



CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS

*Cálculo eficiente tensores de apantallamiento magnético considerando efectos
relativistas, mediante la teoría de los funcionales de la densidad auxiliar -
GIAO*

Tesis para obtener el título de
MAESTRA EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Presenta

Q. Cristina Gabriela Bernal Candelaria

Director: Dr. Bernardo Antonio Zúñiga Gutiérrez

Codirector: Dr. Roberto Flores Moreno

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Teórica del Departamento de Química de la Universidad de Guadalajara, dentro del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Contando con el apoyo de la beca de maestría nacional número 748038 del CONACYT.

Agradecimientos

Director Bernardo Zúñiga y Co-Director Roberto Flores, CONACYT, Universidad de Guadalajara, profesores del posgrado, compañeros, amigos y familia; que ante las dificultades presentadas estos últimos años demostraron un apoyo incondicional, fortaleza, resiliencia y al final todos salimos adelante, gracias totales!

Índice general

1. Introducción	1
2. Teoría del funcional de la densidad auxiliar	5
2.1. Teoría del funcional de la densidad	5
2.2. Método de Kohn-Sham	6
2.3. Uso de bases gaussianas centradas en los átomos	7
2.4. Ajuste variacional del potencial de Coulomb	8
2.5. Teoría de funcionales de la densidad auxiliar	10
3. Cálculo de desplazamientos químicos	13
3.1. Modificación de la base	14
3.1.1. Base primaria	14
3.1.2. Base auxiliar	14
3.2. Modificaciones del hamiltoniano monoelectrónico	15
3.3. Derivadas de la densidad con respecto al campo magnético externo	15
3.4. Desplazamientos químicos	16
3.5. Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto a un momento nuclear	18
3.6. Contribución diamagnética	19
3.7. Derivada de la matriz de densidad con respecto al campo externo	22
3.8. Derivada de la matriz de traslape	22
3.9. Derivada de la matriz de Kohn-Sham	23
3.10. Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al campo externo	24
3.11. Contribución paramagnética	25

4. Efectos relativistas en desplazamientos químicos	27
4.1. Ecuación de onda relativista	27
4.1.1. Ecuación de Klein-Gordon	27
4.1.2. Ecuación de Dirac	28
4.1.3. Eliminación de información del positrón	29
4.1.4. Aproximación regular de orden cero	30
4.2. Correcciones relativistas escalares con pseudopotenciales	31
4.2.1. Potenciales efectivos de core	32
4.2.2. Potenciales modelo de core	33
4.3. Correcciones relativistas escalares con aproximación regular	35
4.3.1. Potencial modelo	36
4.3.2. Efecto del campo magnético	38
4.3.3. Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al campo magnético	38
4.3.4. Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al momento nuclear	40
4.3.5. Corrección diamagnética	41
4.3.6. Corrección paramagnética	43
5. Resultados	45
5.1. Detalles computacionales	45
5.2. Validación	46
5.2.1. Estado de referencia	46
5.2.2. Correcciones escalares relativistas en apantallamientos	48
5.3. Magnitud de la corrección relativista	48
5.3.1. Comparación con valores no relativistas	48
5.3.2. Comportamiento del potencial modelo	49
5.4. Comparación con pseudopotenciales	52
5.5. Importancia del acoplamiento espín-órbita	54
5.6. Sensibilidad de los resultados	55
5.6.1. Funcional de intercambio-correlación	57
5.6.2. Base primaria	57

5.6.3. Base auxiliar	58
5.6.4. Efecto del tamaño y tipo de malla de integración	60
5.7. Análisis de eficiencia	62
5.8. Aplicación al complejo Xe@Cucurbituril	64
6. Conclusiones y perspectivas	67
6.1. Conclusiones	67
6.2. Perspectivas	69
A. Abreviaciones	71

Índice de tablas

5.1. Validación de energías de referencia	46
5.2. Validación del software	47
5.3. Magnitud de la corrección relativista	49
5.4. Efectos relativistas en desplazamientos químicos de ^{17}O , apantallamientos químicos absolutos de ^{17}O y comparación con resultados de pseudopotenciales.	53
5.5. Efectos relativistas en desplazamientos químicos de metales	54
5.6. Comparación con resultados que incluyen acoplamiento espín-órbita	55
5.7. Geometrías de sistemas de mercurio	56
5.8. Efecto del cambio de funcional	57
5.9. Efecto del cambio de base en átomo vecino	58
5.10. Efecto del cambio de base en mismo átomo	59
5.11. Efecto del cambio de base auxiliar	59
5.12. Efecto del cambio de malla de integración	60
5.13. Apantallamientos químicos absolutos en complejo de CB6 con xenón	65

Índice de figuras

1.1. Estructura de cucurbituril	3
5.1. Gráfico de función de amortiguamiento relativista	50
5.2. Gráfico de una función gaussiana	51
5.3. Gráficos logarítmicos de función de amortiguamiento relativista	52
5.4. Gráficos de tiempo de cómputo	63

Resumen

En esta tesis se deriva la formulación para el cálculo de desplazamientos químicos considerando correcciones relativistas en el marco de teoría de funcionales de la densidad auxiliar (ADFT, del inglés *auxiliary density functional theory*). Las correcciones relativistas consideradas son de tipo escalar bajo la aproximación regular de orden cero (ZORA, del inglés *zero order regular approximation*). Se considera un enfoque de teoría de perturbaciones independiente del tiempo donde las funciones de base se hacen dependientes del campo magnético mediante el esquema de orbitales atómicos que incluyen el gauge (GIAO, del inglés *gauge including atomic orbitals*).

El documento contiene detalles de la derivación primero de los desplazamientos químicos sin correcciones relativistas y después aclara como deben hacerse las correcciones como adiciones a los términos no relativistas. La derivación de las correcciones en el marco de ADFT es novedosa. Se hace una discusión de las similitudes con la contraparte no relativista. Se explica la necesidad de utilizar la integración numérica en una malla tridimensional y se obtienen resultados numéricos para sistemas que contienen metales de los tres periodos de transición. Finalmente se presenta un ejemplo de aplicación al complejo de xenón con cucurbituril de seis unidades monoméricas.

Se programó la corrección en el programa deMon2k. Se validó la implementación comparando sus resultados con valores de la literatura para correcciones relativistas escalares. Se analizó la sensibilidad de los resultados a los cambios de base primaria, a la base auxiliar, al funcional de intercambio-correlación y a la malla de integración tridimensional. Se encontró que se requieren bases grandes para tener valores confiables, la base auxiliar generada bajo el protocolo GEN-A2* es suficiente, el funcional PW91 ofrece un buen compromiso entre costo y confiabilidad, los resultados son sensibles a la malla de integración y esta sensibilidad es claramente originada en la corrección relativista paramagnética del desplazamiento químico.

Capítulo 1

Introducción

La RMN es una herramienta poderosa en la espectroscopía que se usa comúnmente en la investigación de compuestos orgánicos y organometálicos, especialmente para analizar su estructura molecular cuando se requieren hacer mediciones multinucleares. Esta tiene aplicaciones en distintas áreas de la química, la medicina, la biología y en la física del estado sólido. Es por ello que hoy en día distintos grupos de investigación están interesados en el análisis por RMN de sistemas orgánicos. Particularmente los núcleos más investigados en RMN son los de los isótopos hidrógeno-1 (1H), carbono-13 (^{13}C), nitrógeno-15 (^{15}N), flúor-19 (^{19}F), silicio-29 (^{29}Si) y fósforo-31 (^{31}P).

La utilidad de la espectroscopia de RMN en química no está basada solo en la diferenciación entre elementos, sino en la capacidad de distinguir un mismo tipo de núcleo respecto al ambiente químico que lo rodea en la molécula. La frecuencia de resonancia de cada núcleo se ve influenciada por la distribución de los electrones en los enlaces químicos, por lo tanto la frecuencia de resonancia de un núcleo específico depende de la estructura molecular [16]. El efecto producido por los cambios en el ambiente químico en los núcleos que se estudian mediante RMN es conocido como el desplazamiento químico de la frecuencia de resonancia.

El cálculo teórico de los desplazamientos químicos es la línea de investigación principal de esta tesis. La predicción teórica de parámetros espectroscópicos asociados a los cambios energéticos en la RMN es bastante útil pues puede mejorar significativamente la información extraída de los espectros, teniendo un mejor alcance en la interpretación y obtención de información de las pro-

propiedades del sistema molecular en estudio. La interpretación detallada de distintos parámetros magnéticos obtenidos computacionalmente provee una conexión directa con el experimento y, por tanto, con la estructura electrónica de las moléculas [1]. En particular la determinación de desplazamientos químicos por métodos mecano cuánticos no solo constituye información importante para el área teórica sino que también puede resultar de utilidad para los químicos experimentales al momento de interpretar sus mediciones [2].

La mecánica cuántica nos permite entender teóricamente distintos fenómenos, entre ellos algunos relacionados con la RMN. Sin embargo, esto se complica si las partículas que constituyen el sistema alcanzan velocidades muy altas de manera que comiencen a ser una fracción considerable de la velocidad de la luz ($c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$). En ese caso lograr predicciones confiables requiere considerar efectos relativistas. Estos efectos surgen en las moléculas que contienen átomos de número atómico grande, pues en ellos los electrones experimentan un fuerte potencial de atracción coulombica que los hará alcanzar velocidades semejantes a la velocidad de la luz.

Los desarrollos metodológicos amplían el rango de posibles aplicaciones al incluir efectos relativistas, efectos de solvente o dinámicos así como contribuciones de correlación electrónica en mayor detalle. Actualmente distintos paquetes de software de química computacional son capaces de calcular parámetros de Resonancia Magnética Nuclear, considerando los efectos relativistas. El deMon2k, (del francés *densité of Montréal*) [3,4] ha sido habilitado para realizar cálculos de propiedades magnéticas por Zúñiga-Gutiérrez y colaboradores [5–8]. Incluso se ha considerado la inclusión de efectos relativistas mediante el uso de pseudopotenciales [5,9], excluyendo el caso en que el pseudopotencial se encuentra en el átomo del cual se desea evaluar el desplazamiento químico. El uso de pseudopotenciales implica no calcular los electrones de capas internas (electrones de core). Esta idea cobró popularidad en aplicaciones donde las propiedades se deben a los electrones de valencia, como el enlace químico, resonancia de sistemas conjugados, deslocalización electrónica en sólidos, etc. Pero en el caso de la RMN las propiedades calculadas involucran fuertemente a los electrones de capas internas y por esta razón no se puede calcular propiedades de núcleos en los átomos que portan pseudopotenciales.

El objetivo principal del presente trabajo ha sido el extender la funcionalidad del deMon2k para tratar efectos relativistas en los cálculos de RMN de manera que se pueda aprovechar su

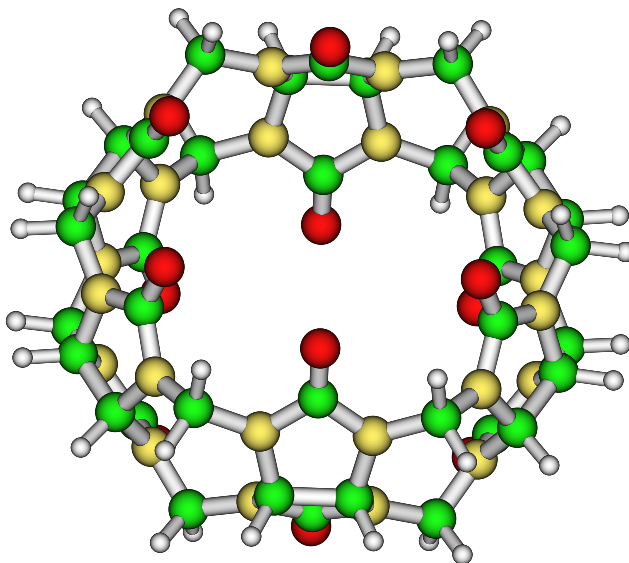


Figura 1.1: Estructura de cucurbituril CB. Los colores de los átomos son: Carbono (C) verde, nitrógeno (N) amarillo, oxígeno (O) rojo e hidrógeno (H) gris claro. Grupo puntual C_{6h} . En el complejo el átomo de Xe queda atrapado a la mitad del anillo, en el plano ecuatorial del CB.

gran eficiencia pero se recuperen también los efectos relativistas en las propiedades magnéticas. En particular se ha elegido como primera propiedad a calcular los desplazamientos químicos de RMN. El trabajo incluye como objetivos la formulación, la implementación en deMon2k, la validación y probar la eficiencia aplicando el método a un sistema modelo donde los efectos relativistas sean esenciales para recuperar los desplazamientos químicos. La formulación se basa en la teoría del Funcional de la Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) [10, 11] en su variante llamada ADFT [12] en combinación con el esquema de GIAO. Nos referimos de manera conjunta como ADFT-GIAO. Esta metodología ha demostrado tener una alta eficiencia computacional para el cálculo de propiedades magnéticas siendo posible el modelado de sistemas hasta 1000 átomos [13].

Hoy en día se realizan estudios sobre agentes de contraste que son utilizados en la resonancia magnética de imagen (MRI, del inglés *Magnetic Resonance Imaging*) tales como el gadolinio (III).

Estas investigaciones tienen como fin describir mecanismos de relajación, estudiar la resistencia a la liberación de los iones metálicos, factores que pueden influenciar en el mecanismo de acción del agente, entre otros. Distintos estudios realizados en este momento con el isótopo ^{129}Xe son debido a su estabilidad, abundancia y baja toxicidad, además de poder ser funcionalizado con complejos compuestos por dos o más moléculas (anfitrión-huésped) y ser utilizados como biosensores [14,15]. Por esta razón para la aplicación modelo se ha decidido calcular desplazamientos químicos del isótopo ^{129}Xe en el complejo con cucurbituril de seis unidades monoméricas que se muestra en la figura 1.1. El cálculo de apantallamientos magnéticos del ^{129}Xe en RMN es importante para entender las propiedades de dicho gas inerte usado como agente de contraste en la técnica médica de resonancia magnética de imagen. El estudio teórico mediante ADFT-GIAO relativista proveerá información detallada de los apantallamientos magnéticos de este sistema.

Capítulo 2

Teoría del funcional de la densidad auxiliar

2.1. Teoría del funcional de la densidad

La formulación realizada a continuación contiene algunas restricciones para simplificar dicho trabajo. A menos que se especifique explícitamente lo contrario, se asume un sistema de capa cerrada con la misma cantidad de electrones α y β , considerando que la densidad alfa, $\rho^\alpha(\vec{r})$, es idéntica a la densidad beta, $\rho^\beta(\vec{r})$. Además de utilizar unidades atómicas donde $\hbar = m_e = q_e = 1$. Escribimos aquí la energía de Hohenberg-Kohn [10] como una suma de funcionales de la densidad,

$$E_{HK} = T[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + F_{xc}[\rho] \quad (2.1)$$

donde T es el funcional de energía cinética, v es el potencial externo (no causado por los electrones), la doble integral corresponde a la interacción electrostática clásica de los electrones y F_{xc} es el funcional de intercambio y correlación. Para el caso de una molécula en ausencia de campos externos, el potencial v está dado por la atracción que ejercen los núcleos sobre cada electrón,

$$v(\vec{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{A}|} \quad (2.2)$$

Aquí A es el índice que recorre los diferentes núcleos atómicos presentes en la molécula, Z_A es el número atómico del núcleo A y $\vec{A}$ es el vector de posición correspondiente al mismo núcleo.

2.2. Método de Kohn-Sham

El enfoque de Kohn-Sham [11, 17] introduce la idea de un sistema ficticio de electrones no interactuantes que tiene la misma densidad que el sistema verdadero. El sistema ficticio se describe como en el caso de Hartree-Fock, [18, 19] una función de onda de N electrones que se representa por un determinante de Slater [20],

$$\Psi_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_1(\vec{x}_2) & \dots & \psi_1(\vec{x}_n) \\ \psi_2(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{x}_1) & \psi_N(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

donde $\vec{x}_i = (x_i, y_i, z_i, s_i)$ es el vector de coordenadas del i -ésimo electrón e incluye coordenadas espaciales y de espín. Por otro lado $\psi_j(\vec{x})$ es el j -ésimo espín-orbital que se compone de un orbital espacial, $\varphi_j(\vec{r})$ y una función de espín $\xi_j(s)$,

$$\psi_j(\vec{x}) = \varphi_j(\vec{r})\xi_j(s) \quad (2.4)$$

Cuando la función de onda se representa por un solo determinante de Slater la densidad electrónica del sistema ficticio está dada por la suma de las contribuciones de los orbitales ocupados,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j n_j \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) \quad (2.5)$$

donde n_j es el número de electrones en el j -ésimo orbital espacial. El índice j recorre todos los orbitales moleculares que en cantidad son los mismos que el número de funciones de base que se utilizan en el cálculo. Por supuesto, algunos de ellos están desocupados y no contribuyen a la densidad electrónica por que tienen $n_j = 0$. La energía cinética se sustituye por la del sistema ficticio que para una función de onda determinantal es,

$$T_s = \sum_j n_j \langle \varphi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_j \rangle = -\frac{1}{2} \sum_j n_j \sum_{w=x,y,z} \langle \varphi_j | \frac{\partial^2}{\partial w^2} | \varphi_j \rangle \quad (2.6)$$

Si realizamos una integración por partes,

$$\langle \varphi_j | \frac{\partial^2}{\partial w^2} | \varphi_j \rangle = \varphi_j^* \frac{\partial \varphi_j}{\partial w} \Big|_{w=-\infty}^{w=\infty} - \langle \frac{\partial \varphi_j}{\partial w} | \frac{\partial \varphi_j}{\partial w} \rangle \quad (2.7)$$

y además tomamos en consideración que todos los orbitales tienden a cero en el límite de distancias muy grandes respecto al origen, entonces la primera contribución se anula. Debido a esto también podemos escribir la energía cinética como,

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_j n_j \langle \nabla \varphi_j | \cdot \nabla \varphi_j \rangle \quad (2.8)$$

Frecuentemente se utiliza esta última fórmula para evaluar con más eficiencia la energía cinética. Dado que la energía cinética es central en la discusión de propiedades magnéticas y de la ZORA [21–23] esta manipulación resulta ser central en el desarrollo de la formulación hecho en este trabajo. La energía de Kohn-Sham está dada por

$$E_{KS} = \sum_j n_j \langle \varphi_j | \hat{h} | \varphi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} n_j n_{j'} (\varphi_j \varphi_j | \varphi_{j'} \varphi_{j'}) + E_{xc}[\rho] \quad (2.9)$$

donde $\hat{h}$ el operador hamiltoniano monoeléctrico que en ausencia de campos externos y de pseudopotenciales está dado por,

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{A}|} \quad (2.10)$$

El término E_{xc} debe incluir el funcional de intercambio-correlación, la corrección faltante al funcional de energía cinética y la auto-interacción que está incluida en el funcional coulombico.

2.3. Uso de bases gaussianas centradas en los átomos

La expresión de orbitales moleculares como una combinación lineal de funciones de base, $\{\mu\}$,

$$\varphi_j(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu j} \mu(\vec{r}), \quad (2.11)$$

es el punto clave para la realización computacional de los cálculos de Kohn-Sham. En cierto sentido el objetivo del cálculo se reduce a optimizar los coeficientes de la expansión en la ecuación (2.11). La densidad se calcula entonces por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \mu^*(\vec{r}) \nu(\vec{r}) \quad (2.12)$$

con la matriz de densidad definida por

$$P_{\mu\nu} \equiv \sum_j n_j C_{\mu j}^* C_{\nu j} \quad (2.13)$$

Dado que las funciones de base no cambian durante el cálculo de Kohn-Sham, para una distribución de átomos dada, la matriz $\mathbf{P}$ contiene dentro de si la naturaleza de la densidad electrónica. Esta matriz es la representación de la densidad en el conjunto de funciones de base, $\{\mu\}$, empleado en el cálculo. Como las funciones de base son reales en la literatura a menudo se omite el asterisco que indica complejo conjugado. Sin embargo, en este trabajo se utilizará una variante de las funciones de base que no es real y por ello es importante identificar dónde debe tomarse el complejo conjugado y dónde no es necesario. La energía de Kohn-Sham queda expresada como

$$E_{KS} = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\sigma,\tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} (\mu\nu|\sigma\tau) + E_{xc}[\rho] \quad (2.14)$$

donde los elementos de la matriz monoelectrónica son dados por

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle \quad (2.15)$$

y

$$(\mu\nu|\sigma\tau) \equiv \iint \frac{\mu^*(\vec{r}_1)\nu(\vec{r}_1)\sigma^*(\vec{r}_2)\tau(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.16)$$

es una de las integrales de repulsión electrónica (ERIS, del inglés *Electron Repulsion Integrals*) de cuatro índices en la representación de Mulliken [24].

2.4. Ajuste variacional del potencial de Coulomb

Como puede observarse en la ecuación (2.12) la expresión de orbitales moleculares como combinaciones lineales de funciones de base causa que la densidad electrónica sea expresada como una expansión bilineal de funciones de base. Dicho lo anterior, esta es la razón del porqué la energía de Coulomb queda en función de ERIs de cuatro centros, como se vio en la sección 2.3. Comencemos por aislar el funcional de energía coulombica,

$$\begin{aligned} J[\rho] &\equiv \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \sum_{j,j'} n_j n_{j'} (\varphi_j \varphi_j | \varphi_{j'} \varphi_{j'}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\sigma,\tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} (\mu\nu|\sigma\tau), \end{aligned} \quad (2.17)$$

Es interesante notar que en la representación de los orbitales moleculares, (MOs, del inglés *Molecular Orbitals*) las ERIs son marcadas solamente por dos índices, j y j' . Esto se origina en el

hecho de que la densidad electrónica en la representación molecular es una expansión lineal de un conjunto de funciones que son los cuadrados de los orbitales moleculares. Desafortunadamente, los MOs son expresados como combinaciones lineales de funciones del conjunto base y las integrales requeridas son de hecho evaluadas en la representación de la base.

Desde los primeros años de la DFT algunos autores han sugerido [25–27] el uso de una densidad auxiliar la cual es expresada como una expansión lineal,

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_k x_k k(\vec{r}) \quad (2.18)$$

y es capaz de generar un potencial electrostático,

$$\tilde{\Phi}(\vec{r}_1) \equiv \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2, \quad (2.19)$$

que aproxime tanto como sea posible generado por la densidad derivada de los MOs. El conjunto de funciones $\{k\}$ se conoce como conjunto de funciones auxiliares y debe ser diferente a la base primaria dado que se requieren exponentes más grandes para que el potencial electrostático basado en la densidad auxiliar pueda aproximarse con precisión al potencial electrostático de core (MEP, del inglés *Molecular Electrostatic Potential*). En el deMon2k se utilizan funciones gaussianas Hermiteanas como funciones auxiliares [30]. Para determinar los mejores coeficientes de expansión de la densidad auxiliar Dunlap *et al.* [25] propusieron la minimización del error de auto-interacción

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2} \iint \frac{[\rho - \tilde{\rho}][\rho - \tilde{\rho}]}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \geq 0 \quad (2.20)$$

con respecto a los coeficientes de ajuste, $\{x_k\}$. Para este propósito es conveniente primero cambiar a la representación en términos de funciones de base,

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\sigma,\tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} \langle \mu\nu | \sigma\tau \rangle - \sum_{\mu,\nu} \sum_k P_{\mu\nu} x_k \langle \mu\nu || k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k,l} x_k x_l \langle k || l \rangle \geq 0 \quad (2.21)$$

Las integrales $\langle \mu\nu || k \rangle$ y $\langle k || l \rangle$ son ERIs de 3 y 2 índices, respectivamente, donde las funciones localizadas en lados diferentes de la doble barra vertical, $||$, corresponden a coordenadas electrónicas distintas [30]. Derivando con respecto a los coeficientes de ajuste se pueden obtener los coeficientes óptimos,

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial x_m} = 0 = - \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu || m \rangle + \sum_k G_{mk} x_k, \quad (2.22)$$

donde se usa la definición $G_{kl} \equiv \langle k||l \rangle$. Ambas, la verdadera densidad y la densidad auxiliar pueden ser separadas en componentes de espín,

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\alpha(\vec{r}) + \rho^\beta(\vec{r}) \rightarrow P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta \quad (2.23)$$

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \tilde{\rho}^\alpha(\vec{r}) + \tilde{\rho}^\beta(\vec{r}) \rightarrow x_k = x_k^\alpha + x_k^\beta. \quad (2.24)$$

De hecho, el ajuste se puede hacer para cada densidad de espín. Utilizando s como etiqueta de espín

$$\sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^s \langle \mu\nu || m \rangle = \sum_k G_{mk} x_k^s. \quad (2.25)$$

Con los coeficientes de ajuste optimizados la energía coulombica de la ecuación (2.17) se puede aproximar como [31],

$$J[\rho] \approx \sum_{\mu,\nu} \sum_k P_{\mu\nu} x_k \langle \mu\nu || k \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k,l} x_k x_l G_{kl}. \quad (2.26)$$

2.5. Teoría de funcionales de la densidad auxiliar

Utilizando el ajuste variacional del potencial de Coulomb y empleando la densidad auxiliar resultante para evaluar el funcional de energía de intercambio-correlación se obtiene el enfoque llamado ADFT [12]. Esta aproximación de la energía electrónica está dada por

$$E = \sum_{\mu,\nu} H_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + \sum_{\mu,\nu} \sum_k P_{\mu\nu} x_k \langle \mu\nu || k \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k,l} x_k x_l \langle k || l \rangle + E_{xc}[\tilde{\rho}] \quad (2.27)$$

En ADFT los MOs se optimizarán para minimizar la energía dada por la ecuación (2.27), bajo la restricción de que los MOs deben permanecer ortogonales. Las derivadas de la energía con respecto a los coeficientes de expansión de los MOs en la ecuación (2.11) se obtienen mediante la regla de la cadena, mediando con los elementos de la matriz de densidad,

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\tau j}^s} = \sum_{s'} \sum_{\mu,\nu} \frac{\partial E}{\partial P_{\mu\nu}^{s'}} \frac{\partial P_{\mu\nu}^{s'}}{\partial C_{\tau j}^s} \quad (2.28)$$

La matriz de Kohn-Sham se define de manera que sus elementos corresponden a las derivadas de la energía con respecto a los elementos correspondientes en la matriz de densidad. Para el caso

más general del método Kohn-Sham sin restricción (UKS, del inglés *Unrestricted Kohn-Sham*) [32]

$$K_{\mu\nu}^s \equiv \frac{\partial E}{\partial P_{\mu\nu}^s} = H_{\mu\nu} + \sum_k x_k \langle \mu\nu || k \rangle + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \tilde{\rho}^s(\vec{r})} \frac{\partial \tilde{\rho}^s(\vec{r})}{\partial P_{\mu\nu}^s} d\vec{r} \quad (2.29)$$

Las funciones auxiliares son independientes de los elementos de la matriz de densidad. Las derivadas de los coeficientes de ajuste se obtienen por diferenciación de la condición de ajuste óptimo dada en la ecuación (2.25),

$$\frac{\partial x_k^s}{\partial P_{\mu\nu}^s} = \sum_l G_{kl}^{-1} \langle \mu\nu || l \rangle. \quad (2.30)$$

La primera derivada funcional de la energía de intercambio-correlación con respecto a la densidad de espín auxiliar corresponde al potencial $v_{xc}^s[\tilde{\rho}^\alpha, \tilde{\rho}^\beta]$. Es decir, el potencial de intercambio-correlación para electrones con espín s pero evaluado utilizando las densidades de espín auxiliares. Entonces en ADFT la matriz de Kohn-Sham para el espín s es

$$K_{\mu\nu}^s = H_{\mu\nu} + \sum_k (x_k + z_k^s) \langle \mu\nu || k \rangle \quad (2.31)$$

con los coeficientes de ajuste de intercambio-correlación definidos por

$$z_k^s \equiv \sum_l G_{kl}^{-1} \langle l | v_{xc}^s \rangle \quad (2.32)$$

Las matrices de Kohn-Sham son centrales en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham y, por tanto, de ADFT. Una vez terminado el cálculo, los eigenvalores de estas matrices corresponden a las energías orbitales y los eigenvectores contienen los coeficientes para la expansión de la ecuación (2.11).

Capítulo 3

Cálculo de desplazamientos químicos

Con el fin de calcular propiedades magnéticas empleando la expresión de la energía de la ADFT, ahora se expresa en términos de GIAO. Esta combinación resulta en una metodología conocida como ADFT-GIAO empleada por Zúñiga-Gutiérrez y colaboradores [5,6,33] para calcular desplazamientos químicos. El enfoque de GIAO se utiliza para calcular propiedades magnéticas consistentes en el gauge. Las leyes básicas de la física requieren que todas las observables sean invariantes con respecto al origen del gauge, $\vec{G}$, que se haya establecido [34]. Este hecho se cumple si en el cálculo se emplea la función de onda exacta. En la práctica los cálculos siempre son hechos con una función de onda aproximada, por lo que las observables dependerán de nuestra elección del vector $\vec{G}$. Este hecho es llamado el problema del origen del gauge. Existen estrategias o esquemas matemáticos que permiten mitigar este problema. La idea de estos esquemas es considerar un origen del gauge para cada orbital atómico o molecular. Los métodos que se basan en esta idea permiten el cómputo de resultados de gauge invariantes independientes del tamaño de la función base. Por esta razón el esquema de GIAO [35] se ha establecido como el esquema estándar para realizar cálculos de propiedades magnéticas.

Aunque la derivación de la formulación para el cálculo de desplazamientos químicos con ADFT-GIAO ya esta documentada por Zúñiga-Gutiérrez y colaboradores [5,6] aquí bosquejamos la derivación como marco de referencia previo a la inclusión de efectos relativistas. Además nos será útil para obtener expresiones intermedias con la simetría adecuada que nos permita comprenderlas mejor.

3.1. Modificación de la base

3.1.1. Base primaria

Cuando utilizamos GIAO la base depende de las coordenadas electrónicas y de la perturbación que es el campo magnético aplicado $\vec{\mathcal{H}}$. Los orbitales atómicos dependientes de la perturbación se construyen adjuntando un exponencial conocido como Factor de London [36] a la función de base original,

$$\phi_\mu(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}) = \mu(\vec{r})e^{-\frac{i}{2}\vec{\mathcal{H}} \cdot (\vec{A} - \vec{G}) \times \vec{r}} = \mu(\vec{r})e^{-\frac{i}{2}\vec{\mathcal{H}} \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r}} = \mu(\vec{r})\mathcal{L}_A \quad (3.1)$$

siendo $\vec{A}$ el vector de posición del átomo donde se localiza la función μ y $\vec{G}$ es el vector origen del gauge. En ocasiones también será necesario calcular el gradiente de estas funciones. La diferenciación directa de la ecuación (3.1) nos da

$$\nabla \phi_\mu(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}) = e^{-\frac{i}{2}\vec{\mathcal{H}} \cdot (\vec{A} - \vec{G}) \times \vec{r}} \nabla \mu(\vec{r}) - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{H}} \times (\vec{A} - \vec{G}) e^{-\frac{i}{2}\vec{\mathcal{H}} \cdot (\vec{A} - \vec{G}) \times \vec{r}} \mu(\vec{r}) \quad (3.2)$$

En el límite de campo cero, $\vec{\mathcal{H}} \rightarrow \vec{0}$ los GIAO se reducen a las funciones de base originales

$$\phi_\mu(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}) \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=\vec{0}} = \mu(\vec{r}) \quad (3.3)$$

y el gradiente de una función de base se reduce al gradiente de la función de base original,

$$\nabla \phi_\mu(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}) \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=\vec{0}} = \nabla \mu(\vec{r}) \quad (3.4)$$

En general en este documento utilizaremos la barra vertical derecha para identificar que alguna función o derivada está siendo evaluada en cierto valor de las variables de las que depende.

3.1.2. Base auxiliar

Las funciones de base auxiliar no se modifican de ninguna manera, es por esto que se mantienen independientes del campo magnético y del vector de origen del gauge.

3.2. Modificaciones del hamiltoniano monoeléctónico

El cómputo de propiedades magnéticas requiere de la consideración de un hamiltoniano que incluya interacciones con campo magnético. Para incluir este campo magnético dentro del hamiltoniano no relativista, el operador del momento $\hat{\vec{p}}$ es reemplazado por el operador del momento conjugado $\hat{\vec{\pi}}$:

$$\hat{\vec{p}} \rightarrow \hat{\vec{\pi}} = \hat{\vec{p}} + \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}) = -i\nabla + \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}). \quad (3.5)$$

Donde $\vec{\mathcal{A}}(\vec{r})$ denota el potencial vector magnético total, el cual está compuesto de dos contribuciones. La primera es, $\vec{\mathcal{A}}^{loc}(\vec{r})$ originada en la suma de momentos magnéticos intrínsecos, $\{\vec{\mu}^C\}$ para los núcleos que se encuentran localizados en las posiciones $\{\vec{C}\}$,

$$\vec{\mathcal{A}}^{loc}(\vec{r}) = \frac{1}{c^2} \sum_C \vec{\mu}^C \times \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3}, \quad (3.6)$$

donde c es la velocidad de la luz en unidades atómicas ($c \approx 137$). Mientras que el campo magnético aplicado que es uniforme y estático, $\vec{\mathcal{H}}$ es el responsable de la segunda contribución $\vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r})$:

$$\vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}} \times (\vec{r} - \vec{G}) \quad (3.7)$$

Utilizando la ecuación (3.5) para construir el operador de energía cinética se tiene el operador monoeléctónico que incluye interacción con el campo magnético,

$$\hat{h}_g = \hat{h} - \frac{i}{2} \nabla \cdot \vec{\mathcal{A}} - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{A}} \cdot \nabla + \frac{1}{2} \vec{\mathcal{A}} \cdot \vec{\mathcal{A}}, \quad (3.8)$$

donde $\hat{h}$ está definido por la ecuación (2.10).

3.3. Derivadas de la densidad con respecto al campo magnético externo

Derivando la ecuación (2.5) con respecto a las componentes del campo magnético se obtiene la respuesta de la densidad orbital,

$$\rho^{(\lambda)}(\vec{r}) = \sum_j \left(n_j [\varphi_j^{(\lambda)}(\vec{r})]^* \varphi_j(\vec{r}) + n_j [\varphi_j(\vec{r})]^* \varphi_j^{(\lambda)}(\vec{r}) \right) = \sum_j n_j [\varphi_j^{(\lambda)}(\vec{r})]^* \varphi_j(\vec{r}) + c.c. \quad (3.9)$$

donde hemos utilizado un superíndice con la letra λ entre paréntesis para indicar derivada con respecto a $\mathcal{H}_\lambda$. Dado que la derivada de la densidad produce la suma de dos números que son complejos conjugados entonces solo podría ser real, ya que si la variación del campo magnético es una perturbación puramente imaginaria, como veremos más adelante, se espera que

$$\rho^{(\lambda)}(\vec{r}) = 0 \quad (3.10)$$

La densidad auxiliar debe tener el mismo comportamiento que la densidad electrónica de Kohn-Sham, por lo tanto:

$$\tilde{\rho}^{(\lambda)}(\vec{r}) \equiv \frac{\partial \tilde{\rho}(\vec{r})}{\partial \vec{\mathcal{H}}_\lambda} = 0 \quad (3.11)$$

El hecho de que la respuesta de la densidad sea nula simplifica mucho las ecuaciones del cálculo de desplazamientos químicos, evitando la necesidad de resolver un sistema de ecuaciones para obtener la respuesta del sistema. Por esta razón el cálculo de desplazamientos químicos no requiere de la teoría de perturbaciones de la densidad auxiliar como se la utiliza en el cálculo de polarizabilidades [37–39], de funciones de Fukui [40–42] o derivadas alquímicas [43]. Aunque formalmente si se utiliza teoría de perturbaciones no se requiere aprovechar la perturbación de los coeficientes de la densidad auxiliar.

3.4. Desplazamientos químicos

El campo magnético externo $\vec{\mathcal{H}}$ genera un campo magnético inducido debido al movimiento circulatorio de los electrones en la nube que rodea al núcleo. Por lo tanto el campo local que siente cada núcleo es menor que el campo magnético externo. Este efecto se conoce como el apantallamiento magnético del núcleo que reduce el campo magnético externo en un equivalente a $\sigma \vec{\mathcal{H}}$, donde σ es el tensor de apantallamiento magnético del núcleo en estudio. Entonces el campo magnético local está dado por

$$\vec{\mathcal{H}}_{loc} = (\mathbf{I} - \sigma) \vec{\mathcal{H}} \quad (3.12)$$

Debido a que el campo local en el núcleo es, por tanto, más pequeño que el aplicado, la condición de resonancia se cumple a una frecuencia más baja de la que se esperaría. Se dice entonces que el

núcleo está protegido en mayor o menor medida. Dado que en las mediciones experimentales no se controla la orientación de la molécula respecto al campo se suele hacer referencia a la constante de apantallamiento que es la invariante rotacional del tensor σ y corresponde a la traza del mismo. Esta constante de apantallamiento está determinanda por la densidad electrónica cercana al núcleo donde el orbital 1s del átomo tiene una gran contribución.

Un elemento del tensor de apantallamiento magnético del núcleo C está dado por la segunda derivada de la energía con respecto a los componentes cartesianos del campo magnético externo y el momento magnético intrínseco del núcleo evaluados a campo cero. Es decir, evaluados en el sistema de referencia,

$$\sigma_{\eta\lambda}(\vec{C}) = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{H}_\lambda \partial \mu_\eta^C} \right|_{\vec{\mathcal{H}}=\vec{0}, \vec{\mu}^C=\vec{0}} \quad (3.13)$$

donde λ y η denotan los componentes cartesianos del campo magnético externo y del momento nuclear intrínseco, respectivamente. Utilizaremos también estas etiquetas dentro de un paréntesis como súper índices para indicar derivadas con respecto a los mencionados componentes.

Dado que el orden de diferenciación no debe cambiar el resultado aquí se decide diferenciar primero con respecto a las componentes del momento nuclear intrínseco. Gracias a que las funciones de base son independientes del momento nuclear intrínseco y a la relación de Pulay [44,45] la derivada de la energía de ADFT dada en la ecuación (2.27) con respecto al momento nuclear intrínseco nos da

$$E^{(\eta)}(\vec{C}) = \sum_{\mu,\nu} H_{\mu\nu}^{(\eta)}(\vec{C}) P_{\mu\nu} \quad (3.14)$$

por lo que para los desplazamientos químicos tenemos

$$\begin{aligned} \sigma_{\eta\lambda}(\vec{C}) &= \left. \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{(\lambda)} H_{\mu\nu}^{(\eta)}(\vec{C}) \right|_{\vec{\mathcal{H}}=\vec{0}, \vec{\mu}^C=\vec{0}} + \left. \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{(\lambda\eta)}(\vec{C}) \right|_{\vec{\mathcal{H}}=\vec{0}, \vec{\mu}^C=\vec{0}} \\ &\equiv \sigma_{\eta\lambda}^p(\vec{C}) + \sigma_{\eta\lambda}^d(\vec{C}). \end{aligned} \quad (3.15)$$

La primera suma se conoce como la contribución paramagnética y la segunda es la diamagnética. De aquí en adelante asumiremos que cuando no se especifique lo contrario las derivadas se evalúan a campo cero para estar acorde a lo requerido por la ecuación (3.13).

3.5. Derivada de la matriz monoeléctronica con respecto a un momento nuclear

Los elementos de la matriz monoeléctronica, $H_{\mu\nu}$, cambian debido a la introducción del operador del momento conjugado y los factores de London en las funciones de base,

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{h}_g | \phi_\nu \rangle = \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \hat{h}_g \mathcal{L}_B | \nu \rangle \quad (3.16)$$

Sustituyendo la ecuación (3.8) y la ecuación (2.10) se tiene

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \langle \nabla \phi_\mu \cdot \nabla \phi_\nu \rangle + \langle \phi_\mu | v | \phi_\nu \rangle + \frac{i}{2} \langle \phi_\nu | \vec{\mathcal{A}} \cdot \nabla \phi_\mu \rangle - \frac{i}{2} \langle \phi_\mu | \vec{\mathcal{A}} \cdot \nabla \phi_\nu \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_\mu | \mathcal{A}^2 | \phi_\nu \rangle \quad (3.17)$$

de donde resulta evidente que $H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}^*$ en general y a campo cero $H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}$. Una matriz hermiteana con componentes complejas que se vuelven reales a campo cero.

Las derivadas de la matriz monoeléctronica con respecto a las componentes del momento nuclear intrínseco se obtienen diferenciando la ecuación (3.16)

$$H_{\mu\nu}^{(\eta)}(\vec{C}) = \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_g}{\partial \mu_\eta^C} \mathcal{L}_B | \nu \rangle \quad (3.18)$$

donde

$$\hat{h}_g^{(\eta)}(\vec{C}) = -\frac{i}{2} \nabla \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \cdot \nabla + \vec{\mathcal{A}} \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \quad (3.19)$$

La diferenciación de potencial vector magnético nos da

$$\vec{\mathcal{A}}^{(\eta)}(\vec{r}, \vec{C}) = \frac{1}{c^2} \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3}, \quad (3.20)$$

Aquí $\vec{1}_\eta$ es un vector unitario en la dirección η . Notamos que gracias a las propiedades del triple producto vectorial $\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}$ se tiene

$$\vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \cdot \nabla \mu = \frac{1}{c^2} \left(\frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \times \nabla \mu \right)_\eta \quad (3.21)$$

Para la evaluación del primer término de nueva cuenta utilizamos integración por partes y el hecho de que las funciones de base también se anulan a distancias del origen que tienden al infinito. De manera que tenemos

$$-\frac{i}{2} \langle \mu | \nabla \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} | \nu \rangle = \frac{i}{2} \langle \nabla \mu \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} | \nu \rangle = \frac{i}{2c^2} \left\langle \frac{\vec{r}_c}{r_c^3} \times \nabla \mu | \nu \right\rangle_\eta \quad (3.22)$$

con $\vec{r}_c \equiv \vec{r} - \vec{C}$. Dado que a campo cero el último término en la ecuación (3.19) no contribuye, $\vec{\mathcal{A}} = \vec{0}$, y $\mathcal{L}_A = 1$ nos queda

$$H_{\mu\nu}^{(\eta)}(\vec{C})\big|_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} = \frac{i}{2c^2} \langle \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \times \nabla \mu | \nu \rangle_\eta - \frac{i}{2c^2} \langle \mu | \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \times \nabla \nu \rangle_\eta \quad (3.23)$$

El resultado de la ecuación (3.23) corresponde a la ecuación 4.18 de la referencia [5]. Pero en la ecuación (3.23) se presenta en una forma más simétrica con respecto a su tratamiento de las funciones μ y ν . Nótese que aquí son dos contribuciones pero cada una está dividida entre 2. En la forma que se presenta aquí puede notarse que la respuesta de la matriz monoelectrónica es puramente imaginaria y antisimétrica, $H_{\mu\nu}^{(\eta)}(\vec{C}) = -H_{\nu\mu}^{(\eta)}(\vec{C})$, lo que la hace hermiteana.

3.6. Contribución diamagnética

Para la segunda derivada de la matriz monoelectrónica tenemos

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{(\eta\lambda)}(\vec{C}) &= \langle \mu | \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \frac{\partial \hat{h}_g}{\partial \mu_C} \mathcal{L}_B | \nu \rangle + \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial^2 \hat{h}_g}{\partial \mu_C^2 \partial \mathcal{H}_\lambda} \mathcal{L}_B | \nu \rangle \\ &+ \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_g}{\partial \mu_C} \frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_\lambda} | \nu \rangle \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde la primera derivada del operador monoelectrónico está dada por la ecuación (3.19) y la segunda derivada del mismo operador es

$$\hat{h}_g^{(\eta\lambda)}(\vec{C}) = \vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)} \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \quad (3.25)$$

La diferenciación de potencial vector magnético con respecto al campo magnético externo se hace tomando en cuenta la ecuación (3.7) y nos da

$$\vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}), \quad (3.26)$$

que en combinación con la ecuación (3.20) nos lleva a

$$\begin{aligned} \hat{h}_g^{(\eta\lambda)}(\vec{C}) &= \frac{1}{2c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}) \cdot \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3}, \\ &= \frac{1}{2c^2} \left[-(\eta - G_\eta) \frac{\lambda - C_\lambda}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} + \delta_{\lambda\eta} (\vec{r} - \vec{G}) \cdot \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \right] \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde se ha hecho uso de la identidad vectorial $\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{d} = (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d})(\vec{b} \cdot \vec{c})$. También vamos a necesitar tomar en cuenta las derivadas de los factores de London con respecto al campo magnético,

$$\frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_\lambda} = -\frac{i}{2} [(\vec{B} - \vec{G}) \times \vec{r}]_\lambda \mathcal{L}_B = -\frac{i}{2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \mathcal{L}_B \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_\lambda} = \frac{i}{2} [(\vec{A} - \vec{G}) \times \vec{r}]_\lambda \mathcal{L}_A^* = \frac{i}{2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \mathcal{L}_A^* \quad (3.29)$$

donde el primer formato del resultado suele ser útil para reportar las fórmulas finales pero el segundo formato es a menudo más amigable durante el proceso de derivación. Estas alternativas se basan en la identidad vectorial $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = \vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}$. Primeramente consideramos cada contribución por separado. Para la primera contribución la sustitución directa de las ecuaciones (3.29) y (3.19) nos da

$$\left\langle \mu \left| \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \frac{\partial \hat{h}_g}{\partial \mu_\eta^C} \mathcal{L}_B \right| \nu \right\rangle \Big|_{\vec{H}=\vec{0}, \vec{\mu}^C=\vec{0}} = \left\langle \mu \left| \frac{i}{2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \left[-\frac{i}{2} \nabla \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \cdot \nabla \right] \right| \nu \right\rangle \quad (3.30)$$

Aplicando integración por partes para evitar la acción de la divergencia sobre $\vec{\mathcal{A}}$ y derivando el producto de funciones que se encuentran a la izquierda

$$\begin{aligned} \left\langle \mu \left| \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \frac{\partial \hat{h}_g}{\partial \mu_\eta^C} \mathcal{L}_B \right| \nu \right\rangle \Big|_{\vec{H}=\vec{0}, \vec{\mu}^C=\vec{0}} &= \frac{1}{4c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \left\langle \mu \left| \vec{r} \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \right]_\eta \right| \nu \right\rangle \\ &- \frac{1}{4c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \left\langle \vec{r} \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \mu \right\rangle_\eta | \nu \rangle \\ &- \frac{1}{4c^2} \langle \mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) | \nu \rangle \end{aligned} \quad (3.31)$$

Para la segunda contribución la sustitución directa de la segunda derivada del operador mono-electrónico nos da

$$\begin{aligned} \left\langle \mu \left| \mathcal{L}_A^* \frac{\partial^2 \hat{h}_g}{\partial \mu_\eta^C \partial \mathcal{H}_\lambda} \mathcal{L}_B \right| \nu \right\rangle \Big|_{\vec{H}=\vec{0}, \vec{\mu}^C=\vec{0}} &= \frac{1}{2c^2} \langle \mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}) | \nu \rangle \\ &= \frac{1}{2c^2} \langle \mu | -\eta_G \frac{\lambda_C}{r_C^3} + \delta_{\lambda\eta} \vec{r}_G \cdot \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} | \nu \rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

Para la tercera contribución en el primer término aplicamos la integración por partes y en el segundo aplicamos el gradiente al producto de funciones que se encuentran a la derecha para

obtener

$$\begin{aligned}
\left. \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_g}{\partial \mu_\eta^C} \frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_\lambda} | \nu \rangle \right|_{\vec{H}=\vec{0}, \vec{\mu}^C=\vec{0}} &= \langle \mu | \left[-\frac{i}{2} \nabla \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \cdot \nabla \right] \left[\frac{-i}{2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \right] | \nu \rangle \\
&= -\frac{1}{4c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) \cdot \langle \mu | \vec{r} \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \nu \right]_\eta \rangle \\
&+ \frac{1}{4c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) \cdot \langle \mu | \vec{r} \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \mu \right]_\eta | \nu \rangle \\
&- \frac{1}{4c^2} \langle \mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) | \nu \rangle
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Sumando las contribuciones se tiene que la matriz $\mathbf{H}^{(\eta\lambda)}$ es real y simétrica. La expresión final es

$$\begin{aligned}
\sigma_{\eta\lambda}^d(\vec{C}) &= \frac{1}{4c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \nu \right]_\eta \rangle \\
&+ \frac{1}{4c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle [(\vec{B} - \vec{A}) \times \vec{r}]_\lambda \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \mu \right]_\eta | \nu \rangle \\
&+ \frac{1}{4c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{A}) | \nu \rangle \\
&+ \frac{1}{4c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{B}) | \nu \rangle
\end{aligned} \tag{3.34}$$

La dependencia de $\vec{G}$ desaparece haciendo manifiesto el hecho de que los resultados son independientes del origen del gauge. La expresión final es manifiestamente simétrica con respecto a μ y ν . Aprovechando que $P_{\mu\nu}$ del estado de referencia es real simétrica se puede compactar la formulación a

$$\begin{aligned}
\sigma_{\eta\lambda}^d(\vec{C}) &= \frac{1}{2c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \nu \right]_\eta \rangle \\
&+ \frac{1}{2c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{A}) | \nu \rangle
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Aunque visualmente da la impresión de favorecer a A con respecto a B . Esta última fórmula es la que se encuentra reportada en ecuación 4.19 de la tesis doctoral de Zúñiga-Gutiérrez [5].

3.7. Derivada de la matriz de densidad con respecto al campo externo

Dado el uso de GIAO, las funciones de base son dependientes de la perturbación, es por esto que la matriz de densidad de espín perturbada se expresa como [46–48]:

$$P_{\mu\nu}^{s,(\lambda)} = \sum_{j,a \in s} \frac{\mathcal{K}_{ja}^{s,(\lambda)} - \epsilon_j \mathcal{S}_{ja}^{(\lambda)}}{\epsilon_j - \epsilon_a} C_{\mu j} C_{\nu a} + \sum_{j,a \in s} \frac{\mathcal{K}_{aj}^{s,(\lambda)} - \epsilon_j \mathcal{S}_{aj}^{(\lambda)}}{\epsilon_j - \epsilon_a} C_{\mu a} C_{\nu j} - 2 \sum_{\sigma, \tau} P_{\mu\sigma}^s S_{\sigma\tau}^{(\lambda)} P_{\tau\nu}^s \quad (3.36)$$

Utilizamos el índice j para MOs ocupados y el a para MOs virtuales. De igual manera ϵ_j representa la energía del j -ésimo orbital molecular ocupado y ϵ_a es la energía del a -ésimo orbital molecular desocupado. La notación estilizada para la derivada de la matriz de traslape, $\mathcal{S}^{(\lambda)}$, es para resaltar que se trata de la respuesta de la matriz de traslape en la representación de los MOs del sistema de referencia. De manera análoga $\mathcal{K}^{(\lambda)}$ es la representación en los MOs de referencia para la respuesta de la matriz de Kohn-Sham. También es importante considerar que la derivada de la matriz de densidad completa está dada por la suma de las derivadas de las matrices de densidad de espín,

$$P_{\mu\nu}^{(\lambda)} = P_{\mu\nu}^{\alpha,(\lambda)} + P_{\mu\nu}^{\beta,(\lambda)} = \sum_s P_{\mu\nu}^{s,(\lambda)} \quad (3.37)$$

Entonces queda claro que para obtener la derivada de la matriz de densidad es necesario conocer antes la derivada de la matriz de traslape y la derivada de la matriz de Kohn-Sham.

3.8. Derivada de la matriz de traslape

Los elementos de la matriz de traslape, $S_{\mu\nu}$, cambian debido a la modificación de las funciones de base al usar GIAO. Ahora quedan dados por

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \mathcal{L}_B | \nu \rangle = \langle \mu | \mathcal{L}_{AB} | \nu \rangle = \langle \mu | e^{\frac{i}{2} \vec{H} \times (\vec{A} - \vec{B}) \cdot \vec{r}} | \nu \rangle \quad (3.38)$$

Se puede notar que la matriz sigue siendo hermiteana pero ahora sus elementos son en general complejos. Se reduce a la matriz de traslape normal para campo cero,

$$\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle|_{\vec{H}=\vec{0}} = \langle \mu | \nu \rangle. \quad (3.39)$$

Las derivadas de la matriz de traslape con respecto a las componentes del campo magnético se obtienen diferenciando la ecuación (3.38)

$$S_{\mu\nu}^{(\lambda)} = \langle \mu | \frac{\partial \mathcal{L}_{AB}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} | \nu \rangle \quad (3.40)$$

donde

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{AB}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} = \left[\frac{i}{2} (\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r} \right]_\lambda \mathcal{L}_{AB} \quad (3.41)$$

Evalutando la derivada a campo cero queda

$$S_{\mu\nu}^{(\lambda)} \Big|_{\vec{H}=\vec{0}} = \frac{i}{2} \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda | \nu \rangle \quad (3.42)$$

Debe notarse que la respuesta de la matriz de core es puramente imaginaria y $S_{\mu\nu}^{(\lambda)} = -S_{\nu\mu}^{(\lambda)}$. Nótese también que queda libre de $\vec{G}$. La representación en los MOs de referencia se obtiene con

$$S_{ja}^{(\lambda)} = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu j} C_{\nu a} S_{\mu\nu}^{(\lambda)} = - \sum_{\mu,\nu} C_{\mu j} C_{\nu a} S_{\nu\mu}^{(\lambda)} = -S_{aj}^{(\lambda)} \quad (3.43)$$

donde hemos aprovechado el hecho de que los coeficientes de orbitales moleculares del sistema de referencia son todos reales. Entonces la respuesta de la matriz de traslape en la representación molecular también es antisimétrica.

3.9. Derivada de la matriz de Kohn-Sham

Primero debemos recordar que las funciones auxiliares son independientes del campo magnético de acuerdo a lo expuesto en la sección 3.1.2. Entonces los cambios en la matriz de Kohn-Sham son los cambios en la matriz monoeléctronica y los cambios en las integrales de tres centros por parte de las funciones de base primaria,

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}^s &= H_{\mu\nu} + \sum_k \langle \phi_\mu \phi_\nu || k \rangle (x_k + z_k^s) \\ &= H_{\mu\nu} + \langle \phi_\mu \phi_\nu || \tilde{\rho} \rangle + \sum_{k,l} \langle \phi_\mu \phi_\nu || k \rangle G_{kl}^{-1} \langle v_{xc}^s[\tilde{\rho}] || l \rangle \end{aligned} \quad (3.44)$$

donde hemos hecho uso de las definiciones dadas por las ecuaciones (2.18) y (2.32). Se puede ver que $K_{\mu\nu}^s = K_{\nu\mu}^{s,*}$ en general y a campo cero $K_{\mu\nu}^s = K_{\nu\mu}^s$. Otra matriz hermiteana con componentes

complejas que se vuelven reales a campo cero. La derivada de la matriz de Kohn-Sham con respecto a la componente λ del campo magnético externo se obtiene por diferenciación directa,

$$K_{\mu\nu}^{s,(\lambda)} = H_{\mu\nu}^{(\lambda)} + \sum_k \langle \mathcal{L}_{AB}^{(\lambda)} \mu\nu \parallel k \rangle (x_k + z_k^s), \quad (3.45)$$

aprovechando el hecho de que la derivada de $\tilde{\rho}$ es cero y por lo tanto también la derivada de $v_{xc}^s[\tilde{\rho}]$ es cero. Sustituyendo la ecuación (3.41) nos da

$$K_{\mu\nu}^{s,(\lambda)} = H_{\mu\nu}^{(\lambda)} + \frac{i}{2} \sum_k \langle [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_{\lambda} \mu\nu \parallel k \rangle (x_k + z_k^s) \quad (3.46)$$

En la cual la segunda contribución es también puramente imaginaria y antisimétrica. En la representación de los orbitales moleculares de referencia

$$K_{ja}^{s,(\lambda)} = H_{ja}^{(\lambda)} + \frac{i}{2} \sum_k \langle [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_{\lambda} ja \parallel k \rangle (x_k + z_k^s) \quad (3.47)$$

3.10. Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al campo externo

Como se ha visto en la sección anterior las derivadas de la matriz monoelectrónica con respecto a las componentes del campo magnético externo se requieren para calcular las derivadas de Kohn-Sham que a su vez se requiere para obtener las derivadas de la matriz de densidad respecto al campo magnético. Las derivadas de la matriz monoelectrónica se obtienen diferenciando la ecuación (3.16) con respecto a las componentes del campo magnético externo,

$$H_{\mu\nu}^{(\lambda)} = \langle \mu | \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_{\lambda}} \hat{h}_g \mathcal{L}_B | \nu \rangle + \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_g}{\partial \mathcal{H}_{\lambda}} \mathcal{L}_B | \nu \rangle + \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \hat{h}_g \frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_{\lambda}} | \nu \rangle \quad (3.48)$$

donde

$$\hat{h}_g^{(\lambda)} = -\frac{i}{2} \nabla \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)} - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)} \cdot \nabla + \vec{\mathcal{A}} \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)} \quad (3.49)$$

Tomando en cuenta la ecuación (3.26) para la derivada del potencial vector magnético y las ecuaciones (3.28) y (3.29) para las derivadas de los factores de London, tendremos las siguientes contribuciones a campo cero:

$$\left\langle \mu \left| \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_{\lambda}} \hat{h}_g \mathcal{L}_B \right| \nu \right\rangle_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} = -\frac{i}{4} \langle \mu | \vec{1}_{\lambda} \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \nabla \cdot \nabla | \nu \rangle + \frac{i}{2} \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{G}) \times \vec{r}]_{\lambda} v | \nu \rangle \quad (3.50)$$

$$\left\langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_g}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \mathcal{L}_B | \nu \right\rangle \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} = \frac{i}{4} \langle \nabla \mu | \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}) | \nu \rangle + \frac{-i}{4} \langle \mu | \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}) \cdot \nabla | \nu \rangle \quad (3.51)$$

$$\left\langle \mu | \mathcal{L}_A^* \hat{h}_g \frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_\lambda} | \nu \right\rangle \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} = \frac{i}{4} \langle \mu | \nabla^2 [(\vec{B} - \vec{G}) \times \vec{r}]_\lambda | \nu \rangle + \frac{-i}{2} \langle \mu | [(\vec{B} - \vec{G}) \times \vec{r}]_\lambda | \nu \rangle \quad (3.52)$$

Es necesario notar que aplicando la integración por partes y posteriormente aplicando el gradiente al producto de funciones que se encuentran a la izquierda en la primera contribución se tiene

$$-\frac{i}{4} \langle \mu | \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \nabla \cdot \nabla | \nu \rangle = \frac{i}{4} \langle \mu | \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \nabla | \nu \rangle + \frac{i}{4} \langle \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} | \nabla \mu \cdot \nabla | \nu \rangle \quad (3.53)$$

A campo cero tendremos entonces

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{(\lambda)} \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} &= \frac{i}{2} \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda | \nu \rangle + \frac{i}{4} \langle [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda | \nabla \mu \cdot \nabla | \nu \rangle \\ &+ \frac{i}{4} \langle [(\vec{r} - \vec{B}) \times \nabla \mu]_\lambda | \nu \rangle - \frac{i}{4} \langle \mu | [(\vec{r} - \vec{A}) \times \nabla | \nu]_\lambda \rangle \end{aligned} \quad (3.54)$$

que resulta libre de $\vec{G}$ y puramente imaginaria. Luego la respuesta de la matriz de Kohn-Sham es también puramente imaginaria y, dado que la respuesta de la matriz de traslape también lo es, la respuesta de la matriz de densidad será puramente imaginaria. Este resultado corresponde a la ecuación 4.16 de la referencia [5]. Pero debe notarse que aquí se presenta en una forma más simétrica que refleja mejor el hecho de que la respuesta de la matriz monoelectrónica es antisimétrica $H_{\mu\nu}^{(\lambda)} = -H_{\nu\mu}^{(\lambda)}$.

3.11. Contribución paramagnética

Ahora nos ocupamos de la contribución paramagnética,

$$\sigma_{\eta\lambda}^p(\vec{C}) \equiv \sum_{\mu,\nu} H_{\mu\nu}^{(\eta)}(\vec{C}) P_{\mu\nu}^{(\lambda)} \Big|_{\vec{A}=\vec{0}}. \quad (3.55)$$

Ya hemos visto que la derivada de la matriz monoelectrónica con respecto a las componentes del momento nuclear es puramente imaginaria y antisimétrica de la misma manera que las respuestas al campo externo de la matriz de Kohn-Sham y de traslape son puramente imaginarias y antisimétricas. Ahora estamos en condiciones de revisar la simetría de la respuesta de la matriz de densidad con respecto al campo externo. Primero nos damos cuenta de que la ecuación (3.36) se puede reescribir como

$$P_{\mu\nu}^{s,(\lambda)} = \sum_{j,a \in s} \frac{\mathcal{K}_{ja}^{s,(\lambda)} - \epsilon_j \mathcal{S}_{ja}^{(\lambda)}}{\epsilon_j - \epsilon_a} [C_{\mu j} C_{\nu a} - C_{\mu a} C_{\nu j}] - 2 \sum_{j,j' \in s} \mathcal{S}_{jj'}^{(\lambda)} C_{\mu j} C_{\nu j'} \quad (3.56)$$

de donde se ve que la respuesta de la matriz de densidad también es puramente imaginaria y es una matriz antisimétrica. Sustituyendo la ecuación (3.23) en la ecuación (3.55) se tiene

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\eta\lambda}^p(\vec{C}) &= \frac{i}{2c^2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{(\lambda)} \langle \frac{\vec{r}-\vec{C}}{|\vec{r}-\vec{C}|^3} \times \nabla \mu | \nu \rangle_{\eta} - \frac{i}{2c^2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{(\lambda)} \langle \mu | \frac{\vec{r}-\vec{C}}{|\vec{r}-\vec{C}|^3} \times \nabla \nu \rangle_{\eta} \\
 &= -\frac{i}{2c^2} \sum_{\mu,\nu} P_{\nu\mu}^{(\lambda)} \langle \frac{\vec{r}-\vec{C}}{|\vec{r}-\vec{C}|^3} \times \nabla \mu | \nu \rangle_{\eta} - \frac{i}{2c^2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{(\lambda)} \langle \mu | \frac{\vec{r}-\vec{C}}{|\vec{r}-\vec{C}|^3} \times \nabla \nu \rangle_{\eta} \\
 &= -\frac{i}{c^2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{(\lambda)} \langle \mu | \frac{\vec{r}-\vec{C}}{|\vec{r}-\vec{C}|^3} \times \nabla \nu \rangle_{\eta}
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

Dado que la respuesta de la matriz de densidad es puramente imaginaria la contribución paramagnética al desplazamiento químico será real.

Capítulo 4

Efectos relativistas en desplazamientos químicos

Los fenómenos mecánicos a nuestro alrededor son descritos teóricamente a través de la mecánica clásica. De manera similar los fenómenos electrónicos en las moléculas se describen por la mecánica cuántica. Sin embargo, si los núcleos tienen un número atómico mayor a 30, los electrones cercanos a estos experimentarán un fuerte potencial coulombico que los hará alcanzar velocidades cercanas a la luz, por ello es necesario modelar a partir de un marco relativista. Los efectos relativistas pueden influenciar notoriamente en las observables de RMN particularmente en metales del segundo y tercer periodo de transición.

En este capítulo se expone cómo lograr la inclusión de efectos relativistas en los cálculos de desplazamientos químicos. Se describe también la estrategia que se ha seguido para la implementación en el deMon2k y se analiza el escalamiento que se espera en el costo computacional.

4.1. Ecuación de onda relativista

4.1.1. Ecuación de Klein-Gordon

Partiendo de la energía cinética de una partícula libre en mecánica relativista [49] y sustituyendo por los operadores correspondientes se obtiene el hamiltoniano relativista de la partícula

libre,

$$\hat{h} = \sqrt{c^2 \hat{p}^2 + m^2 c^4} \quad (4.1)$$

Entonces una versión relativista de la ecuación de Schrödinger es

$$\sqrt{c^2 \hat{p}^2 + m^2 c^4} \psi = E \psi \quad (4.2)$$

que se conoce como ecuación de Klein-Gordon [50, 51]. Tratar con el operador dentro de la raíz en la ecuación (4.2) implica ciertas dificultades técnicas. Además, hoy día se sabe que la ecuación de Klein-Gordon no es adecuada para fermiones como son los electrones sino que más bien aplica para bosones.

4.1.2. Ecuación de Dirac

La ecuación de Dirac [52] es una ecuación con hamiltoniano linealizado. Para un solo electrón libre (considerando solamente energía cinética) la ecuación de Dirac es

$$E \psi_D = \hat{h}_D \psi_D = [c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2] \psi_D \quad (4.3)$$

Las componentes del vector de matrices $\vec{\alpha}$ y la matriz β son conocidas como matrices de Dirac.

Una opción ampliamente utilizada para las matrices es

$$\alpha_j = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \sigma_j \\ \sigma_j & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -\mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Aquí $\mathbf{0}_2$ es una matriz de 2x2 con todos sus elementos iguales a cero y $\mathbf{1}_2$ es una matriz identidad de 2x2. El símbolo σ_j representa una de las matrices de Pauli [53]:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Es importante notar que las matrices de Pauli son hermiteanas (autoadjuntas). Además satisfacen las siguientes propiedades

$$\begin{aligned} \{\sigma_i, \sigma_j\} &= \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = \delta_{ij} \\ [\sigma_i, \sigma_j] &= \sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i = 2i \epsilon_{ijk} \sigma_k \\ \sigma_i^2 &= \mathbf{1}_2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

donde ϵ_{ijk} el símbolo de Levi-Civita [53]. Puesto que las matrices en la ecuación (4.3) son matrices de dimensión 4x4 la función de onda es en realidad un vector de funciones, con cuatro componentes,

$$\psi_D = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{e^-} \\ \psi_{e^+} \\ \psi_{e^+} \\ \psi_{e^-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

La función de onda mostrada en la ecuación 4.7 también es conocida como espinor de Dirac. Debe notarse que la ecuación de Dirac, a diferencia de la ecuación de Schrödinger incluye información sobre el espín. Este espinor puede reescribirse en una componente larga, ϕ , correspondiente al espín $\pm\frac{1}{2}$ del electrón y en una componente corta, χ , correspondiente al espín $\pm\frac{1}{2}$ del positrón. Si el hamiltoniano incluye además energía potencial y se remueve la energía en reposo (mc^2) entonces podemos escribir la ecuación como sigue:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 V & c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \\ c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} & \mathbf{1}_2(V - 2c^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

4.1.3. Eliminación de información del positrón

La ecuación (4.8) es lo que se desea resolver para incluir los efectos relativistas en el tratamiento mecano-cuántico. En particular nos interesa la información relacionada al electrón. Entonces, con el objetivo de eliminar las variables del positrón de la ecuación, comenzamos por despejar χ en la segunda fila,

$$\chi = (E + 2c^2 - V)^{-1} c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \phi = \frac{1}{2c} \left(1 + \frac{E - V}{2c^2} \right)^{-1} \vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \phi = \hat{X} \phi \quad (4.9)$$

La idea detrás de la transformación de Foldy-Wouthuysen [54] es lograr una transformación unitaria, $\mathbf{U}$, de manera que después de la transformación, se elimine el componente del positrón, χ ,

$$\begin{pmatrix} \Phi \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} = \mathbf{U} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = \mathbf{U} \begin{pmatrix} \phi \\ \hat{X} \phi \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

$$\mathbf{U}^\dagger \begin{pmatrix} \Phi \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi \\ \hat{X} \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Esto se logra si tomamos

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \frac{\mathbf{1}_2}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \hat{X}^\dagger \hat{X}}} & \frac{\hat{X}^\dagger}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \hat{X}^\dagger \hat{X}}} \\ \frac{\hat{X}}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \hat{X} \hat{X}^\dagger}} & \frac{\mathbf{1}_2}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \hat{X} \hat{X}^\dagger}} \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

El hamiltoniano se transforma también por la misma matriz unitaria.

$$\hat{h}_{FW} \Phi = (\mathbf{U} \hat{h}_D \mathbf{U}^{-1})_{11} \Phi = E \Phi \quad (4.13)$$

La sustitución directa de la matriz de transformación que hemos elegido nos da

$$\hat{h}_{FW} = \frac{\mathbf{1}_2}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \hat{X}^\dagger \hat{X}}} \left(V + \hat{X}^\dagger c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} + c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \hat{X} + \hat{X}^\dagger (V - 2c^2) \hat{X} \right) \frac{\mathbf{1}_2}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \hat{X} \hat{X}^\dagger}} \quad (4.14)$$

Utilizando la expansión binomial para las raíces cuadradas de operadores se tiene

$$\hat{h}_{FW} = V + \hat{X}^\dagger c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} + c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \hat{X} + \hat{X}^\dagger (V - 2c^2) \hat{X} + \dots \quad (4.15)$$

La transformación de Foldy-Wouthuysen [54] es un ejemplo de estrategia para la eliminación de las componentes del positrón. Existen diferentes propuestas alternativas para lograr el mismo propósito. Dependiendo de como se realicen algunas producen hamiltonianos con diferentes propiedades y, tal vez, problemas de hermiticidad o de estabilidad de las soluciones.

4.1.4. Aproximación regular de orden cero

La aproximación regular es otro enfoque para eliminar las variables del positrón de la ecuación relativista [21]. Primero hacemos notar que

$$(2c^2 - V + E)^{-1} = (2c^2 - V)^{-1} - (2c^2 - V)^{-2} E + \dots \quad (4.16)$$

por lo que el operador $\hat{X}$ definido en la ecuación (4.9) se puede aproximar por

$$X \approx (2c^2 - V)^{-1} c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \quad (4.17)$$

y sustituyendo en la ecuación (4.8), la ecuación solo electrónica queda como

$$\hat{h}^{ZORA} = \mathbf{1}_2 V + \vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} + \dots \quad (4.18)$$

Este operador aproximado de hecho había sido derivado con anterioridad a la ZORA por Chang, Pelissier y Durand [55]. Pero la derivación en el contexto de la aproximación regular le da solidez

a su fundamentación. Aprovechando las propiedades de anticonmutación y conmutación de las matrices de Pauli dadas en la ecuación (4.6) se puede demostrar que incluye acoplamiento espín-órbita de orden cero (ZSOC, del inglés *Zero Order Spin-Orbit Coupling*) y correcciones escalares relativistas de orden cero (ZSR, del inglés *Zero Order Scalar Relativistic Corrections*) [21, 23],

$$\hat{h}^{ZORA} = \mathbf{1}_2 V + \underbrace{\mathbf{1}_2 \vec{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p}}_{ZSR} + \underbrace{\frac{ic^2}{(2c^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot \nabla V \times \vec{p}}_{ZSOC}. \quad (4.19)$$

Nótese que la parte no relativista y las correcciones escalares están multiplicadas por una matriz identidad de 2x2, lo cual nos indica que las ecuaciones de espín α y espín β están desacopladas. Por otro lado la corrección de espín-órbita acopla las dos ecuaciones y por ello su tratamiento requiere una formulación de dos componentes. En este trabajo nos limitaremos a tratar las correcciones escalares lo que nos permitirá trabajar con las ecuaciones desacopladas y un hamiltoniano independiente del espín. La corrección de espín-órbita se deja para un siguiente paso en la incorporación de correcciones relativistas en el cálculo de propiedades magnéticas.

4.2. Correcciones relativistas escalares con pseudopotenciales

Utilizar solo electrones de valencia en cálculos de estructura electrónica es algo que ha sido ampliamente explotado para acelerar los cálculos de estructura electrónica [56–62]. Los electrones internos y el núcleo se manejan como un solo objeto abstracto llamado core con carga efectiva, Z_C^{ef} , igual a la nuclear menos el número de electrones internos. El operador monoelectrónico de la ecuación (2.10) se modifica para obtener

$$\hat{h}_p = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_C \frac{Z_C^{ef}}{|\vec{r} - \vec{C}|} + \sum_C \hat{U}_C = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_C \frac{Z_C^{ef}}{|\vec{r} - \vec{C}|} + \hat{h}_{pp} \quad (4.20)$$

donde el operador $\hat{U}_C$ es el pseudopotencial localizado en el átomo C . Aquí se consideran dos tipos de pseudopotenciales: potenciales efectivos de core (ECPs, del inglés *Effective Core Potentials*) y potencial modelo de core (MCPs, del inglés *Model Core Potentials*).

4.2.1. Potenciales efectivos de core

La formulación de los ECPs se expresa como

$$\hat{U}_C^{ecp}(\vec{r}_C) = U_L(r_C) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l |S_{lm}(\hat{r}_C)\rangle U_l(r_C) \langle S_{lm}(\hat{r}_C)| \quad (4.21)$$

donde $\vec{r}_C = \vec{r} - \vec{C}$ y $\hat{r}_C = \vec{r}_C/r_C$. Debe notarse que el *bra* y el *ket* corresponden solo a integración angular y que cada uno de ellos corresponde a variables de integración distintas. Es decir, el operador depende de cinco variables: una radial, dos ángulos de elevación y dos azimutales. Las funciones S_{lm} son los armónicos esféricos reales normalizados [9]. Generalmente las funciones radiales se parametrizan como combinaciones lineales de funciones gaussianas. Se pueden utilizar cálculos basados en la ecuación de Dirac o una de sus variantes donde se ha eliminado la información del positrón para parametrizar los ECPs y de esa manera incluir los efectos relativistas.

Cambios en matriz monoelectrónica

Cuando se utilizan potenciales efectivos de core la matriz monoelectrónica esta dada por

$$H_{\mu\nu}^{ECP} = H_{\mu\nu}^{NR}(\{Z_C^{ef}\}) + H_{\mu\nu}^{EP} \quad (4.22)$$

donde $H_{\mu\nu}^{NR}(\{Z_C^{ef}\})$ es la versión no relativista de la matriz monoelectrónica pero utilizando cargas de core, $\{Z_C^{ef}\}$, en lugar de cargas nucleares, $\{Z_C\}$. La corrección es la matriz del potencial efectivo y esta se define por

$$H_{\mu\nu}^{EP} = \sum_C \langle \mu | \hat{U}_C^{ecp} | \nu \rangle \quad (4.23)$$

Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al campo magnético

La derivada de la ecuación (4.23) nos da

$$\frac{\partial H_{\mu\nu}^{EP}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} = \frac{i}{2} \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{G}) \times \vec{r}]_\lambda \hat{h}_{pp} | \nu \rangle - \frac{i}{2} \langle \mu | \hat{h}_{pp} [(\vec{B} - \vec{G}) \times \vec{r}]_\lambda | \nu \rangle + \langle \mu | \frac{\partial \hat{h}_{pp}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} | \nu \rangle \quad (4.24)$$

Eliminar la dependencia en el origen del gauge es necesario para garantizar la generalidad del resultado. Si el operador de posición conmuta con $\hat{h}_{pp}$ entonces de manera automática se elimina el origen del gauge, $\vec{G}$, de la ecuación. La parte local del operador de ECPs, U_L , cumple con esto

pero la parte semilocal no lo hace. Para corregir esto las funciones dentro del *bra* y del *ket* se multiplican también por un factor de London [5],

$$S_{lm}^G = e^{-\frac{i}{2}\vec{H} \times (\vec{C} - \vec{G}) \cdot \vec{r}} S_{lm}. \quad (4.25)$$

Es decir, el enfoque GIAO se extiende a las funciones del potencial de manera que se tienen potenciales efectivos de core con gauge incluido (GIEPs, del inglés *Gauge Including Effective Potentials*). En ese caso tendremos

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{EP}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} &= \frac{i}{2} \sum_C \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda | U_L(r_C) | \nu \rangle \\ &+ \frac{i}{2} \sum_C \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l \int_0^\infty r^2 U_l(r) \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{C}) \times \vec{r}]_\lambda | S_{lm} \rangle_\Omega \langle S_{lm} | \nu \rangle_\Omega dr \\ &+ \frac{i}{2} \sum_C \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l \int_0^\infty r^2 U_l(r) \langle \mu | S_{lm} \rangle_\Omega \langle S_{lm} | [(\vec{C} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda | \nu \rangle_\Omega dr \end{aligned} \quad (4.26)$$

donde la Ω indica integración angular solamente. Es importante notar también que esta vez la corrección de potencial efectivo de core (donde se incluyen los efectos relativistas) no afecta la parte de energía cinética y su respuesta. Solo afecta la parte de atracción nuclear via las cargas nucleares efectivas y la adición que se hace a la respuesta de la matriz monoeléctronica, $\mathbf{H}^{EP}$. Las integrales de los ECPs en deMon2k se realizan de manera seminumérica, con parte angular analítica y radial numérica [9, 39]. La evaluación de las integrales en la ecuación (4.26) se ha incorporado en el algoritmo seminumérico con anterioridad al presente trabajo [5].

4.2.2. Potenciales modelo de core

En el caso de los MCPs la fórmula del operador es [63, 64]

$$\hat{U}_C^{mcp}(\vec{r}_C) = U_C^{mp}(r_C) + \sum_{j \in \text{core}} |\varphi_j(\vec{r}_C)\rangle B_j \langle \varphi_j(\vec{r}_C)| \quad (4.27)$$

En este caso el *bra* y el *ket* dependen también de la variable radial de manera que el operador es completamente no local (depende de dos puntos del espacio). Aquí en el conjunto de parámetros $\{B_j\}$ se tienen constantes asociadas a las energías de los correspondientes orbitales de core cuyo índice es j [65]. Generalmente la parte local se parametriza como combinación lineal de gaussianas radiales mientras que los orbitales de core se almacenan en un formato muy similar

al de las funciones de base gaussianas. También en los MCPs la parametrización se puede hacer incluyendo efectos relativistas [65].

Cambios en matriz monoelectrónica

Cuando se utilizan potenciales modelo de core la matriz monoelectrónica esta dada por

$$H_{\mu\nu}^{MCP} = H_{\mu\nu}^{NR}(\{Z_C^{ef}\}) + H_{\mu\nu}^{MP} \quad (4.28)$$

La matriz de pseudopotencial se define por

$$H_{\mu\nu}^{MP} = \sum_C \langle \mu | \hat{U}_C^{mcp} | \nu \rangle \quad (4.29)$$

Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al campo magnético

En el caso de los potenciales modelo que aparece el operador no local se agrega también un factor de London a las funciones del core que se encuentran en el operador.

$$\psi_j^G = e^{-\frac{i}{2}\vec{H} \times (\vec{C} - \vec{C}) \cdot \vec{r}} \psi_j \quad (4.30)$$

Este factor se deduce de manera natural si consideramos que los orbitales de core también son contruidos como GIAO. Ahora solo se necesitan integrales de traslape por lo que podemos utilizar el resultado que ya se obtuvo para las integrales de traslape de funciones de base y adaptarlo para obtener

$$\frac{\partial \langle \phi_\mu | \psi_j^G \rangle}{\partial \mathcal{H}_\lambda} = \frac{i}{2} \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{C}) \times \vec{r}]_\lambda | \psi_j \rangle \quad (4.31)$$

De donde se sigue

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{MP}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} &= \frac{i}{2} \sum_C \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda | U^{mp}(r_C) | \nu \rangle + \frac{i}{2} \sum_C \sum_{j \in \text{core}} \langle \mu | [(\vec{A} - \vec{C}) \times \vec{r}]_\lambda | \psi_j \rangle B_j \langle \psi_j | \nu \rangle \\ &+ \frac{i}{2} \sum_C \sum_{j \in \text{core}} \langle \mu | \psi_j \rangle B_j \langle \psi_j | [(\vec{C} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda | \nu \rangle \end{aligned} \quad (4.32)$$

Debe notarse que los factores de London en el operador no local actuan en coordenadas distintas y por ello solo se cancelan a campo cero. Al igual que para los ECPs en el caso de los MCPs no se afecta la parte de energía cinética de la matriz monoelectrónica. Por ello implementar las correcciones implica solamente calcular $\mathbf{H}^{MP}$ y su derivada con respecto a las componentes del

campo magnético externo. Las integrales de los MCPs en deMon2k se realizan de manera semi-numérica para la parte local y analítica, para la parte no local del proyector [39]. La evaluación de las integrales en la ecuación (4.32) se ha incorporado también previamente [5].

4.3. Correcciones relativistas escalares con aproximación regular

Modificación de la matriz monoelectrónica

Considerando solo correcciones escalares de la ZORA, el operador monoelectrónico que actúa sobre un electrón independientemente de su espín es

$$\hat{h}^{ZORA} = V + \hat{\vec{p}} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - V} \hat{\vec{p}} = V + \frac{1}{2} \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{p}} + \frac{1}{2} \hat{\vec{p}} \cdot \frac{V}{2c^2 - V} \hat{\vec{p}} = \hat{h} + \frac{1}{2} \hat{\vec{p}} \cdot f(V) \hat{\vec{p}} \quad (4.33)$$

con

$$f(V) \equiv \frac{V}{2c^2 - V} \quad (4.34)$$

Es importante notar la gran similitud entre el operador de energía cinética no relativista y la corrección escalar proveniente de la ZORA. La energía electrónica queda dada por

$$E^{ZORA} = E^{NR} + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{ZSR} \quad (4.35)$$

y la matriz de Kohn-Sham

$$K_{\mu\nu}^{ZORA} = K_{\mu\nu}^{NR} + H_{\mu\nu}^{ZSR} \quad (4.36)$$

con

$$H_{\mu\nu}^{ZSR} \equiv \frac{1}{2} \langle \mu | \hat{\vec{p}} \cdot f(V) \hat{\vec{p}} | \nu \rangle = -\frac{1}{2} \langle \mu | \nabla \cdot f(V) \nabla | \nu \rangle = \frac{1}{2} \langle f(V) | \nabla \mu \cdot \nabla \nu \rangle \quad (4.37)$$

por lo que realizar la corrección de la ZORA escalar se reduce a agregar esta última matriz a la matriz de Kohn-Sham. Debe notarse que se puede aprovechar la integración por partes para evitar la necesidad de evaluar las derivadas de $f(V)$.

Evaluación numérica

Estas integrales se evalúan numéricamente debido a la presencia de $f(V)$. Se aprovecha la misma malla de integración que se utiliza para evaluar los funcionales de intercambio-correlación. Como en toda integración numérica esto reduce la integración a una suma,

$$H_{\mu\nu}^{ZSR} \approx \sum_t w_t f(\vec{r}_t) \nabla \mu(\vec{r}_t) \cdot \nabla \nu(\vec{r}_t) \quad (4.38)$$

donde la suma en t es sobre los puntos, $\vec{r}_t$, del grid tridimensional y w_t es el peso de cuadratura asociado a cada punto. De manera que el esfuerzo computacional se reduce a evaluar numéricamente los gradientes de las funciones de base y $f(\vec{r}_t)$ para cada punto del grid. El escalamiento formal de esta tarea es $N_{bas}^2 \times N_G$, donde N_{bas} es el número de funciones de base y N_G es el número de puntos en el grid. Esto hará que los cálculos de la ADFT con la ZORA sean más costosos. Su costo puede llegar a ser comparable con el de cálculos con ajuste variacional de coulomb pero sin usar la densidad auxiliar en la evaluación del potencial de intercambio correlación. Esos cálculos corresponden a la opción `VXCTYPE BASIS` en el deMon2k. Sin embargo, gracias al estado avanzado de la integración numérica en deMon2k se cuenta con grids optimizados en su número de puntos [66] y mecanismos de discriminación que reducen el esfuerzo efectivo casi lineal. Para la evaluación de las funciones de base y sus gradientes el deMon2k ya cuenta con rutinas de FORTRAN como `chi.f` y `d1chi.f`. La evaluación de $f(V)$ se describe en la sección 4.3.1.

4.3.1. Potencial modelo

En este trabajo hemos decidido realizar la implementación de la ZORA que utiliza un potencial modelo [67] para evitar la necesidad de calcular la corrección relativista en cada ciclo de proceso de convergencia del campo medio. El potencial modelo [67] se calcula utilizando una densidad modelo que se ha parametrizado como una combinación lineal de funciones gaussianas primitivas con $l = 0$,

$$\tilde{\rho}_0(\vec{r}) = \sum_A \sum_k d_{kA} N_{kA} e^{-\zeta_{kA}(\vec{r}-\vec{A})^2} = \sum_{k_0} x_{k_0}^0 k_0(\vec{r}) \quad (4.39)$$

donde N_{kA} es la constante de normalización, $N_{kA} = (\zeta_{kA}/\pi)^{3/2}$. El potencial electrostático generado por esta densidad es

$$\begin{aligned}
\tilde{\phi}_0(\vec{r}) &= \int \frac{\tilde{\rho}_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \\
&= \sum_A \sum_k d_{kA} N_{kA} \int \frac{e^{-\zeta_{kA}(\vec{r}' - \vec{A})^2}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_A \sum_k d_{kA} N_{kA} \int_0^\infty \int e^{-\zeta_{kA}(\vec{r}' - \vec{A})^2} e^{-u^2(\vec{r}' - \vec{r})^2} d\vec{r}' du \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_A \sum_k d_{kA} N_{kA} \int_0^\infty e^{-\frac{\zeta_{kA} u^2}{\zeta_{kA} + u^2}((\vec{r} - \vec{A})^2)} \left(\frac{\pi}{\zeta_{kA} + u^2} \right)^{3/2} du
\end{aligned} \tag{4.40}$$

con el cambio de variable $t^2 = u^2/(\zeta_{kA} + u^2)$ se tiene [68] que $du = \sqrt{\zeta_{kA}}(1 - t^2)^{-3/2} dt$

$$\begin{aligned}
\tilde{\phi}_0(\vec{r}) &= \sum_A \sum_k d_{kA} N_{kA} \frac{2\pi}{\zeta_{kA}} \int_0^1 e^{-\zeta_{kA}((\vec{r} - \vec{A})^2 t^2)} dt \\
&= \sum_A \sum_k d_{kA} N_{kA} \frac{2\pi}{\zeta_{kA}} F_0(\zeta_{kA}((\vec{r} - \vec{A})^2)) \\
&= 2 \sum_A \sum_k d_{kA} \sqrt{\frac{\zeta_{kA}}{\pi}} F_0(\zeta_{kA}((\vec{r} - \vec{A})^2))
\end{aligned} \tag{4.41}$$

y empleando un potencial tipo X_α de manera que

$$V(\vec{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{A}|} + \tilde{\phi}_0(\vec{r}) + \beta[\tilde{\rho}_0(\vec{r})]^{1/3} \tag{4.42}$$

con ($\kappa = 0.7$)

$$\beta = -3\kappa \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \tag{4.43}$$

La evaluación de $f(\vec{r}_i)$ en el grid de integración procede en tres pasos. Primero se evalúa la densidad modelo en cada punto utilizando la ecuación (4.39). Esto requiere al programa obtener la parametrización gaussiana correspondiente. En nuestra implementación los parámetros se han almacenado en un archivo llamado **ZORABASIS** y de él son leídos directamente por el programa. Los datos del potencial modelo han sido importados del programa NWChem [69]. Con la densidad modelo calculada y la ecuación (4.42) se evalúa el potencial modelo de ZORA. Finalmente con la ecuación (4.34) se evalúa $f(V(\rho_0(\vec{r}_i)))$ para cada punto.

4.3.2. Efecto del campo magnético

El cambio con respecto a la ecuación (3.8) es como sigue:

$$\begin{aligned}
\hat{h}_{g,ZORA} &= \hat{h}_g + \hat{h}_{ZSR} \\
&= \hat{h}_g + \frac{1}{2} \hat{\pi} \cdot f(V) \hat{\pi} \\
&= \hat{h}_g + \frac{1}{2} \hat{\vec{p}} \cdot f(V) \hat{\vec{p}} + \frac{1}{2} \hat{\vec{p}} \cdot f(V) \vec{\mathcal{A}} + \frac{f(V)}{2} \vec{\mathcal{A}} \cdot \hat{\vec{p}} + \frac{f(V)}{2} \vec{\mathcal{A}} \cdot \vec{\mathcal{A}} \\
&= \hat{h}_g + \frac{-1}{2} \nabla \cdot f(V) \nabla - \frac{i}{2} \nabla \cdot f(V) \vec{\mathcal{A}} - \frac{if(V)}{2} \vec{\mathcal{A}} \cdot \nabla + \frac{f(V)}{2} \vec{\mathcal{A}} \cdot \vec{\mathcal{A}}
\end{aligned} \tag{4.44}$$

Los elementos de matriz son entonces

$$\begin{aligned}
H_{\mu\nu}^{ZORA} &= H_{\mu\nu}^{NR} + H_{\mu\nu}^{ZSR} \\
&= H_{\mu\nu}^{NR} + \frac{1}{2} \langle f(V) | \nabla \mu \cdot \nabla \nu \rangle + \frac{i}{2} \langle f(V) | \nabla \mu \cdot \vec{\mathcal{A}} \nu \rangle \\
&\quad - \frac{i}{2} \langle f(V) \mu | \vec{\mathcal{A}} \cdot \nabla \nu \rangle + \frac{1}{2} \langle f(V) \mu | \vec{\mathcal{A}} \cdot \vec{\mathcal{A}} \nu \rangle
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Esta matriz se reduce quedando solo a la primera corrección (se incluyen los primeros dos términos), cuando se lleva a cero el campo externo y los momentos nucleares. Solamente la primera corrección requiere ser calculada en la corrección de energía cinética. Además se cumple que para $f(V) = 0$ se apaga la corrección de la ZORA escalar.

4.3.3. Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al campo magnético

La diferenciación directa de la ecuación (4.45) nos da

$$H_{\mu\nu}^{ZORA,(\lambda)} = H_{\mu\nu}^{NR,(\lambda)} + H_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} \tag{4.46}$$

por lo que se requiere la respuesta de la matriz $\mathbf{H}^{ZSR}$ con respecto a las componentes del campo magnético externo para hacer las correcciones requeridas en la respuesta de la matriz de Kohn-Sham y, por lo tanto, de la matriz de densidad, recordando que estas tienen dependencia de la respuesta de la matriz monoelectrónica. El análogo de la ecuación (3.48) toma la forma

$$H_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} = \langle \mu | \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \hat{h}_{ZSR} \mathcal{L}_B | \nu \rangle + \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \hat{h}_{ZSR}^{(\lambda)} \mathcal{L}_B | \nu \rangle + \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \hat{h}_{ZSR} \frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_\lambda} | \nu \rangle \tag{4.47}$$

con $\hat{h}_{ZSR}$ definido en la ecuación (4.44) y su derivada

$$\hat{h}_{ZSR}^{(\lambda)} = -\frac{i}{2}\nabla \cdot f(V)\vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)} - \frac{if(V)}{2}\vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)} \cdot \nabla + f(V)\vec{\mathcal{A}} \cdot \vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)} \quad (4.48)$$

que es muy parecida a la ecuación (3.49) a la cual se reduce para el caso $f = 1$. Entonces lo siguiente es una derivación que es muy parecida a la realizada en la sección 3.10 pero cuidando aquí la presencia de $f(V)$. También es importante notar que dado que la corrección relativista en la ZORA solo afecta la energía cinética, en las ecuaciones de la sección actual no aparece el potencial de atracción nuclear v . Tomando cada contribución

$$\left\langle \mu \left| \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \hat{h}_{ZSR} \mathcal{L}_B \right| \nu \right\rangle_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} = -\frac{i}{4} \langle \mu | \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \nabla \cdot f \nabla | \nu \rangle \quad (4.49)$$

$$\left\langle \mu \left| \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_{ZSR}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \mathcal{L}_B \right| \nu \right\rangle_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} = \frac{i}{4} \langle \nabla \mu | \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}) | f \nu \rangle - \frac{i}{4} \langle f \mu | \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}) \cdot \nabla | \nu \rangle \quad (4.50)$$

$$\left\langle \mu \left| \mathcal{L}_A^* \hat{h}_{ZSR} \frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \right| \nu \right\rangle_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} = \frac{i}{4} \langle \mu | \nabla \cdot f \nabla [(\vec{B} - \vec{G}) \times \vec{r}]_\lambda | \nu \rangle \quad (4.51)$$

Para la primera contribución hacemos uso de la integración por partes y posteriormente evaluamos el gradiente del producto de funciones que se encuentra a la izquierda de los operadores nables,

$$-\frac{i}{4} \langle \mu | \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \nabla \cdot f \nabla | \nu \rangle = \frac{i}{4} \langle \mu | \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot f \nabla | \nu \rangle + \frac{i}{4} \langle \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} | \nabla \mu \cdot f \nabla | \nu \rangle, \quad (4.52)$$

lo que nos permite evitar calcular derivadas de $f(V)$. En la tercera contribución se realiza la derivada del producto de funciones a la derecha del operador gradiente. Agrupando, el resultado final a campo cero es

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} \Big|_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} &= \frac{i}{4} \langle [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda | f \nabla \mu \cdot \nabla | \nu \rangle \\ &+ \frac{i}{4} \langle [(\vec{r} - \vec{B}) \times \nabla \mu]_\lambda | f \nu \rangle - \frac{i}{4} \langle f \mu | [(\vec{r} - \vec{A}) \times \nabla]_\lambda | \nu \rangle \end{aligned} \quad (4.53)$$

que contiene elementos como los de la ecuación (3.54) para la contribución cinética pero con la inclusión de $f(V)$. Debe notarse que la respuesta de la matriz monoelectrónica se mantiene puramente imaginaria y $H_{\mu\nu}^{ZORA,(\lambda)} = -H_{\nu\mu}^{ZORA,(\lambda)}$. Uno de los logros de esta sección es identificar la paridad en los resultados y la posición exacta que corresponde a f en el resultado final. Hemos encontrado entonces de acuerdo a la ecuación (4.53) que $f(V)$ aparece como una factor escalar

multiplicativo solamente. Es una modificación menor pero suficiente para evitar que las integrales se puedan realizar de manera analítica, se utiliza entonces integración numérica también para evaluar esta corrección,

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} &= \frac{i}{4} \sum_t w_t f(\vec{r}_t) [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}_t]_\lambda \nabla \mu(\vec{r}_t) \cdot \nabla \nu(\vec{r}_t) \\ &+ \frac{i}{4} \sum_t w_t f(\vec{r}_t) \left([(\vec{r} - \vec{B}) \times \nabla \mu(\vec{r}_t)]_\lambda \nu(\vec{r}_t) - \mu(\vec{r}_t) [(\vec{r} - \vec{A}) \times \nabla \nu(\vec{r}_t)]_\lambda \right) \end{aligned} \quad (4.54)$$

Se puede ver que el esfuerzo computacional será comparable al que se requiere para evaluar la matriz de referencia $\mathbf{H}^{ZSR}$ en la corrección de la matriz de energía cinética.

4.3.4. Derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al momento nuclear

La derivación en esta sección sigue de manera muy cercana la sección (3.5). Las derivadas de la matriz monoelectrónica con respecto a las componentes del momento nuclear intrínseco se obtienen diferenciando la ecuación (4.45) con respecto a los componentes del momento nuclear, $\vec{\mu}^C$, de un átomo dado, C ,

$$H_{\mu\nu}^{ZSR,(\eta)}(\vec{C}) = \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_{ZSR}}{\partial \mu_\eta^C} \mathcal{L}_B | \nu \rangle \quad (4.55)$$

donde

$$\hat{h}_{ZSR}^{(\eta)}(\vec{C}) = -\frac{i}{2} \nabla \cdot f \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \cdot f \nabla + \vec{\mathcal{A}} \cdot f \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \quad (4.56)$$

Entonces por la experiencia de la sección (3.5) podemos identificar rápidamente el resultado como

$$H_{\mu\nu}^{ZSR,(\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} = -\frac{i}{2c^2} \left\langle \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \times \nabla \mu | f \nu \right\rangle_\eta + \frac{i}{2c^2} \left\langle f \mu | \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \times \nabla \nu \right\rangle_\eta \quad (4.57)$$

Debe notarse que la respuesta de la matriz monoelectrónica sigue siendo puramente imaginaria y $H_{\mu\nu}^{ZORA,(\eta)} = -H_{\nu\mu}^{ZORA,(\eta)}$. Una vez más, gracias a la integración por partes, la f aparece solamente como un factor escalar multiplicativo. Para la integración numérica podríamos utilizar

$$H_{\mu\nu}^{ZSR,(\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} \approx \frac{i}{2c^2} \sum_t w_t f(\vec{r}_t) \frac{\vec{r}_t - \vec{C}}{|\vec{r}_t - \vec{C}|^3} \times [\mu(\vec{r}_t) \nabla \nu(\vec{r}_t) - \nabla \mu(\vec{r}_t) \nu(\vec{r}_t)] \quad (4.58)$$

pero de hecho esta matriz no se construye explícitamente sino que se utiliza para construir la corrección paramagnética en conjunto con la respuesta de la matriz de densidad al campo externo. En realidad se trata no de una sino de $3N_{atom}$ matrices.

4.3.5. Corrección diamagnética

Para la segunda derivada tenemos

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{ZSR,(\eta\lambda)} &= \langle \mu | \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \frac{\partial \hat{h}_{ZSR}}{\partial \mu_\eta^C} \mathcal{L}_B | \nu \rangle + \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial^2 \hat{h}_{ZSR}}{\partial \mu_\eta^C \partial \mathcal{H}_\lambda} \mathcal{L}_B | \nu \rangle \\ &+ \langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_{ZSR}}{\partial \mu_\eta^C} \frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_\lambda} | \nu \rangle \end{aligned} \quad (4.59)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{h}_{ZSR}^{(\eta\lambda)} &= \vec{\mathcal{A}}^{(\lambda)} \cdot f \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \\ &= \frac{f}{2c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}) \cdot \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3}, \\ &= \frac{f}{2c^2} \left[-(\eta - G_\eta) \frac{\lambda - C_\lambda}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} + \delta_{\lambda\eta} (\vec{r} - \vec{G}) \cdot \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \right] \end{aligned} \quad (4.60)$$

Primeramente consideramos cada contribución por separado

$$\begin{aligned} \left\langle \mu | \frac{\partial \mathcal{L}_A^*}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \frac{\partial \hat{h}_{ZSR}}{\partial \mu_\eta^C} \mathcal{L}_B | \nu \right\rangle \Big|_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} &= \langle \mu | \frac{i}{2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \left[-\frac{i}{2} \nabla \cdot f \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \cdot f \nabla \right] | \nu \rangle \\ &= \frac{1}{4c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \langle f \mu | \vec{r} \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \nu \right]_\eta \rangle \\ &- \frac{1}{4c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \cdot \langle \vec{r} \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \mu \right]_\eta | f \nu \rangle \\ &- \frac{1}{4c^2} \langle \mu | \left[\vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{A} - \vec{G}) \right] | f \nu \rangle \end{aligned} \quad (4.61)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial^2 \hat{h}_{ZSR}}{\partial \mu_\eta^C \partial \mathcal{H}_\lambda} \mathcal{L}_B | \nu \right\rangle \Big|_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} &= \frac{1}{2c^2} \langle \mu | \left[\vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{G}) \right] | \nu f \rangle \\ &= \frac{1}{2c^2} \langle \mu | -\eta_G \frac{\lambda_C}{r_C^3} + \delta_{\lambda\eta} \vec{r}_G \cdot \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} | f \nu \rangle \end{aligned} \quad (4.62)$$

$$\left\langle \mu | \mathcal{L}_A^* \frac{\partial \hat{h}_{ZSR}}{\partial \mu_\eta^C} \frac{\partial \mathcal{L}_B}{\partial \mathcal{H}_\lambda} | \nu \right\rangle \Big|_{\vec{\mathcal{A}}=\vec{0}} = \langle \mu | \left[-\frac{i}{2} \nabla \cdot f \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} - \frac{i}{2} \vec{\mathcal{A}}^{(\eta)} \cdot f \nabla \right] \left[\frac{-i}{2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \right] | \nu \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{4c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) \cdot \langle f\mu | \vec{r} \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \nu \right]_\eta \rangle \\
&+ \frac{1}{4c^2} \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) \cdot \langle \vec{r} \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \mu \right]_\eta | f\nu \rangle \\
&- \frac{1}{4c^2} \langle \mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{B} - \vec{G}) | f\nu \rangle
\end{aligned} \tag{4.63}$$

De donde se tiene que la matriz $\mathbf{H}^{ZSR,(\eta\lambda)}$ es real y simétrica. Debemos tomar en cuenta que la corrección diamagnética es aditiva,

$$\begin{aligned}
\sigma_{\eta\lambda}^{d,ZORA}(\vec{C}) &\equiv \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{ZORA,(\lambda\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} \\
&= \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{NR,(\lambda\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} + \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} \\
&= \sigma_{\eta\lambda}^{d,NR}(\vec{C}) + \sigma_{\eta\lambda}^{d,ZSR}(\vec{C})
\end{aligned} \tag{4.64}$$

La corrección relativista escalar a la contribución diamagnética del desplazamiento químico es

$$\begin{aligned}
\sigma_{\eta\lambda}^{d,ZSR}(\vec{C}) &= \frac{1}{4c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle f\mu | [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \nu \right]_\eta \rangle \\
&+ \frac{1}{4c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle [(\vec{B} - \vec{A}) \times \vec{r}]_\lambda \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \mu \right]_\eta | f\nu \rangle \\
&+ \frac{1}{4c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle f\mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{A}) | \nu \rangle \\
&+ \frac{1}{4c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{B}) | f\nu \rangle
\end{aligned} \tag{4.65}$$

Como debe de ser, la dependencia de $\vec{G}$ desaparece. La expresión final es manifestamente simétrica con respecto a μ y ν . Aprovechando que $P_{\mu\nu}$ del estado de referencia es real simétrica y se puede compactar la formulación a

$$\begin{aligned}
\sigma_{\eta\lambda}^{d,ZSR}(\vec{C}) &= \frac{1}{2c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle f\mu | [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}]_\lambda \left[\frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \times \nabla \nu \right]_\eta \rangle \\
&+ \frac{1}{2c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle f\mu | \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_C}{r_C^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r} - \vec{A}) | \nu \rangle
\end{aligned} \tag{4.66}$$

Para la integración numérica primero hacemos sumas parciales de las funciones de base sobre pares de átomos para mejorar la eficiencia. Nos queda

$$\begin{aligned}
\sigma_{\eta\lambda}^{d,ZSR}(\vec{C}) &= \frac{1}{2c^2} \sum_{A,B} \sum_t w_t f(\vec{r}_t) [(\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r}_t]_\lambda \left[\frac{\vec{r}_{t,C}}{r_{t,C}^3} \times \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} \mu(\vec{r}_t) \nabla \nu(\vec{r}_t) \right]_\eta \rangle \\
&+ \frac{1}{2c^2} \sum_A \sum_t w_t f(\vec{r}_t) \vec{1}_\eta \times \frac{\vec{r}_{t,C}}{r_{t,C}^3} \cdot \vec{1}_\lambda \times (\vec{r}_t - \vec{A}) \sum_{\mu \in A} \sum_\nu P_{\mu\nu} \mu(\vec{r}_t) \nu(\vec{r}_t)
\end{aligned} \tag{4.67}$$

En un solo barrido de grid conviene evaluar las correcciones diamagnéticas de desplazamiento químico para todos los núcleos requeridos.

4.3.6. Corrección paramagnética

Primero notamos que la corrección paramagnética no es aditiva,

$$\sigma_{\eta\lambda}^{p,ZORA}(\vec{C}) \equiv \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{ZORA,(\lambda)} H_{\mu\nu}^{ZORA,(\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{H}=\vec{0}, \vec{\mu}^C=\vec{0}} \quad (4.68)$$

Se pueden corregir las matrices o se puede corregir el producto. La corrección de la matriz monoelectrónica se vió un poco más arriba en este capítulo. La corrección de la matriz de densidad se obtiene a partir de la corrección de la derivada de la matriz monoelectrónica con respecto al campo externo

$$P_{\mu\nu}^{ZORA,(\lambda)} = P_{\mu\nu}^{NR,(\lambda)} + P_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} \quad (4.69)$$

con

$$P_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} = \sum_s \sum_{j,a \in s} \frac{1}{\epsilon_j - \epsilon_a} (C_{\mu j} C_{\nu a} - C_{\mu a} C_{\nu j}) \sum_{\sigma,\tau} C_{\sigma j} C_{\tau a} H_{\sigma\tau}^{ZSR,(\lambda)} \quad (4.70)$$

Entonces se puede corregir una parte de la contribución paramagnética simplemente corrigiendo las derivadas de la matriz monoelectrónica. Identificamos por separado las tres correcciones relativistas,

$$\begin{aligned} \sigma_{\eta\lambda}^{p,ZORA}(\vec{C}) &= \sigma_{\eta\lambda}^{p,NR}(\vec{C}) + \sigma_{\eta\lambda}^{p,NR-ZSR}(\vec{C}) + \sigma_{\eta\lambda}^{p,ZSR-NR}(\vec{C}) + \sigma_{\eta\lambda}^{p,ZSR-ZSR}(\vec{C}) \\ &\equiv \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{NR,(\lambda)} H_{\mu\nu}^{NR,(\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} + \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{NR,(\lambda)} H_{\mu\nu}^{ZSR,(\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} \\ &\quad + \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} H_{\mu\nu}^{NR,(\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} + \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} H_{\mu\nu}^{ZSR,(\eta)}(\vec{C}) \Big|_{\vec{A}=\vec{0}} \end{aligned} \quad (4.71)$$

donde $\sigma_{\eta\lambda}^{p,NR}(\vec{C})$ es el término no relativista y los otros tres son las correcciones relativistas que estan dados por

$$\sigma_{\eta\lambda}^{p,NR-ZSR}(\vec{C}) = \frac{i}{c^2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{NR,(\lambda)} \langle f\mu | \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \times \nabla \nu \rangle_{\eta} \quad (4.72)$$

$$\sigma_{\eta\lambda}^{p,ZSR-NR}(\vec{C}) = \frac{i}{c^2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} \langle \mu | \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \times \nabla \nu \rangle_{\eta} \quad (4.73)$$

$$\sigma_{\eta\lambda}^{p,ZSR-ZSR}(\vec{C}) = \frac{i}{c^2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)} \langle f\mu | \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \times \nabla\nu \rangle_{\eta} \quad (4.74)$$

La contribución $\sigma_{\eta\lambda}^{p,ZSR-NR}(\vec{C})$ se incluye de manera automática al sustituir la matriz de densidad en las rutinas no relativistas con integración analítica. Los otros dos se procesan por la integración numérica y se pueden unificar en una sola corrección

$$\sigma_{\eta\lambda}^{p,ZSR}(\vec{C}) \approx \frac{i}{c^2} \sum_t w_t f_t \left(\frac{\vec{r}_t - \vec{C}}{|\vec{r}_t - \vec{C}|^3} \times \sum_{\mu,\nu} [P_{\mu\nu}^{NR,(\lambda)} + P_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)}] \mu(\vec{r}_t) \nabla\nu(\vec{r}_t) \right)_{\eta} \quad (4.75)$$

Para la implementación hemos definido la función quasi-gradiente de densidad,

$$\vec{g}_{\lambda}(\vec{r}) = i \sum_{\mu,\nu} [P_{\mu\nu}^{NR,(\lambda)} + P_{\mu\nu}^{ZSR,(\lambda)}] \mu(\vec{r}) \nabla\nu(\vec{r}) = i \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{ZORA,(\lambda)} \mu(\vec{r}) \nabla\nu(\vec{r}) \quad (4.76)$$

de manera que podemos calcular la corrección paramagnética del desplazamiento químico por

$$\sigma_{\eta\lambda}^{p,ZSR}(\vec{C}) \approx \frac{1}{c^2} \sum_t w_t f_t \left(\frac{\vec{r}_t - \vec{C}}{|\vec{r}_t - \vec{C}|^3} \times \vec{g}_{\lambda}(\vec{r}_t) \right)_{\eta} \quad (4.77)$$

donde hemos colocado $i = \sqrt{-1}$ multiplicando a la respuesta de la matriz de densidad para enfatizar el hecho de que el resultado es real. Debe hacerse notar también que en un solo barrido de grid conviene evaluar las correcciones paramagnéticas de desplazamiento químico para todos los núcleos requeridos. Además en el mismo barrido se pueden calcular tanto la corrección diamagnética como la paramagnética.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Detalles computacionales

A menos que se especifique lo contrario todos los cálculos reportados aquí se realizaron con el programa deMon2k. Son cálculos de teoría de funcionales de la densidad, en el enfoque Kohn-Sham y con las aproximaciones descritas bajo el acrónimo ADFT. Se utiliza el funcional PW91 [70], la base primaria jorge-QZP [71] y la base auxiliar GEN-A2* [72–74]. Para el caso de metales del tercer periodo de transición como son tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os) y mercurio (Hg) se utilizó la base x2c-QZVPall [75]. Cuando se tuvo disponibilidad de geometrías de las referencias con las que se comparó se utilizaron las mismas. Cuando no se tuvieron se realizó una optimización local de estructura [76,77] con el mismo nivel de teoría y mismas bases, previo al cálculo de las propiedades magnéticas que nos ocupan. Puesto que las componentes individuales del tensor de apantallamiento dependen de la orientación de la molécula respecto a los ejes cartesianos en las tablas que se muestran a continuación se reporta el valor isotrópico

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (5.1)$$

Lo mismo aplica para los componentes diamagnético y paramagnético. Los desplazamientos químicos relativos estan dados a partir de estos apantallamientos isotrópicos por

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma \quad (5.2)$$

Molécula	Ref. [78]	Este trabajo
CuH	-1661.0246	-1661.0246
AgH	-5363.9094	-5363.9094

Tabla 5.1: Comparación de resultados de la ZORA escalar relativista con los reportados en la tesis de licenciatura de Kevin Oswaldo Pérez Becerra.

Aplicándose los factores de conversión necesarios, para que los resultados sean reportados en partes por millón (ppm).

5.2. Validación

5.2.1. Estado de referencia

En la tabla 5.1 se comparan los resultados de las energías totales de Hartree-Fock de nuestra implementación contra los reportados por Pérez-Becerra [78]. En ambos casos se utilizó el programa deMon2k con la misma implementación de Hartree-Fock [79] pero la corrección de la ZORA corresponde a dos implementaciones diferentes.

La coincidencia de resultados nos da confianza en que hemos realizado una implementación correcta del barrido de la malla de integración, además del hecho de que los resultados con Hartree-Fock estén correctos, implica automáticamente que tenemos lista la implementación de ZORA escalar, al igual que para Kohn-Sham, puesto que con el uso del potencial modelo la modificación es la misma.

Pérez Becerra concluyó que el potencial de intercambio en el potencial modelo era poco relevante para la energía de Hartree-Fock y no lo incluyó. En este trabajo reconsideraremos la decisión de removerlo por dos razones: usaremos Kohn-Sham en lugar de Hartree-Fock y queremos calcular desplazamientos químicos si, no solo energías de punto simple. El cálculo del potencial modelo de intercambio se hace aquí de acuerdo a la ecuación (4.43).

Sistema	Referencia [80]		Este trabajo				Expt ^a .
	NR	PSR	NR		ZSR		
			σ	δ	σ	δ	
CrO ₄ ⁻²	-459	-446	-460	790	-448	778	835
MnO ₄ ⁻	-799	-778	-775	1105	-764	1094	1230
FeO ₄			-1180	1510	-1167	1497	–
MoO ₄ ⁻²	-253	-216	-250	580	-221	551	530
TcO ₄ ⁻	-450	-405	-443	773	-413	744	749
RuO ₄	-810	-740	-799	1129	-759	1089	1106
WO ₄ ⁻²	-219	-140	-207	537	-139	469	420
ReO ₄ ⁻	-367	-278	-367	697	-293	623	569
OsO ₄	-629	-521	-631	961	-535	865	796

^a Geometrías tomadas de tesis doctoral de Zúñiga-Gutiérrez [5]

Tabla 5.2: Desplazamientos químicos (utilizando H_2O como referencia) de ^{17}O calculados con la ZORA escalar y las bases jorge-QZP para primera y segunda filas de metales de transición y x2c-QZVPall para los metales de la tercera fila.

5.2.2. Correcciones escalares relativistas en apantallamientos

En la tabla 5.2 se enlistan los resultados obtenidos de desplazamientos químicos de ^{17}O absolutos, apantallamientos magnéticos σ , y relativos, usando el oxígeno del agua como referencia, δ , tomando el valor de $\sigma = 330$ ppm correspondiente para agua. También se comparan con resultados previamente reportados en la literatura [80] que corresponden a correcciones escalares relativistas (PSR) pero basadas en el hamiltoniano de Pauli, al igual que los resultados no relativistas (NR) y correcciones escalares relativistas de orden cero, (ZSR). El conjunto de base que dio un nivel de coincidencia aceptable en los valores no relativistas fue la base jorge-QZP con la base auxiliar GEN-A2*. Para tungsteno (W), renio (Re) y osmio (Os) se utilizó la base x2c-QZVPall dado que no contamos con base jorge-QZP para dichos elementos. Es muy importante tener cuidado al seleccionar una base para todos los electrones, incluyendo los de core. Estas bases son muy escasas para los elementos del periodo del osmio. Si miramos los valores absolutos podemos notar una buena coincidencia tanto en los resultados no relativistas como en los que incluyen correcciones escalares relativistas. Esto nos da confianza en que la implementación de la formulación se ha hecho de manera correcta. También nos permite ver que las correcciones con la ZORA escalar son de calidad comparable a las basadas en el hamiltoniano de Pauli. La ventaja de la ZORA es que se espera una mejor convergencia de los cálculos dada la naturaleza regular del operador, al igual que los no relativistas.

5.3. Magnitud de la corrección relativista

5.3.1. Comparación con valores no relativistas

En la tabla 5.3 se muestran resultados de desplazamientos químicos calculados para distintas moléculas, comparando contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas relativistas, con las no relativistas. Para el caso de HgI_2 las correcciones en Hg son de alrededor de 300 ppm, para el I son menores pero también superiores a 100 ppm. Por otro lado para el caso del ácido acético encontramos que para ^{13}C y ^{17}O la corrección es de alrededor de 0.1 ppm, mientras que para los hidrógenos es casi nula, presentando apenas 0.01 en la corrección diamagnética. Estas observaciones son consistentes con la idea de que es en los núcleos pesados donde radica

Molécula	Núcleo	NR		ZORA	
		σ^d	σ^p	σ^d	σ^p
HgI ₂	Hg	9685.42	-1563.85	9964.34	-1190.55
	I	5466.72	-448.31	5589.92	-719.71
CH ₃ COOH	C	246.31	-238.61	246.44	-238.71
	O	398.05	-504.13	398.11	-504.18
	C	234.47	-68.45	234.50	-68.39
	O	387.92	-280.71	388.00	-280.90
	H	31.08	-5.96	31.08	-5.96
	H	29.59	-0.49	29.58	-0.49
	H	28.89	-0.24	28.88	-0.24
	H	28.89	-0.24	28.88	-0.24
Benceno	C	246.15	-197.83	246.20	-197.80
	H	31.62	-8.15	31.61	-8.15

Tabla 5.3: Comparación de desplazamientos químicos relativistas y no relativistas. Se utilizó VWN/jorge-TZP [71,81–83] /GEN-A2 [72–74]

la importancia de las correcciones relativistas. Para poder apreciar estas pequeñas diferencias en esta tabla se reportan los resultados con dos cifras decimales. En el resto del documento los resultados de este trabajo aparecerán como números enteros. Hemos notado que es fácil que los números cambien por más de un ppm al cambiar de base, la malla de integración o bien de funcional de intercambio-correlación. Por ello creemos que reportar solo la parte entera del resultado es lo más adecuado.

5.3.2. Comportamiento del potencial modelo

Es importante saber cuál es el comportamiento de la función $f(V)$ definida en la ecuación (4.34). Esta función depende del potencial modelo y es en si misma la medida de la corrección relativista que se tendrá. En la medida en que V sea mucho mayor en valor absoluto, $|V| \rightarrow \infty$, que $2c^2$ entonces $f(V)$ tenderá a un límite de -1 . Por otro lado si V es mucho menor en valor

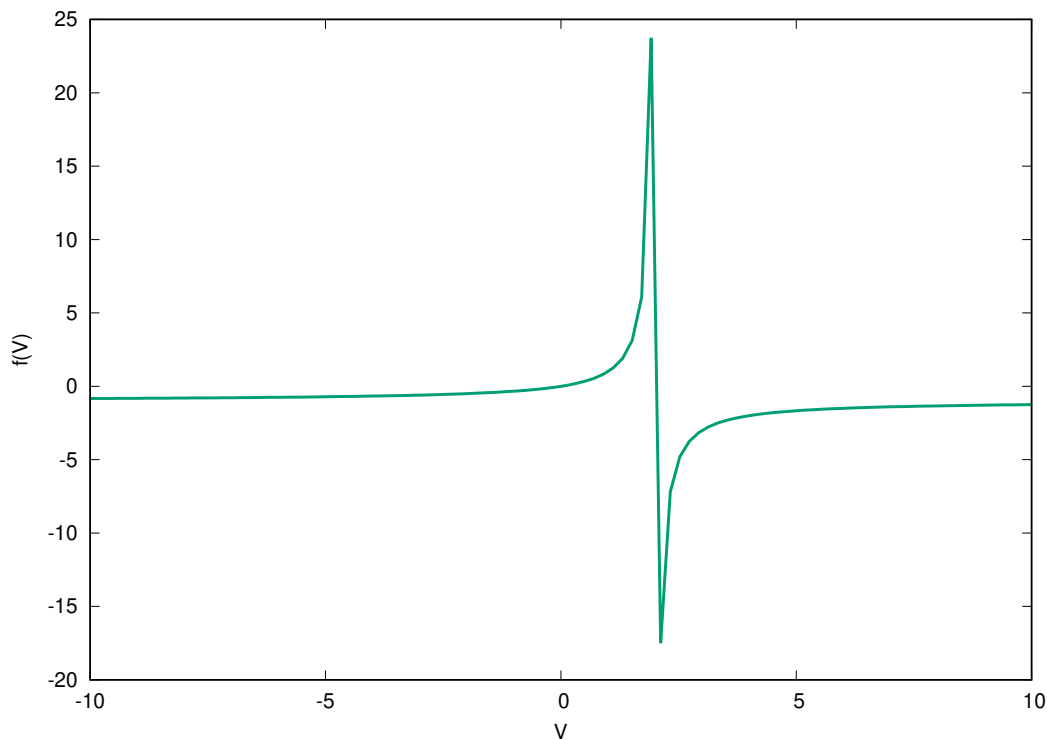


Figura 5.1: Comportamiento de la función $f(V)$, V , esta dado en unidades donde $c = 1$

absoluto, $|V| \rightarrow 0$, que $2c^2$ entonces $f(V)$ tenderá a cero. Además la función tiene un polo en $V = 2c^2$. En la figura 5.1 se muestra la gráfica de esta función para V dado en múltiplos de c^2 .

Consideremos primeramente la contribución a V que viene del potencial electrostático generado por los núcleos, el primer término en la ecuación (4.42) para el caso de un átomo aislado y que dicho potencial es negativo. En el caso ficticio de que se tuviera solamente potencial de atracción nuclear para distancias grandes respecto al núcleo producirá $f \rightarrow -Z/(2rc^2)$ y para distancias muy cortas donde Z/r , llega a ser muy grande por lo que $f \rightarrow -1$.

Ahora consideremos el potencial electrostático generado por la densidad modelo. La densidad modelo es una combinación lineal de funciones gaussianas con agularidad cero. En la figura 5.2 se grafica una función gaussiana como las consideradas en la ecuación (4.42) con $\zeta = 1$. Para $r \rightarrow 0$ la función $F_0(\zeta r^2)$ tiende a 1 y para r suficientemente grande $F_0(\zeta r^2) \rightarrow \sqrt{\frac{\pi}{4\zeta r^2}}$ [30, 84].

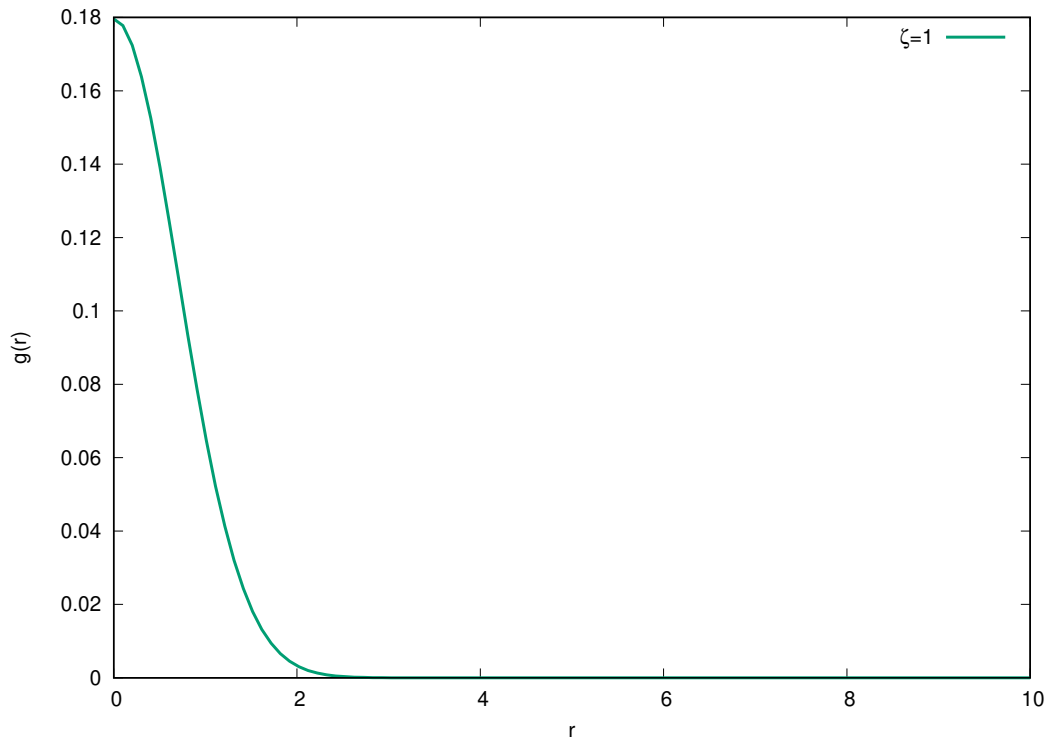


Figura 5.2: Gráfico de una función gaussiana en función de la distancia al núcleo para gases nobles

De hecho se ha explotado este último límite [85] para eficientar el cálculo de integrales. Si se tuviera solamente una gaussiana (con coeficiente unitario) en la densidad modelo las constantes se cancelan y el potencial electrostático que se genera por la ecuación (4.41) tiende entonces a $1/r$ para $r \rightarrow \infty$.

En conclusión si solo se incluyen contribuciones electrostáticas en el potencial modelo se tiene que $V \rightarrow k_v/r$ y $f(V) \rightarrow k_f/(2c^2r)$ para $r \rightarrow \infty$. El valor de las constantes k_v y k_f depende del átomo que se esté tratando. Sabemos que el $1/r$ tiende a cero pero muy lento. Entonces cuanto más pequeño en valor absoluto sea el cociente $k_f/(2c^2)$ más rápido $f(V)$ tenderá a cero. En la figura 5.3 se grafica $f(V(r))$ basado en el potencial modelo y considerando solamente contribuciones electrostáticas para algunos átomos que van desde el hidrógeno (H) hasta el mercurio (Hg). Se puede observar que para todos una distancia de 10 angstroms ya es suficiente para asumir

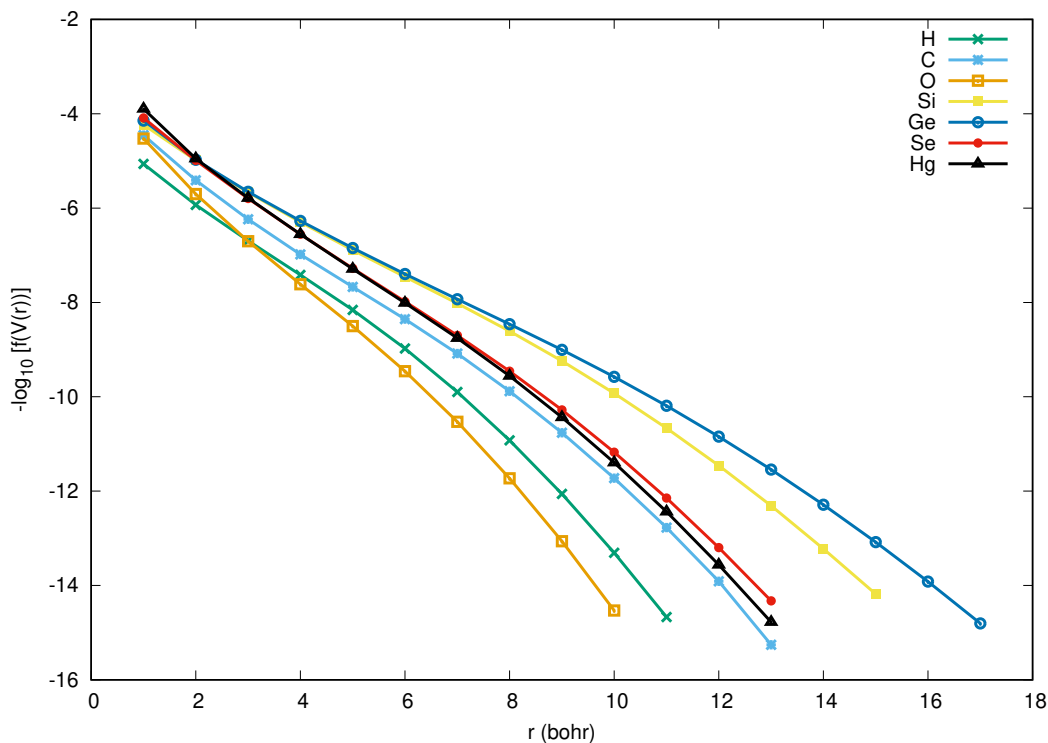


Figura 5.3: Gráficos del logaritmo (base 10) negativo de $f(V)$ en función de r para diferentes átomos

que la función $f(V)$ es prácticamente cero (menor que 10^{-14}). De hecho para la mayoría bastan 3 angstroms para que se alcancen valores de $f(V)$ menores a 10^{-7} . También es notable que para los átomos más pesados la función tarda más en desvanecerse. Dicho lo anterior, este comportamiento de la función se puede aprovechar para eficientar las integrales numéricas requeridas para las correcciones escalares de la ZORA.

5.4. Comparación con pseudopotenciales

Se consideran dos tipos de pseudopotenciales: ECPs con correcciones relativistas de Stuttgart-Dresden [86,87] y MCPs con correcciones relativistas de Lovallo-Klobukowski [65]. Las bases utilizadas fueron jorge-QZP para el oxígeno y los metales de los dos primeros periodos de transición

Sistema	ECP		MCP		ZORA		Expt.
	VWN	PW91	VWN	PW91	VWN	PW91	
CrO_4^{-2}	771.3	783.5	751.9	752.0	785	778	835
MnO_4^-	1112.8	1110.7	1074.3	1058.7	1101	1094	1230
FeO_4	1482.1	1483.0	1410.5	1391.4	1504	1497	—
MoO_4^{-2}	512.6	516.2	557.6	559.0	553	551	530
TcO_4^-	689.6	686.3	758.5	754.4	746	743	749
RuO_4	1015.4	1010.9	1060.5	1058.2	1089	1089	1106
WO_4^{-2}	424.9	420.1	456.1	455.4	482	469	420
ReO_4^-	563.5	556.6	597.1	597.1	634	623	569
OsO_4	788.2	781.9	816.5	816.9	874	865	796

Tabla 5.4: Efectos relativistas en desplazamientos químicos de ^{17}O , apantallamientos químicos absolutos de ^{17}O y comparación con resultados de pseudopotenciales.

y x2c-QZVPall para los metales del tercer periodo. Se emplearon bases auxiliares generadas automáticamente bajo el protocolo GEN-A2*.

La tabla 5.4 presenta resultados de desplazamientos químicos de ^{17}O en sistemas de metales de transición de los tres periodos. Los resultados obtenidos con la ZORA escalar se comparan con valores previamente reportados por Zúñiga-Gutiérrez [5], quien utilizó pseudopotenciales para recuperar los efectos relativistas. Se incluyen resultados utilizando la aproximación local de la densidad (LDA, del inglés *Local Density Approximation*) con el VWN [88, 89] y el PW91 [70] para la comparación directa con los resultados de pseudopotenciales donde se utilizaron esos dos funcionales. Los resultados de pseudopotenciales para apantallamientos de ^{17}O fueron tomados de la tesis de Zúñiga-Gutiérrez [5], no se recalcularon y es por ello que se reportan incluyendo fracciones decimales.

En la tabla 5.5 se presentan desplazamientos químicos absolutos calculados para los metales

Sistema	ECP	MCP	ZORA
CrO_4^{-2}	-3484	-3522	-2501
MnO_4^-	-4838	-4753	-3220
FeO_4	-5354	-5170	-4373
MoO_4^{-2}	-284	-3700	-338
TcO_4^-	-366	-4699	-1009
RuO_4	-481	-5073	-1748
WO_4^{-2}	-133	-6160	924
ReO_4^-	-172	-7117	-182
OsO_4	-217	-7946	-1243

Tabla 5.5: Comparación de desplazamientos químicos absolutos de metales calculados con la ZORA y con pseudopotenciales.

de transición en los tetróxidos utilizando el funcional PW91. Esta vez la diferencia entre los resultados de la ZORA escalar y pseudopotenciales es bastante notoria, llegando a superar las 6000 ppm para MCPs y 1000 ppm para ECPs. Evidenciamos de esta manera con resultados numéricos el hecho de que calcular desplazamientos químicos para átomos que usan pseudopotenciales produce malos resultados, aunque si comparamos los resultados de la tabla 5.4, puede resultar ser una buena estrategia para recuperar efectos relativistas en átomos directamente unidos al que tiene el pseudopotencial.

5.5. Importancia del acoplamiento espín-órbita

En la tabla 5.6 se muestran valores de apantallamientos absolutos de ^{199}Hg calculados con el funcional de intercambio-correlación PW91 y la base jorge-QZP. Se generaron en cada caso bases auxiliares bajo el protocolo GEN-A2*. Los resultados se comparan con los valores previamente reportados por Wolff et al. [90] quienes también utilizaron la metodología ZORA en el marco de la aproximación de Kohn-Sham a la teoría de los funcionales de la densidad pero incluyendo también la corrección de espín-órbita. Se utilizaron las mismas geometrías que se reportan en

Molécula	Referencia [90]		Este trabajo	
	σ^d	σ^p	σ^d	σ^p
HgMe ₂	9613.79	-4055.71	9888	-3591
HgMeCN	9614.29	-3271.79	9889	-2890
HgMeCl	9615.11	-3134.98	9889	-2824
HgMeBr	9613.30	-3214.88	9890	-2883
HgMeI	9617.52	-3558.69	9891	-3107
Hg(CN) ₂	9614.50	-2768.95	9890	-2606
HgCl ₂	9615.56	-2688.76	9889	-2477
HgBr ₂	9611.72	-2569.31	9891	-2351
HgI ₂	9620.51	-3033.18	9893	-2591

Tabla 5.6: Apantallamientos absolutos de ¹⁹⁹Hg calculados con la ZORA escalar. Comparación con datos de la literatura que incluyen corrección de acoplamiento espín-órbita.

la tabla 5.7 por comodidad del lector. La razón principal de la diferencia entre los resultados se debe a la corrección de espín-órbita. Estos resultados ilustran la importancia de incluir la corrección de espín-órbita que es sin duda una de las tareas que quedan pendientes en esta línea de investigación dado que ya hemos concretado la incorporación de las correcciones relativistas escalares.

5.6. Sensibilidad de los resultados

Para las pruebas de sensibilidad se calcularon desplazamientos químicos de ¹⁷O en sistemas de metales de transición de los tres periodos. Los resultados se obtuvieron con la ZORA. El funcional de intercambio-correlación para los dos primeros periodos de transición es PW91 y x2c-QZVPall para el tercero. La base auxiliar se mantiene bajo el protocolo GEN-A2*. Se utilizó la malla de integración adaptativa basada en la densidad [66].

Molécula	Geometría
HgMe ₂	$r(\text{CHg}) = 2.083$, $r(\text{CH}) = 1.106$
HgMeCN	$r(\text{HgC:Me}) = 2.05$, $r(\text{HgC:CN}) = 2.08$, $r(\text{CN}) = 1.14$, $r(\text{CH}) = 0.98$, $\angle(\text{HCHg}) = 111$
HgMeCl	$r(\text{CHg}) = 2.061$, $r(\text{HgCl}) = 2.282$, $r(\text{CH}) = 1.10$, $\angle(\text{HCH}) = 110.7$
HgMeBr	$r(\text{CHg}) = 2.074$, $r(\text{HgBr}) = 2.406$, $r(\text{CH}) = 1.10$, $\angle(\text{HCH}) = 110.7$
HgMeI	$r(\text{CHg}) = 2.087$, $r(\text{HgI}) = 2.528$, $r(\text{CH}) = 1.10$, $\angle(\text{HCH}) = 110.7$
Hg(CN) ₂	$r(\text{CHg}) = 2.015$, $r(\text{CN}) = 1.137$
HgCl ₂	$r(\text{HgCl}) = 2.252$
HgBr ₂	$r(\text{HgBr}) = 2.41$
HgI ₂	$r(\text{HgI}) = 2.554$

Tabla 5.7: Geometrías (en angstroms y grados) de los sistemas de mercurio calculados y reportados en la tabla 5.6.

Sistema	VWN	PW91	PBE	BLYP	Expt.
CrO_4^{-2}	785	778	768	792	835
MnO_4^-	1101	1094	1083	1113	1230
FeO_4	1504	1497	1479	1528	–
MoO_4^{-2}	553	551	543	555	530
TcO_4^-	746	743	735	751	749
RuO_4	1089	1089	1078	1113	1106
WO_4^{-2}	482	469	464	473	420
ReO_4^-	634	623	616	629	569
OsO_4	874	865	857	877	796

Tabla 5.8: Apantallamientos absolutos de ^{17}O obtenidos con diferentes funcionales de intercambio-correlación.

5.6.1. Funcional de intercambio-correlación

La tabla 5.8 presenta resultados obtenidos con diferentes funcionales de intercambio-correlación. Se incluyen resultados utilizando los funcionales VWN [91], PW91 [70], PBE [92,93] y BLYP [94, 95]. A juzgar por los resultados de la tabla 5.8 es preferible utilizar funcionales locales que impliquen menos esfuerzo computacional. En este trabajo hemos decidido utilizar el funcional PW91 para el resto de la investigación. Por otro lado a partir de los resultados de esta misma tabla podemos esperar que el desplazamiento químico experimental del ^{17}O en el compuesto FeO_4 aparezca alrededor de 1500 ppm.

5.6.2. Base primaria

En la tabla 5.9 se muestran resultados de desplazamientos químicos absolutos de ^{17}O cambiando la base que se utiliza en el metal. Podemos notar que para el primer periodo todas las

Sistema	WACHTERS	jorge-DZP	jorge-TZP	jorge-QZP	x2c-QZVPall	Expt ^a .
CrO_4^{-2}	776		778	779		835
MnO_4^-	1130		1089	1094		1230
FeO_4	1515		1513	1510		—
MoO_4^{-2}			407	551		530
TcO_4^-			709	743		749
RuO_4			1019	1089		1106
WO_4^{-2}					469	420
ReO_4^-					623	569
OsO_4					865	796

Tabla 5.9: Apantallamientos de ^{17}O obtenidos diferentes conjuntos de funciones de base en el metal (el oxígeno utiliza la base jorge-QZP).

bases probadas producen resultados aceptables. Para el segundo periodo se requieren bases de calidad cuádruple zeta. Por otra parte en la tabla 5.10 se revisa el efecto del cambio de base en los oxígenos sobre el apantallamiento químico de los oxígenos. Se probaron diferentes conjuntos de base incluyendo DZVP, TZVP [96] y las bases consistentes en la correlación aumentadas de Dunning [97]. Es sorprendente ver como las bases de deMon2k, DZVP y TZVP producen resultados de calidad comparable a los de la cuádruple zeta de Dunning. Quizás se deba al hecho de que las bases de deMon2k fueron preparadas para cálculos DFT y las de Dunning para cálculos correlacionados basados en interacciones de orbitales individuales. Como aquí estamos realizando cálculos DFT utilizar la base TZVP o incluso la DZVP puede ser buena elección.

5.6.3. Base auxiliar

En la tabla 5.11 se enlistan desplazamientos químicos absolutos de ^{17}O calculados con diferentes conjuntos de bases auxiliares. Cabe mencionar que en la generación de bases auxiliares de manera automática la base auxiliar adapta sus exponentes en función de los exponentes de la base primaria que se utiliza. El número en la nomenclatura de la base auxiliar aumenta conforme aumenta el número de exponentes en esta. La angularidad de las funciones auxiliares es más alta

Sistema	DZVP	TZVP	aug-cc-pVXZ				Expt.
			X=D	X=T	X=Q	X=5	
CrO_4^{-2}	780	783	702	753	772	780	835
MnO_4^-	1091	1100	1001	1062	1087	1099	1230
FeO_4	1492	1508	1377	1458	1492	1507	–
MoO_4^{-2}	558	557	486	510	533	539	530
TcO_4^-	738	750	674	719	737	744	749
RuO_4	1083	1096	998	1019	1089	1097	1106
WO_4^{-2}	470	473	416	445	457	463	420
ReO_4^-	618	627	552	600	615	621	569
OsO_4	857	872	791	840	861	870	796

Tabla 5.10: Apantallamientos de ^{17}O obtenidos diferentes conjuntos de funciones de base en el oxígeno, manteniendo el metal con base jorge-QZP o x2c-QZVPall si es del tercer periodo de transición.

Sistema	GEN-A2	GEN-A3	GEN-A4	GEN-A2*	GEN-A3*	GEN-A4*
CrO_4^{-2}	770	776	771	779	777	780
MnO_4^-	1079	1088	1086	1094	1094	1094
FeO_4	1489	1503	1503	1510	1513	1512
MoO_4^{-2}	542	551	548	551	552	553
TcO_4^-	732	743	737	743	745	746
RuO_4	1076	1089	1086	1089	1094	1094
WO_4^{-2}	462	466	466	469	470	471
ReO_4^-	612	621	617	623	624	624
OsO_4	852	863	861	866	866	866

Tabla 5.11: Apantallamientos absolutos de ^{17}O obtenidos con diferentes conjuntos de funciones auxiliares. La base primaria utilizada fue jorge-QZP y x2c-QZVPall para metales del tercer periodo de transición.

Sistema	ADAPTIVE		FIXED		Expt.
	GUESS	SCF	MEDIUM	FINE	
CrO_4^{-2}	779	779	775	775	835
MnO_4^-	1094	1094	1087	1097	1230
FeO_4	1511	1510	1510	1510	—
MoO_4^{-2}	551	551	545	545	530
TcO_4^-	743	743	732	732	749
RuO_4	1089	1089	1090	1090	1106
WO_4^{-2}	470	469	447	445	420
ReO_4^-	622	623	588	586	569
OsO_4	866	866	812	809	796

Tabla 5.12: Apantallamientos absolutos de ^{17}O obtenidos con diferentes mallas de integración numérica.

en los conjuntos con asterisco, por ello decimos que incluyen funciones de polarización. Nótese también que se están cambiando simultáneamente las funciones auxiliares tanto de los oxígenos como del metal. A juzgar por estos resultados los conjuntos con funciones de polarización son preferibles para tratar los sistemas del primer periodo de metales de transición. Es interesante que para el segundo periodo basta con la base auxiliar GEN-A2, sin embargo no se observa mucho cambio en el resultado al pasar de GEN-A2* a GEN-A3* y después a GEN-A4*. Por esta razón recomendamos el uso de bases auxiliares generadas bajo el protocolo GEN-A2*, aunque parece ser que los resultados con GEN-A3 estarían solo a unas cuantas unidades de ppm.

5.6.4. Efecto del tamaño y tipo de malla de integración

En la tabla 5.12 se presentan resultados de desplazamientos químicos absolutos de ^{17}O obtenidos utilizando diferentes mallas de integración numérica. Se probaron cuatro mallas de integración diferentes: dos fijas y dos adaptativas. Las adaptativas corresponden a las opciones **ADAPTIVE GUESS** [98] y **ADAPTIVE SCF** [66] del keyword **GRID** en deMon2k. Las fijas corresponden a las opciones **FIXED MEDIUM** y **FIXED FINE** del mismo keyword.

Los resultados de la tabla 5.12 para los casos con metales del primer periodo de transición

sugieren que el grid adaptativo es la mejor opción siendo este considerablemente menor, [66] pues logra una precisión comparable a los grid fijos grandes. Sin embargo, en los casos con metales del tercer periodo de transición hay diferencias notables entre los resultados del grid adaptativo y el fijo. En algunos casos se observó un efecto de ruptura de simetría debido a la integración numérica que requiere el uso de la ZORA. Este efecto es particularmente importante en la simetría tetraédrica de los casos en la tabla 5.12. Para MnO_4^- se encontró que al utilizar la malla de integración fija media, la diferencia entre los apantallamientos de ^{17}O no rebasa 0.26 ppm. Para el mismo sistema la malla adaptativa con la opción SCF (que es la que se utiliza por omisión) generó diferencias de 6.79 ppm (-767.05,-764.30,-760.26,-760.26) haciendo incluso difícil decidir cuál valor a escoger. Para el caso de la opción GUESS las diferencias llegan a ser de 6.91 ppm. Dicho lo anterior, podemos decir que es un detalle más importante en las mallas adaptativas. También se identificó que este es un problema de la contribución paramagnética, la diamagnética es casi insensible a este efecto. La opción RANDOM al keyword QUADRTURE en deMon2k mitiga este problema bajando la diferencia a 1.33 ppm.

Para entender un poco mejor lo que está sucediendo debemos considerar las coordenadas cartesianas (en angstroms) que se utilizaron en el cálculo,

Mn	0.000000	0.000000	0.000000
O	0.000000	0.000000	1.629000
O	1.535836	0.000000	-0.543000
O	-0.767918	-1.330073	-0.543000
O	-0.767918	1.330073	-0.543000

donde se puede notar que el manganeso está en el origen, el primer oxígeno está sobre el eje z , el segundo sobre el plano xz y los otros dos oxígenos no coinciden con un plano ni con un eje siendo la posición del uno el reflejo en el plano xz del otro. Esto explica porqué los últimos dos oxígenos producen siempre el mismo resultado. Las componentes del campo magnético externo se han asumido cartesianas y por lo tanto están alineadas a los ejes cartesianos. Podríamos pensar que en un efecto similar al de la teoría de campo cristalino el campo magnético afecta diferente a los átomos colocados en un eje, en un plano pero fuera de los ejes o fuera de todos los planos y ejes. Sin embargo, esta afectación diferente no debería verse reflejada en los valores

isotrópicos de apantallamiento químico que estamos analizando pues después de todo las trazas sí son invariantes pues consideran el efecto promedio de las tres componentes de campo magnético. La diferencia que se observa es tal vez un reflejo de la orientación diferente de las mallas angulares de integración [99–104] con respecto a los átomos de oxígeno. Cuando se utilizó **QUADRATURE RANDOM** las mallas de integración atómicas se giran aleatoriamente y con ello se aumenta la coincidencia en los resultados de integración.

En resumen la malla de integración adaptativa es preferible dado que es considerablemente más pequeña. Un cálculo con esta malla tarda 61 segundos en la evaluación de las correcciones escalares relativistas del apantallamiento para MoO_4^{-2} mientras que en el mismo procesador con **FIXED MEDIUM** tarda 81 segundos. Para disminuir la ruptura de simetría en los resultados se puede utilizar **QUADRATURE RANDOM**. En todo caso lo que debemos reportar cuando tengamos grupos de átomos equivalentes por simetría es el promedio.

5.7. Análisis de eficiencia

Los cálculos de eficiencia se hicieron utilizando la base DZVP, la base auxiliar GEN-A2 y el grid adaptativo de precisión media. Se calcularon alcanos lineales en conformación *todo trans* comenzando con el pentano y creciendo de 5 en 5 átomos de carbono. En la figura 5.4 se muestran gráficos de tiempo de cómputo en función del número de carbonos incluyendo tiempos requeridos para el cálculo de apantallamientos no relativistas y con la ZORA escalar. Los cálculos se realizaron en un procesador Intel Core i7-8700T en corridas seriales. A partir de esas gráficas queda claro que el cálculo con correcciones relativistas es apreciablemente más costoso que el no relativista. Sin embargo, en términos absolutos ambos son muy rápidos. Nótese que es posible calcular los apantallamientos de alcanos de 50 átomos de carbono con correcciones relativistas en menos de media hora. Esto es gracias a la gran eficiencia del programa deMon2k y al hecho de que la respuesta de la densidad al campo magnético es nula. El tiempo de un cálculo de desplazamiento químico no relativista es comparable al del SCF, mientras que el tiempo de un cálculo de desplazamiento químico relativista es comparable al de una optimización de geometría.

Para ilustrar mejor la eficiencia del cálculo de apantallamientos químicos con la ZORA es-

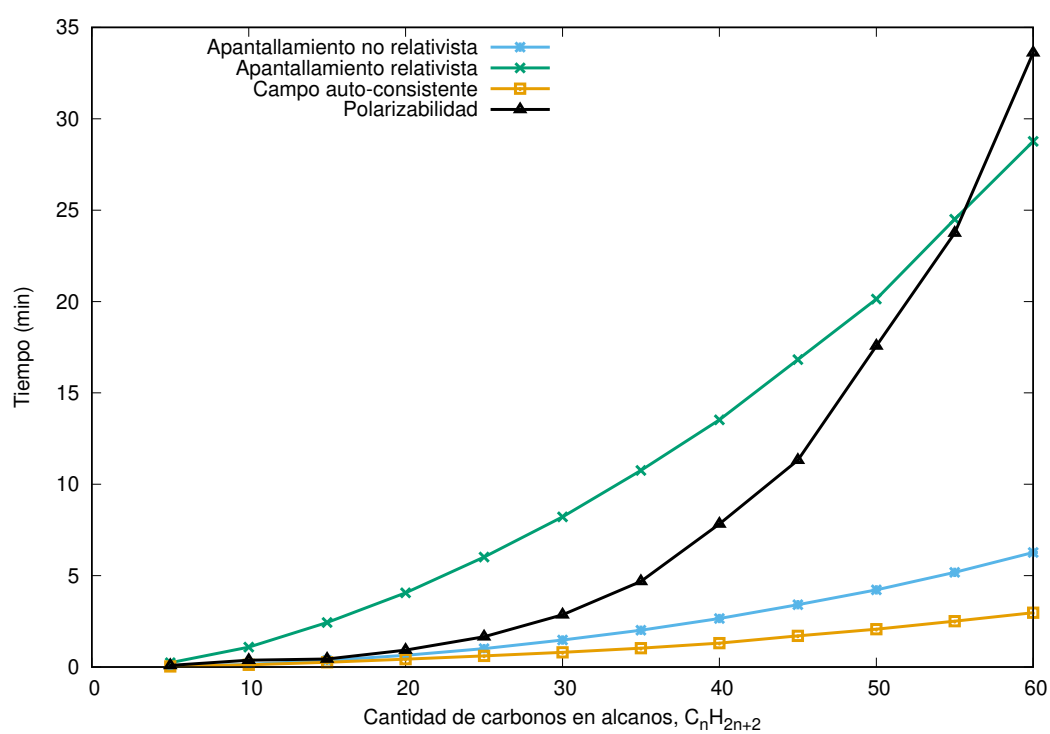


Figura 5.4: Comparación de rendimiento contra versión no relativista, SCF y cálculo de polarizabilidades estáticas.

calar en la figura 5.4 se grafica también el tiempo de cómputo requerido para el cálculo de polarizabilidades estáticas. Ha sido ampliamente documentado que el cálculo de polarizabilidades es muy eficiente en el deMon2k [37, 39, 105]. El gráfico aquí presentado nos muestra que el escalamiento del cálculo de apantallamiento con la ZORA escalar llega a ser más eficiente que el de polarizabilidades estáticas para los sistemas más grandes, comenzando en el alcano de 60 carbonos.

5.8. Aplicación al complejo Xe@Cucurbituril

Los cucurbiturils son un conjunto de moléculas que se han popularizado como ligantes protectores o como componentes de ensamblajes moleculares variados. Su nombre se origina en su forma, puesto que toma el aspecto de una calabaza. En realidad se trata de una familia de moléculas poliméricas u oligoméricas, siendo las de 5, 6 y 7 unidades las más populares. En este trabajo aplicamos el cálculo de desplazamientos químicos con correcciones relativistas a la molécula de cucurbituril con 6 unidades monoméricas (CB6). Una imagen de la estructura molecular del CB6 se puede ver en la figura 1.1. En el complejo Xe@CB6 el átomo de xenón se coloca en el centro de inversión de la molécula de ligante CB6.

Se calcularon los apantallamientos químicos tanto del CB6 como del complejo Xe@CB6 utilizando el funcional de intercambio-correlación PW91 y la base DZVP para los elementos ligeros. Para el xenón se utilizó la base jorge-QZP. Las bases auxiliares se generaron bajo el protocolo GEN-A2. Se utilizó una malla de integración adaptativa de tamaño medio, que corresponde a la malla por omisión del deMon2k1.

La tabla 5.13 muestra los resultados de los cálculos de apantallamiento absoluto para cada tipo de átomo en la estructura aprovechando la simetría. En este caso las oscilaciones en los resultados debidas a la sensibilidad al grid fueron inferiores a 0.1 ppm. Todos los átomos de oxígeno son simétricamente equivalentes. Lo mismo ocurre con los átomos de nitrógeno. Para el carbono hay tres grupos de átomos simétricamente equivalentes: los carbonos en carbonilo, C(C=O), los carbonos puente entre unidades, C(p), y los carbonos en la parte media de cada unidad a los que llamaremos ecuatoriales, C(e). Para el hidrógeno también hay tres tipos de posiciones: los ecuatoriales que están en los carbonos ecuatoriales, H(ee), y otros dos tipos localizados sobre los

Isótopo	NR			ZORA		
	Xe	CB6	Xe@CB6	Xe	CB6	Xe@CB6
^{129}Xe	-5644		-5597	-5594		-5560
^{17}O		41	40		40	40
$^{13}\text{C}(\text{C}=\text{O})$		35	35		35	34
$^{13}\text{C}(\text{p})$		129	129		128	128
$^{13}\text{C}(\text{e})$		109	109		108	108
$^1\text{H}(\text{ap})$		25	25		25	25
$^1\text{H}(\text{ep})$		28	28		28	28
$^1\text{H}(\text{ee})$		27	27		27	27
^{15}N		128	128		128	128

Tabla 5.13: Apantallamientos químicos absolutos de ^{129}Xe , ^{17}O , ^{15}N , ^{13}C y ^1H en el complejo de CB6 con xenón y sus componentes.

carbonos puente. De estos últimos en virtud de su orientación con respecto al eje principal de simetría de la molécula a unos llamaremos axiales, H(ap), y a los otros ecuatoriales de puente, H(ep). Se puede notar que las correcciones relativistas solo son apreciables en el xenón. Siendo de 50 ppm para el átomo aislado y 37 ppm en el complejo con CB6. Por otro lado es notorio el hecho de que la formación del complejo desplaza las señales del xenón pero no las del ligante en sus respectivos experimentos pues se trata de isótopos diferentes. Podríamos tal vez racionalizar esta observación considerando que el xenón absorbe en un solo átomo todo el efecto de complejación mientras que en el caso del ligante el efecto de la presencia del xenón se divide entre muchos átomos.

En cuanto al tiempo de cómputo se encontró lo siguiente. Para el cálculo no relativista el cálculo del ligante 18 minutos y el del complejo 27 minutos. Para el cálculo relativista el cálculo del ligante 60 minutos y el del complejo 74 minutos. Aunque el resultado relativista requirió 3 veces más cómputo, es el único en que se puede confiar para los resultados de ^{129}Xe .

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

6.1. Conclusiones

En esta tesis se ha derivado paso a paso la formulación para calcular desplazamientos químicos de resonancia magnética nuclear utilizando la metodología ADFT-GIAO [5] pero extendida para incluir efectos relativistas mediante la ZORA. Entre los logros obtenidos podemos contar los siguientes:

- Formular la ecuación de la energía de la ADFT incluyendo interacciones magnéticas (presencia de campos magnéticos externos y momentos magnéticos nucleares) y efectos relativistas escalares mediante la ZORA. Los cambios en el hamiltoniano se concentran solo en el operador de energía cinética.
- Incluir en la formulación el esquema de GIAO nos permitió reducir el problema del gauge. El uso de GIAO es tal que solo se afectan las ecuaciones de perturbación, el sistema de referencia corresponde al ADFT descrito en la sección 2.5.
- Se han derivado detalladamente las ecuaciones para calcular desplazamientos químicos sobre sistemas moleculares, incluyendo contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas.
- El cálculo de contribuciones diamagnéticas no requiere calcular la respuesta lineal de las matrices de densidad, siendo así la parte más eficiente.

- El cálculo de contribuciones paramagnéticas requiere calcular la respuesta lineal de las matrices de densidad.
- Para el caso de correcciones relativistas escalares mediante la ZORA se obtienen ecuaciones en las que no se modifica la respuesta de la matriz de traslape ni la forma de las matrices de densidad. Sin embargo la respuesta de la matriz de energía cinética tiene modificaciones que se pueden resumir por la inclusión de una función escalar que depende del potencial dentro de las integrales requeridas. Por esta razón ha sido necesario utilizar integración numérica para agregar estas correcciones.
- La formulación resultante se programó en una versión modificada del deMon2k [3,4].
- Para validar la implementación se calcularon desplazamientos químicos en sistemas donde los efectos relativistas no son despreciables. Se calcularon sistemas con metales de los tres periodos de transición y con xenón. Los resultados se compararon con valores disponibles en la literatura.
- Como ejemplo de aplicación se calcularon los desplazamientos químicos de cucurbituril-6 y el complejo de cucurbituril-6 con ^{129}Xe .
- Un análisis de los tiempos de cálculo revela que el costo agregado por la inclusión de efectos escalares relativistas multiplica por un factor de 5 el tiempo de cómputo de los desplazamientos químicos en un alcano lineal de 60 carbonos y el factor es menor para alcanos más pequeños. Por lo tanto el cálculo de desplazamientos químicos incluyendo estas correcciones relativistas es prácticamente tan factible como una optimización de geometría de la misma estructura.
- Se requieren bases grandes para obtener resultados confiables, siendo necesario recurrir a bases de tipo cuadruple zeta. Sin embargo, si se utilizan bases optimizadas para DFT la TZVP es suficiente.
- Hay un efecto de ruptura de simetría en los resultados de correcciones paramagnéticas que se corrige utilizando mallas de integración fijas. Se requiere estudiar más a fondo el origen de este efecto.

6.2. Perspectivas

- Método para corregir la simetría de los resultados de la corrección relativista al apantallamiento paramagnético.
- Correcciones relativistas de espín-órbita en desplazamientos químicos.
- Probar el potencial auxiliar de deMon2k para sustituir el potencial modelo.
- Correcciones relativistas a otras propiedades magnéticas como el tensor de magnetizabilidad, el tensor g de EPR, dicroísmo circular y constantes de acoplamiento.
- Incluir la corrección de espín-órbita.
- Aplicar el método a complejos organometálicos de oro (Au), platino (Pt), iridio (Ir), etc.

Apéndice A

Abreviaciones

ADFT *teoría de los funcionales de la densidad auxiliar*

CB *cucurbituril*

DFT.....*teoría de los funcionales de la densidad*

deMon2k..... *densité of Montréal*

ECPs.....*potenciales efectivos de core*

EPR.....*resonancia paramagnética electrónica*

ERIs.....*integrales de repulsión electrónica*

GIAO.....*orbitales atómicos con gauge incluido*

GIEPs.....*potenciales efectivos de core con gauge incluido*

LDA.....*aproximación local de la densidad*

MCPs.....*potencial modelo de core*

MEP.....*potencial electrostático de core*

MOs.....*orbitales moleculares*

NR.....*no relativista*

ppm.....*partes por millón*

RMN.....*resonancia magnética nuclear*

SCF.....*campo auto-consistente*

UKS.....*unrestricted Kohn-Sham*

VWN.....*funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair*

ZORA.....*aproximación regular de orden cero*

ZSOC.....*acoplamiento espín-órbita de orden cero*

ZSR.....*correcciones escalares relativistas de orden cero*

Bibliografía

- [1] Lushington, G. H. In *Calculation of NMR and EPR parameters. Theory and applications.*; Kaupp, M., Bühl, M., Malkin, V. G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [2] Günther, H. *NMR Spectroscopy Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*; Chapter 1, edited by Wiley-VCH, 2013.
- [3] Köster, A. M.; Geudtner, G.; Alvarez-Ibarra, A.; Calaminici, P.; Casida, M. E.; Carmona-Espíndola, J.; Delesma, F. A.; Delgado-Venegas, R.; Domínguez, V. D.; Flores-Moreno, R.; Gamboa, G. U.; Goursot, A.; Heine, T.; Ipatov, A.; de la Lande, A.; Janetzko, F.; del Campo, J. M.; Pedroza-Montero, N.; Petterson, L. G. M.; Mejía-Rodríguez, D.; Reveles, J.; Vásquez-Pérez, J.; Vela, A.; Zúñiga-Gutiérrez, B. A.; Salahub, D. R. *deMon2k*; The deMon developers: Cinvestav, Mexico City, 2020.
- [4] Geudtner, G.; Calaminici, P.; Carmona-Espíndola, J.; del Campo, J. M.; Domínguez-Soria, V. D.; Flores-Moreno, R.; Gamboa, G. U.; Goursot, A.; Köster, A. M.; Reveles, J. U.; Mineva, T.; Vásquez-Pérez, J. M.; Vela, A.; Zúñiga-Gutiérrez, B.; Salahub, D. R. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 548.
- [5] Zúñiga-Gutiérrez, B. A. *Cálculo de tensores de apantallamiento magnético, magnetizabilidad y de acoplamiento entre espines nucleares con la teoría de la densidad auxiliar perturbada*; CINVESTAV-IPN: Ciudad de México, 2011.
- [6] Zúñiga-Gutiérrez, B.; Geudtner, G.; Köster, A. M. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 134(12), 124108.

-
- [7] Zúñiga-Gutiérrez, B.; Geudtner, G.; Köster, A. M. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*(9), 094113.
- [8] Zúñiga-Gutiérrez, B.; Medel-Juarez, V.; Varona, A.; González-Ramírez, H. N.; Flores-Moreno, R. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*(1), 014105.
- [9] Flores-Moreno, R.; Alvarez-Mendez, R. J.; Vela, A.; Köster, A. M. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1009–2019.
- [10] Kohn, W.; Hohenberg, P. *Physical Review* **1964**, *40*(4), 391–402.
- [11] Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *10*(5), 289–295.
- [12] Köster, A. M.; Reveles, J. U.; del Campo J. M.. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*(8), 3417–3424.
- [13] Calaminici, P.; Alvarez-Ibarra, A.; Cruz-Olvera, D.; Dominguez-Soria, V. D.; Flores-Moreno, R.; Gamboa, G. U.; Geudtner, G.; Goursoot, A.; Mejia-Rodriguez, D.; Salahub, D. R.; Zuniga-Gutierrez, B.; Köster, A. M. In *Handbook of Computational Chemistry*; Leszczynski, J., Ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, 2016; pages 1–65.
- [14] Jayapaul, J.; Schöder, L. *Hindawi* **2019**, *2019*, 25.
- [15] Haouaj, M. E.; Luhmer, M.; Ho, K.; Kim, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, pages 804–807.
- [16] Günther, H. *NMR Spectroscopyf Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*; Chapter 2, edited by Wiley-VCH, 2013.
- [17] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- [18] Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*(1), 89–110.
- [19] Fock, V. *Zeitschrift für Physik* **1930**, *61*(1-2), 126–148.
- [20] Slater, J. C. *Physical Review* **1929**, *34*(10), 1293–1322.

-
- [21] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [22] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783–9792.
- [23] Snijders, J. G.; Sadlej, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *252*, 51–61.
- [24] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover Publications, INC., 1996.
- [25] Dunlap, B. I.; Connolly, J. W. D.; Sabin, J. R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4993–4999.
- [26] Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I. *Phys. Rev. A* **1982**, *25*(1), 88–95.
- [27] Mintmire, J. W.; Sabin, J. R.; Trickey, S. B. *Phys. Rev. B* **1982**, *26*(4), 1743–1753.
- [28] Politzer, P.; Murray, J. S. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*(3), 134–142.
- [29] Murray, J. S.; Politzer, P. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*(2), 153–163.
- [30] Köster, A. M. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*(22), 9943–9951.
- [31] Köster, A. M.; del Campo, J. M.; Janetzko, F.; Zuniga-Gutierrez, B. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*(11), 114106.
- [32] Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*(3), 571–572.
- [33] Bernal Candelaria, C. G. *Cálculo de desplazamientos químicos del sistema bipyridina-CH₂-CH₂-bipyridina²⁺ dentro del marco teórico de la ADFT híbrida - GIAO*; Universidad de Guadalajara: Guadalajara, 2019.
- [34] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*; Wiley: New York, 1962.
- [35] Ditchfield, R. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5688–5691.
- [36] F, L. *Journal de Physique et le Radium* **1937**, *8*, 397.
- [37] Flores-Moreno, R.; Köster, A. M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134105.

-
- [38] Guzman-Ramirez, G.; Tenorio, F. J.; Rodriguez-Zavala, J. G.; Flores-Moreno, R. *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, *56*(3), 325–330.
- [39] Flores-Moreno, R. *Derivadas analíticas en métodos LCGTO-DFT empleando pseudopotenciales y funciones auxiliares*; CINVESTAV-IPN: Ciudad de México, 2006.
- [40] Flores-Moreno, R.; Melin, J.; Ortiz, J. V.; Merino, G. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*(22), 224105.
- [41] Flores-Moreno, R. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6*(1), 48–54.
- [42] Flores-Ramos, J. A.; Gonzalez-Ochoa, H. O.; Valdez-Ruvalcaba, J.; Flores-Moreno, R. *Theor. Chem. Acc.* **2021**, *140*(131), 1–14.
- [43] Flores-Moreno, R.; Cortes-Llamas, S. A.; Pineda-Urbina, K.; Medel, V. M.; Jayaprakash, G. K. *The Journal of Physical Chemistry A* **2021**, *125*(48), 10463–10474.
- [44] Pulay, P. *Mol. Phys.* **1969**, *17*, 197–204.
- [45] Pulay, P. *Methods of Electronic Structure Theory*; Plenum Press: New York, 1977.
- [46] McWeeny, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*; Academic Press: London, 2001.
- [47] McWeeny, R. *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.
- [48] Diercksen, G.; McWeeny, R. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*(9), 3554–3560.
- [49] Goldstein, H. *Classical Mechanics*; Pearson, 2002.
- [50] Klein, O. *Zeitschrift fr Physik* **1926**, *37*, 895–906.
- [51] Gordon, W. *Zeitschrift fr Physik* **1926**, *40*, 117–133.
- [52] Dirac, P. A. M.; Fowler, R. H. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1928**, *117*(778), 610–624.
- [53] Arfken, G. *Mathematical methods for physicists*; Academic Press: Orlando, FL, 1985.
- [54] Foldy, L. L.; Wouthuysen, S. A. *Apr* **1950**, *78*, 29–36.

-
- [55] Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, P. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
- [56] Hellmann, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 61.
- [57] Gombás, P. *Z. Phys.* **1935**, *13*, 473.
- [58] Phillips, J. C.; Kleinman, L. *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287.
- [59] Weeks, J. D.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2741.
- [60] Schwarz, W. H. E. *Theor. Chim. Acta* **1968**, *11*, 307.
- [61] Kahn, L. R.; Goddard III, W. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2685.
- [62] Hay, P. J.; Wadt, W. R.; Kahn, L. R.; Raffenetti, R. C.; Phillips, D. H. *J. Chem. Phys.* **1967**, *71*, 1767.
- [63] Bonifacic, V.; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 2779.
- [64] Bonifacic, V.; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1507.
- [65] Lovallo, C. C.; Klobukowski, M. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1206.
- [66] Kster, A. M.; Flores-Moreno, R.; Reveles, J. U. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*(2), 681–690.
- [67] van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 392–399.
- [68] S. Obara.; A. Saika. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *84*(7), 3963.
- [69] Apr, E.; Bylaska, E. J.; de Jong, W. A.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Valiev, M.; van Dam, H. J. J.; Alexeev, Y.; Anchell, J.; Anisimov, V.; Aquino, F. W.; Atta-Fynn, R.; Autschbach, J.; Bauman, N. P.; Becca, J. C.; Bernholdt, D. E.; Bhaskaran-Nair, K.; Bogatko, S.; Borowski, P.; Boschen, J.; Brabec, J.; Bruner, A.; Caut, E.; Chen, Y.; Chuev, G. N.; Cramer, C. J.; Daily, J.; Deegan, M. J. O.; Dunning, T. H.; Dupuis, M.; Dyall, K. G.; Fann, G. I.; Fischer, S. A.; Fonari, A.; Frchtl, H.; Gagliardi, L.; Garza, J.; Gawande, N.; Ghosh, S.; Glaesemann, K.; Gtz, A. W.; Hammond, J.; Helms, V.; Hermes, E. D.; Hirao, K.; Hirata, S.; Jacquelin, M.; Jensen, L.; Johnson, B. G.; Jnsson, H.; Kendall, R. A.; Klemm,

- M.; Kobayashi, R.; Konkov, V.; Krishnamoorthy, S.; Krishnan, M.; Lin, Z.; Lins, R. D.; Littlefield, R. J.; Logsdail, A. J.; Lopata, K.; Ma, W.; Marenich, A. V.; Martin del Campo, J.; Mejia-Rodriguez, D.; Moore, J. E.; Mullin, J. M.; Nakajima, T.; Nascimento, D. R.; Nichols, J. A.; Nichols, P. J.; Nieplocha, J.; Otero-de-la Roza, A.; Palmer, B.; Panyala, A.; Pirojsirikul, T.; Peng, B.; Peverati, R.; Pittner, J.; Pollack, L.; Richard, R. M.; Sadayappan, P.; Schatz, G. C.; Shelton, W. A.; Silverstein, D. W.; Smith, D. M. A.; Soares, T. A.; Song, D.; Swart, M.; Taylor, H. L.; Thomas, G. S.; Tipparaju, V.; Truhlar, D. G.; Tsemekhman, K.; Van Voorhis, T.; Vázquez-Mayagoitia, A.; Verma, P.; Villa, O.; Vishnu, A.; Vogiatzis, K. D.; Wang, D.; Weare, J. H.; Williamson, M. J.; Windus, T. L.; Woliski, K.; Wong, A. T.; Wu, Q.; Yang, C.; Yu, Q.; Zacharias, M.; Zhang, Z.; Zhao, Y.; Harrison, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*(18), 184102.
- [70] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*(11), 6671–6687.
- [71] Barbieri, P. L.; Fantin, P. A.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 2945–2954.
- [72] Andzelm, J.; Radzio, E.; Salahub, D. R. *J. Comput. Chem.* **1985**, *6*(6), 520–532.
- [73] Andzelm, J.; Russo, N.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*(11), 6562–6572.
- [74] Calaminici, P.; Janetzko, F.; Köster, A. M.; Mejia-Olvera, R.; Zuniga-Gutierrez, B. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*(4), 044108.
- [75] Franzke, Y. J.; Spiske, L.; Pollak, P.; Weigend, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 5658–5674.
- [76] Reveles, J. U.; Kster, A. M. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*(9), 1109–1116.
- [77] Reveles-Ramírez, J. U. *Geometry optimization in LCGTO-DFT methods with auxiliary functions*; CINVESTAV-IPN: Ciudad de México, 2004.
- [78] Pérez-Becerra, K. O. *Implementación de un Hartree-Fock bajo el esquema de ajuste de la densidad local con efectos relativistas escalares dentro del programa deMon2k: determi-*

- nación de energías de ionización de metales de transición del bloque 5d*; Universidad de Guadalajara: Guadalajara, 2021.
- [79] Mejía-Rodríguez, D.; Köster, A. M. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*(12), 124114.
- [80] Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *Intl. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 899–918.
- [81] Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibbsom, T. D.; Windus, T. L. *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814–4820.
- [82] Feller, D. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586.
- [83] Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.
- [84] McMurchie, L. E.; Davidson, E. R. *J. Comput. Chem.* **1978**, *26*, 218.
- [85] Alvarez-Ibarra, A.; Kster, A. M. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*(2), 024102.
- [86] Igel-Mann, G.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1988**, *65*(6), 1321–1328.
- [87] Dolg, M. *NIC Series* **2000**, *1*, 479.
- [88] Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376–385.
- [89] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [90] Wolff, S. K.; Ziegler, T.; van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7689–7698.
- [91] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [92] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [93] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [94] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*(6), 3098–3100.
- [95] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(2), 785–789.

-
- [96] Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*(2), 560–571.
- [97] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*(2), 1007–1023.
- [98] Krack, M.; Köster, A. M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3226.
- [99] Lebedev, V. I.; Laikov, D. N. *Dokl. Math.* **1999**, *59*, 477–481.
- [100] Lebedev, V. I. *Russian Acad. Sci. Dokl. Math.* **1995**, *50*, 283–286.
- [101] Lebedev, V. I.; Skorokhodov, A. L. *Russian Acad. Sci. Dokl. Math.* **1992**, *45*, 587–592.
- [102] Lebedev, V. I. *Russian Acad. Sci. Dokl. Math.* **1977**, *18*, 99–107.
- [103] Lebedev, V. I. *Comput. Math. & Math. Phys.* **1976**, *16*, 10–24.
- [104] Lebedev, V. I. *Comput. Math. & Math. Phys.* **1975**, *15*, 44–51.
- [105] Mejía-Rodríguez, D.; Delgado-Venegas, R. I.; Calaminici, P.; Köster, A. M. *J. Chem. Theory & Comput.* **2015**, *11*(4), 1493–1500.