.
- 21 - Scuseria G.E. , Chem. Phys., (1986), 107, 417.
- 22 - Guest M.F., Saunders V.R. and Overill R.E. , Mol. Phys., (1978), 35, 427.

- 23 - Galasso V. , J. Mol. Struct. (Theochem), (1983), 93, 201.
- 24 - Scuseria G.E. and Contreras R.H. , Int. J. Quantum Chem., S20 (1986), 603.
- 25 - Overill R.E. and Guest M.F. , Chem. Phys. Lett., (1983), 98, 229.
- 26 - Lazzeretti P., Rossi E. and Zanasi , J. Chem. Phys., (1984), 80, 315.
- 27 - Galasso V., Lazzeretti P., Rossi E. and Zanasi R. , J. Chem. Phys., (1983), 79, 1554.
- 28 - Lee W.S. and Schulman J.M. , J. Chem. Phys. , (1979) , 70 , 1530.
- 29 - Bartlett R.J. , J. Phys. Chem., (1989), 93, 1697-1708.
- 30 - Mc Weeny R. , Proc. Roy. Soc. London A223, 63, (1954), 306.
- 31 - Oddershede J. , Adv. Quantum Chem. , 11 , (1978) , 275.
- 32 - Harris R.K. , "NMR Spectroscopy : A Physicochemical View", (1983) , Pitman , London.
- 33 - Corio P.L., Structure of High-Resolution NMR Spectra, (1966), Academic Press, N.Y..
- 34 - Hameca H.F. , "Quantum Chemistry", Addison-Wesley Publishing Company Inc., (1965), Dordrecht.
- 35 - Contreras R.H. and Facelli J.C. , "Advances in Theoretical and Physical Aspects of Spin-Spin Coupling Constants", Annual Reports on NMR Spectroscopy , vol. 27 , (1993) , Academic Press.
- 36 - Nehr Korn C, Purvis G.D. and Öhrn Y. , J. Chem. Phys., (1976), 64.
- 37 - Goscinski O. and Lukman B. , Chem. Phys. Lett., (1970), 7, 573.
- 38 - Diz A.C. , Giribet C.G. , Ruiz de Azúa M.C. and Contreras R.H. , Magnetic Resonance in Chemistry , (1987) , 25 , 883-888.
- 39 - Löwdin P.O. , Physical Review, (1965), vol. 139, 357.
- 40 - Schreider A. , "The Monte Carlo Method", (1966) , Pergamon , London.
- 41 - Matsuoka O. and Aoyama T. , J. Chem. Phys. , (1980) , 73 , 571.
- 42 - Atkinson K.E. , "An Introduction to Numerical Analysis", (1972) , Wiley , N. Y. .
- 43 - Amazigo J.C. , "Cálculo avanzado" , (1983) , McGraw Hill , México.
- 44 - Snyder L.C. and Basch H. , "Molecular wavefunctions", (1972) , Wiley , N. Y. .
- 45 - Schaeffer T. , Peeling J. and Wildman T.A. , Org. Mag. Res. , (1984) , 22 , 477.
- 46 - Contreras R.H. , Giribet C.G. , Natiello M. , Pérez J.E. , Rae I.D. and Weigold J.A. , Aust. J. Chem. , (1985) , 38 , 1779.
- 47 - Contreras R.H. , Natiello M.A. and Scusería G.E. , Mag. Res. Rev. , (1985) , 9 , 239.
- 48 - Cil V.M.S. and Philipsborn W. , Magnetic Resonance en Chemistry, (1989), vol. 27, 409-430.

- 49 - Kato T. , Commun. Pure Appl. Math., (1951), 10, 151 ; Ahlrichs R. , Chem. Phys. Lett., (1972), 15, 609.
- 50 - Ahlrichs R. , Chem. Phys. Lett., (1973), 18, 521 ; Pack R.T. and Byers-Brown W., J. Chem. Phys., (1966), 45, 556.
- 51 - Fernández Rico R., López R. and Ramirez G. , J. Chem. Phys. 91(7), (1989), 4204.
- 52 - Slater J.C., Quantum Theory of matter, 2nd ed. (1968), Mc Graw Hill, N.Y..
- 53 - Jones H.W. , Phys. Rev. A38, (1988), 1056.
- 54 - Grotendorst J. and Stienborn E.O. , J. Comp. Phys 61, (1985), 195.
- 55 - Fernández Rico R. , J. Comp. Chem. , vol. 14 , n° 10 , 1203-1211 , (1993).
- 56 - Grotendorst J., Weniger E.J. and Steinborn E.O. , Phys. Rev. A33, (1986), 3706.
- 57 - Hochstadt H. , Functions of Mathematical Physics, (1986), Dover Publ., N.Y..
- 58 - Jackson J.D. , Classical Electrodynamics, (1975), Wiley, N.Y..
- 59 - Smirnov V.I. , A course of higher Mathematics, (1964), Pergamon Press, Adison-Wesley, vol. II.
- 60 - Kreider D.L., Kuller R.G., Östberg D.R. and Perkins G. , Intruducción al Análisis Lineal, (1971), parte 2, Fondo Educativo Interamericano, México (Traducción de: An introduction to linear analysis, (1966), Adison Wesley).
- 61 - Brink D.M. and Satchler G.R. , Angular Momentum, 2nd. edn., (1972), Clarendon, Oxford, p. 18.
- 62 - Abramowitz M. and Stegun I.E. (eds.) , Handbook of Mathematical Functions, (1972), National Bureau of Standards, Applied Mathematical Series.
- 63 - Watson G.N. , A treatise on the theory of Bessel functions, (1966), University Press, chap. XVIII.
- 64 - Smirnov V.I. , Integral equations and partial differential equations, (1964), Pergamon Press, Addison-Wesley, London, vol. IV.
- 65 - a) Merzbacher E. , Quantum Mechanics, (1970), Wiley, N.Y..
 b) Sansone G. , Orthogonal functions, (1959), Interscience, N.Y., p. 398.
- 66 - Weniger E.J., Grotendorst J. and Steinborn E.O. , Phys. Rev. A33, (1986), 3688.
- 67 - Steinborn E.O. , NATO Advanced Atudy Institute on Methods in Computational Molecular Physics, Lectures Notes, (Plenum, N.Y., 1982), chap. 5.
- 68 - Shavitt I. and Karplus M. , J. Chem. Phys, (1965), 43, 398.
- 69 - Magnus W., Oberhettinger F. and Soni R.P. , Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics, (1966), Springer Verlag, N.Y..
- 70 - Gradshtein I.S. and Ryzhik I.M. , Tables of integrals, series and products, (1973), A. P. Inc. .
- 71 - Boys S.F. , Proc. Roy. Soc. (London) A200, (1950), 542.

- 72 - Cesco J.C., Denner C.C., Rosso A.E., Pérez J.E., Ortiz F.S., Contreras R.H., Giribet C.G., and Ruiz de Azúa M.C., *J. Comp. Chem.*, en prensa.
- 73 - Olver F.W. (ed.) , *Bessel Function*, (Part III: Zeros and associated values), (1960), University Press, Cambridge.
- 74 - Vetterling W. and Tenkolsky , *Numerical Recipes in Fortran*, (1986), Cambridge University Press.
- 75 - Graovac A., Monkhorst H.J. and Zivkovic T. , *Int. J. Quantum Chem.*, (1973), 7, 233.
- 76 - Stoer J. and Bulirsch R. , *Introduction to Numerical Analysis*, (1980), Springer-Verlag N.Y..
- 77 - Kutzelnigg W. , *Theor. Chim. Acta*, (1985), 68, 445.
- 78 - Pérez J.E. , Cuenya H.H. , Contreras R.H. , Ortiz F.S. , Grinberg H. , Ruiz de Azúa M.C. and Giribet C.G. , *Int. J. Quantum Chem.*, S28, (1994), 39-48.
- 79 - Cavasotto C.N., Giribet C.G., Ruiz de Azúa M.C., Contreras R.H., and Pérez J.E., *Journ. Mag. Res.*, (1990), 87, 209-219.
- 80 - Bouferguene A. , Fares M. and Rinaldi D. , *J. Chem. Phys.* , 100 (11) , 8156, (1994).
- 81 - Fernández Rico J. , López R. , Ramírez G. and Tablero C. , *J. Chem. Phys.* , 101 (11) , 9807, (1994).

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

HF	Hartree-Fock
SCF	Campo autoconsistente
CI	Interacción de configuraciones
HCI	Interacción de configuraciones de Hylleraas
CC	Cluster acoplado
RMN	Resonancia magnética nuclear
IPPP	Proyecciones internas del propagador de polarización
CHF	Hartree-Fock acoplado
CF	Contacto de Fermi
SD	Spin dipolar
SOP	Spin orbital paramagnético
SOD	Spin orbital diamagnético
OML	Orbital molecular localizado
OM	Orbital molecular
OA	Orbital atómico
OMR	Orbital molecular relocalizado
IOD	Interacción orbital diamagnética
INDO	Aproximación intermedia del overlap diferencial
TS	A través del espacio
LCAO	Combinación lineal de orbitales atómicos
ETO	Orbital del tipo exponencial



U.N.R.C.
Biblioteca Central



45004

45004