



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S.C.  
POSGRADO**

**Eficiencia Computacional del Tensor Rotacional-*g*  
con la Metodología ADFT-GIAO**

**Tesis que como requisito para obtener el Grado de Maestro en  
Ciencias en Nanotecnología presentan:**

**Ing. Alfonso René Bendaña Castillo  
Ing. Mónica Araceli Camacho González  
Ing. Patricia Simón Bastida**

**Director de Tesis: Dr. Francisco Espinosa Sánchez  
Co-Director de Tesis: Dr. Bernardo Antonio Zúñiga Gutiérrez**

**Tecámac, Mex., Diciembre 2015**



**Eficiencia Computacional Del Tensor  
Rotacional- $g$  Con La Metodología  
ADFT-GIAO**

## Agradecimientos

Agradecemos al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) por las facilidades para proveer de recursos humanos al Programa Educativo de Nanotecnología de las Universidades Tecnológicas del País, especialmente al Doctor Francisco Espinosa Magaña por todas las gestiones realizadas como coordinador para agilizar el proceso educativo y de titulación.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados unidad Zacatenco (CINVESTAV), las facilidades otorgadas para la realización de la Estancia de Investigación en el Laboratorio de Química Teórica; particularmente a los Doctores Patrizia Calaminici, Andreas Köster y Bernardo Zúñiga Gutiérrez por la oportunidad de trabajar bajo su tutela, por sus consejos y su atinada orientación para el desarrollo de éste proyecto de tesis.

Agradecemos también a la Universidad Tecnológica de Tecámac, a la Lic. Yolanda Karina Murillo Chávez, Directora de División de Tecnologías de la Información y Comunicaciones y a la M. en E. Adriana Lucila Garulo Fuentes, Directora de División Químico Biológicas; así mismo, a la Universidad Tecnológica de Tulancingo, al Dr. Luis García Lechuga, Director de la División de Electromecánica Industrial, por las gestiones que posibilitaron nuestra participación dentro del proyecto conjunto de “Maestría en Nanotecnología” entre la Coordinación General de Universidades Tecnológicas (CGUT) y el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). A todos y cada uno de los profesores que apoyaron dentro de cada Universidad para lograr el objetivo de este proyecto, por su confianza y amistad.

Sin lugar a duda, agradecemos a Dios por permitirnos concluir un proyecto más de vida y por la fortaleza que nos envía en cada rayo de sol para seguir avanzando a lado de nuestros seres queridos; especialmente, por la oportunidad de conocernos como equipo de trabajo, por la hermosa amistad y apoyo incondicional a lo largo de este proyecto que ha trascendido también a lo personal.

## Dedicatorias

### Mónica

A mi MADRE Isabel González Aguilar (q.e.p.d), por la lucha constante que realizó en vida para formarme como una persona íntegra, por el gran ejemplo que como madre y guerrera grabó en mi actuar y que se fue, con la convicción de dejarme preparada para enfrentar cualquier desafío.

A mi PADRE Angel Camacho López, por compartir aún el lazo inmensurable de amor incondicional y por todo el apoyo que me ha brindado en mi formación profesional y personal.

A mis hijos Elena, Octavio y Angel, porque son el legado más bello que puede dar fe del amor infinito de Dios, porque son el motivo más importante para seguir creciendo con la intención de que ustedes tengan con ello, un ejemplo a seguir y superar, mi amor entero va para ustedes, los amo hasta el infinito y más allá.

A mi hermana Paty por mostrarme la forma de conducirme de manera correcta y valiente en cada etapa de mi vida, por ser junto con mi mami un gran ejemplo de lucha y amor incondicional y por estar a mi lado y dejarme estar a su lado en todo momento. A mi hermano Miguel, por todo su amor y apoyo y por compartir conmigo los momentos más significativos y bellos de su vida. Los quiero mucho y los admiro.

## Dedicatorias

### Patricia

Dedico este trabajo de investigación a mi hija Beatriz Lagunas Simón, quien ha sido en todo momento motivo de aliento, amor y superación en mi vida, quien en cada paso de este proyecto me brindo incondicional apoyo y paciencia.

A mi MADRE, Zenaida Bastida Bernal, quien tendrá siempre mi agradecimiento por haberme guiado por el camino correcto en todo momento y por brindarme sabios consejos que me han ayudado a lo largo del camino.

A mi PADRE, Urbano Simón Ortega (q.e.p.d.), a quien agradezco su valiosa entrega a la familia y por guiarme de la manera más correcta.

A mis hermanas y hermanos por estar siempre al pendiente de mí, de mis trabajos, estudios y avances.

## Dedicatorias

### Alfonso

A mi ESPOSA María del Rocío, porque a su lado inicie el proyecto de vida más valioso que un hombre puede tener, formar una familia y en cada momento y nuevo proyecto su espíritu me acompaña e inspira a seguir creciendo a su lado.

A mis HIJAS Aranza y Rocío, porque su inocencia y alegría alimentan mi alma y han sido fuente de inspiración para cada uno de los proyectos que he emprendido, esperando que éstos sean inspiración en su vida personal y profesional.

A mi MADRE Beatriz Castillo Farholz, por la lucha constante contra lo que la vida le ha dado, y sin embargo ha encontrado el camino para seguir adelante dando lo mejor de sí a cada uno de sus hijos.

A mi PADRE Alfonso Alejandro Humberto Bendaña Monterrey (q.e.p.d), por enseñarme a ser un espíritu de pensamiento libre y darme las herramientas necesarias para encontrar mi camino en la vida.

## Índice General

<b>Agradecimientos</b> .....	i
<b>Dedicatorias</b> .....	ii
<b>Listado de acrónimos</b> .....	ix
<b>Lista de símbolos</b> .....	xi
<b>Resumen</b> .....	1
<b>Abstract</b> .....	2
<b>Introducción</b> .....	3
<b>1. Antecedentes</b> .....	5
<b>1.1 Ecuación de Schrödinger</b> .....	7
<b>1.2 Hamiltoniano clásico, dependiente del campo magnético.</b> .....	13
<b>1.3 Hamiltoniano cuántico, dependiente del campo magnético.</b> .....	35
<b>Teoría de Funcionales de la Densidad</b> .....	42
<b>1.4 Densidad de probabilidad electrónica.</b> .....	42
<b>1.4.1. Método Hartree-Fock</b> .....	43
<b>1.4.2. Método Cúmulos acoplados</b> .....	45
<b>1.5 Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)</b> .....	46
<b>1.5.1. El teorema Hohenberg-Kohn.</b> .....	47
<b>1.5.2. El método de Kohn-Sham.</b> .....	48
<b>1.6 Teoría de los Funcionales de la Densidad Auxiliar (ADFT)</b> .....	52
<b>1.6.1. Ajuste variacional del potencial de Coulomb</b> .....	53
<b>1.7 Metodología ADFT-GIAO</b> .....	55
<b>1.7.1. Esquema de orbitales atómicos con gauge incluido (GIAO)</b> ...	55
<b>Justificación</b> .....	58

<b>Hipótesis .....</b>	<b>59</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>60</b>
<b>General.....</b>	<b>60</b>
<b>Específicos .....</b>	<b>60</b>
<b>2. Materiales y Métodos .....</b>	<b>61</b>
<b>Detalles computacionales.....</b>	<b>61</b>
<b>2.1 Programa deMon2k.....</b>	<b>70</b>
<b>2.1.1. Fundamentos del programa deMon2k .....</b>	<b>71</b>
<b>2.1.2. Implementación del Tensor Rotacional-<i>g</i> en deMon2k .....</b>	<b>71</b>
<b>2.1.3. Optimización.....</b>	<b>72</b>
<b>2.2 Comparación de los componentes principales del Tensor rotacional         <i>g</i> ADFT-GIAO vs DF-DFT-GIAO .....</b>	<b>74</b>
<b>2.3 Comparación de los componentes principales del Tensor         rotacional-<i>g</i> ADFT-GIAO y otras metodologías .....</b>	<b>75</b>
<b>2.4 Cálculo del Tensor Rotacional-<i>g</i> de nanopartículas .....</b>	<b>75</b>
<b>3. Resultados y Discusión .....</b>	<b>78</b>
<b>Análisis estadístico .....</b>	<b>78</b>
<b>Eficiencia computacional ADFT-GIAO vs DF-DFT-GIAO .....</b>	<b>81</b>
<b>Eficiencia computacional de ADFT-GIAO en nanopartículas.....</b>	<b>83</b>
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>87</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>88</b>
<b>Apéndice A .....</b>	<b>97</b>
<b>Apéndice B .....</b>	<b>117</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>125</b>



## Índice Tablas

Tabla 1 Lista de moléculas de estudio [70] .....	76
Tabla 2 Comparación de los valores del Tensor rotacional <i>g</i> por la metodología ADFT-GIAO (VWN and OPBE), HF-GIAO y Cluster Acoplados-GIAO y los datos experimentales.....	77
Tabla 3 Análisis estadístico comparativo de los valores del tensor rotacional <i>g</i> para el grupo de moléculas de estudio calculados por las metodologías ADFT-GIAO y DI-DFT-GIAO con respecto a los datos experimentales [76], empleando el conjunto de bases aug-cc-pVXZ y los funcionales de intercambio y correlación VWN, OLYP Y PBE.....	79
Tabla 4 Errores (absoluto, absoluto medio) desviación estándar, coeficiente de correlación (R <sup>2</sup> ) y pendientes por regresion lineal para los valores calculados del tensor Rotacional <i>g</i> (Tabla 3) con respecto a los valores experimentales.....	82
Tabla 5 Componentes calculados del tensor rotacional <i>g</i> para el tetraceno, empleando la metodología PBE/aug-cc-pVXZ/GEN-A2 (X = D,T,Q) .....	84
Tabla 6 Componentes del tensor rotacional <i>g</i> calculados para los Nanotubos de carbon de estudio [69] .....	86

## Índice Figuras

Figura 1 Experimento de Young de la doble rendija.....	10
Figura 2 Niveles de Energía rotacional en presencia de un campo magnético externo.....	61

## Índice de Gráficos

Gráfico 1 Error absoluto del tensor rotacional $g$ del conjunto de moléculas de estudio calculado con las metodologías ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO comparados con los valores experimentales [artículo base], empleando el conjunto de bases aug-cc-pVXZ y los funcionales de intercambio y correlación VWN, OLYP, OBE .....	80
Gráfico 2 Error absoluto del tensor rotacional $g$ del conjunto de moléculas de estudio calculado con las metodologías ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO comparados con los valores experimentales [artículo base], empleando el conjunto de bases aug-cc-pVXZ y los funcionales de intercambio y correlación.....	80
Gráfico 3 Comparación entre los valores del tensor rotacional $g$ calculados por ADFT-GIAO (en combinación con los funcionales VWN y OPBE) y los valores experimentales. Los datos fueron tomados de la Tabla 3. ....	81
Gráfico 4 Comparación de los tiempos de cálculo CPU(min) entre ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO para el cálculo del tensor rotacional $g$ para el tetraceno con las funciones de base aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, y aug-cc-pVQZ.....	84
Gráfico 5 Tiempos de cálculo computacional del tensor rotacional $g$ para nanotubos de carbón de pared simple, Peapod y Doble pared. Todos los cálculos fueron realizados con la metodología ADFT-GIAO OPBE/DZVP/A2. Los tiempos se refieren a un equipo de ocho núcleo.....	85

## Listado de acrónimos

ADFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad Auxiliar (Auxiliary density functional theory).
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad (Density Functional Theory).
GIAO	Orbitales Atómicos con Gauge Incluido (Gauge-Including Atomic Orbital)
ADFT-GIAO	Teoría de los Funcionales de la Densidad Auxiliar con Orbitales Atómicos con Gauge Incluido .
SCF	Campo Auto-Consistente (Self-consistent-field).
CLOA	Combinación lineal de orbitales atómicos
CC	Cúmulos acoplados
CCS	Cúmulos Acoplados con Excitaciones Simples
CCSD	Cúmulos Acoplados con Excitaciones Simples y Dobles
CCSDT	Cúmulos Acoplados con Excitaciones simples, dobles y triples
QED	Electrodinámica Cuántica
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
HF	Hartree-Fock
$E_{xc}$	Energía de Intercambio-Correlación
$E_{xc}^{LDA}$	Energía de Intercambio-Correlación con Densidad Local Aproximada
LDA	Aproximación de Densidad Local
LCGTO	Orbitales Tipo Gaussianos de Combinación Lineal
LCGTO-DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad con Orbitales Tipo Gaussiano de Combinación Lineal

GGA	Aproximación de Gradiente Generalizado (funciona de intercambio-correlación)
PBE	Perdew, Burke y Ernzerhof (funciona de intercambio-correlación)
OLYP	Funcional de intercambio extendido (OPTX) de Lee-Yang-Parr
BLYP	Becke lee-Yang-Parr (funcional híbrido de intercambio-correlación)
VWN	Vosko, Wilk y Nusair, Local (funcional de intercambio-correlación)
$g^{calc}$	Tensor rotacional $g$ calculado
$g^{exp}$	Tensor rotacional $g$ experimental
GEN-A2	Conjunto de Funciones Auxiliares Generadas Automáticamente, donde 2 es el número de funciones Hermitianas Gaussianas.
DZVP	Doble Zeta de Valencia Polarizada
aug-cc-pVXZ	Correlación Coherente aumentada de Valencia de X Polarizada Zeta
MSINDO	Código de orbitales moleculares semi empíricos

## Lista de símbolos

$a, b, c, d$	Orbitales
$\vec{\mathcal{H}}$	Campo magnético
$\hat{p}^2$	Momentum
C	Núcleo
$e$	Carga elemental
$\hbar$	Constante de Planck reducida
$m_e$	Masa del electrón
$\psi$	Función de onda
$\psi^*$	Función conjugada
$E$	Energía del sistema
$\vec{F}_j$	Fuerza de Lorentz
$(\vec{r})$	Variable espacial
$(s)$	Variable espacial
$\psi_\alpha(\vec{r})$	Funciones de onda dependientes de las variables del espacio.
$\psi_\beta(\vec{r})$	Funciones de onda dependientes de las variables del espacio.
$\alpha(s)$ y $\beta(s)$	Funciones propias de las matrices de Pauli
$\hat{p}$	Momentum operador (Gauge Invariante)
$\hat{\pi}$	Operador del momento conjugado
$\vec{A}$	Vector potencial

$\vec{\mu}_e$	Momento dipolar magnético
$\mu_B$	Magnetón de Bohr
$g$	Factor rotacional $g$
$H_{ab}$	Matriz de core
$P_{ab}$	Matriz de densidad
$E_{fotón}$	Energía del fotón
$T_s[\rho]$	Energía cinética ficticia
$h$	Constante de Planck ( $h = 6.6262 \times 10^{-34} J \cdot s$ )
$\nu$	Frecuencia de radiación
$E_{superior}$	Energía del estado superior
$E_{inferior}$	Energía del estado inferior
$m$	Masa del electrón
$v$	Velocidad de la longitud de onda
$\lambda$	Longitud de onda
$\Delta p$	Incertidumbre del momento lineal
$\Delta x$	Incertidumbre de una partícula
$A_0$	Amplitud de onda
$a$	Aceleración
$\omega$	Frecuencia angular
$P(x)$	Probabilidad de localizar una partícula en la región $dx$ centrada en $x$ .
$\nabla^2$	Laplaciano

$\vec{\epsilon}$	Campo eléctrico
$\phi$	Campos estáticos del campo eléctrico
$\vec{A}(\vec{r})$	Vector potencial en un punto del espacio
$\vec{A}_j^{loc}(\vec{r})$	Vector potencial que se origina del momento magnético de los espines del electrón
$\vec{A}_C^{loc}(\vec{r})$	Vector potencial que se origina del momento magnético de los espines del núcleo
$L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t)$	Lagrangiana del movimiento de los electrones
$\vec{r}_j$	Posiciones de los electrones
$\dot{\vec{r}}_j$	Velocidades de los electrónicos
$r_{ju}$ y $\dot{r}_{ju}$	Componentes cartesianos de los correspondientes vectores
$T_j$	Energía cinética del electrón
$T_s[\rho]$	Energía cinética ficticia
$\mathcal{H}$	Hamiltoniano
$\vec{\pi}_j$	Momentum conjugado
$\epsilon_0$	Permitividad del vacío
$Z_C$	Carga nuclear
$\vec{C}$	Núcleo
$\vec{\mu}_e$	Dipolo magnético del electrón
$\vec{\mu}_c$	Dipolo magnético del núcleo
$a_0$	Radio de Bohr
$\vec{\mathcal{H}}^{ext}(\vec{r})$	Campo magnético externo

$\vec{\mathcal{H}}_j^{loc}(\vec{r})$	Dipolo magnético del electrón
$\vec{\mathcal{H}}_c^{loc}(\vec{r})$	Dipolo magnético del núcleo
$f(\vec{r})$	Función escalar
$\vec{G}$	Origen del gauge (origen arbitrario del vector potencial)
$\vec{l}_j(\vec{G})$	Momento angular del electrón $j$ alrededor del gauge $\vec{G}$
$\vec{\xi}^p$	Contribución paramagnética de la magnetizabilidad
$\vec{\xi}^d$	Contribución diamagnética de la magnetizabilidad
$\vec{\sigma}^p$	Contribución paramagnética de apantallamiento magnético
$\mathbf{I}_{jk}^{dir}$	Tensor de acoplamiento electrónico espín-espín directo
$\mathbf{I}_{jk}^{Fc}$	Tensor electrónico de contacto de Fermi
$\hat{\mathbf{I}}_{Q\lambda P\eta}^{dso}$	Acoplamiento diamagnético núcleo-núcleo espín-espín
$\mathbf{I}_{nuc}^{-1}$	Tensor nuclear de Inercia nuclear
$i$	Unidad imaginaria
$\bar{k}(\vec{r})$	Función del Hermitiano Gaussiano primitivo
$\otimes$	Productos de externos de tensores
$\vec{\mu}_j^{ind}$	Momento magnético inducido
$\vec{\mu}_A \vec{\mu}_B$	Momentos magnéticos intrínsecos de los núcleos A, B, etc.
$\mathbf{F}$	Operador Fock
$\Phi_0$	Estado fundamental normalizada
$\hat{T}$	Operador de excitación de la partícula



$t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc} \dots$	Representan espines orbitales virtuales. Una vez obtenido los coeficientes
$T[\rho(\vec{r})]$	Funcional de energía cinética
$V_{ee}[\rho(\vec{r})]$	Funcional de interacción Coulombica clásica electrón-electrón
$F[\rho(\vec{r})]$	Funcional de densidad universal
$v(\vec{r})$	Potencial externo
$E_{xc}$	Energía de intercambio-correlación
$  $	Simboliza el operador de Coulomb
$\vec{R}_{CM}$	Origen del gauge
$\vec{B}$	Representa el centro de la función de base $b(\vec{r})$
$\hat{H}_0$	Operador Hamiltoniano sin perturbación
$\mathbb{E}$	Matriz unidad
$\vec{B}$	Centro de la función de base
$(\vec{R}_{CM})$	Centro de masa de la molécula
$\bar{k}(\vec{r})$	La función del Hermitiano Gaussiano Primitivo
$x_{\bar{k}}$	Coficiente de densidad ajustada
$\xi^{DFT-GIAO}$	Tensor de magnetizabilidad calculado con la metodología ADFT-GIAO
$g^{nuc}$	Contribución nuclear del tensor rotacional $g$
$g^{elec}$	Contribución electrónica del tensor rotacional $g$
$H_{ab}^{(\eta)}$	Primera derivada de la integrales moleculares básicas
$H_{ab}^{(\eta\lambda)}$	Segunda derivada de la integrales moleculares básicas
$Z_{\bar{k}}$	Coficiente de intercambio y correlación

$\phi_a^* \phi_b$	Orbitales atómicos GIAO
$\varepsilon_j$	Energía Kohn-Sham del orbital <i>j</i> ésimo
$S_{ju}^{(\lambda)}$	Matriz de superposición perturbada y sus elementos
$x_{\bar{k}}$	Coficiente de densidad ajustada
$\vec{\nabla}\rho$	Gradiente de densidad electrónica
$P_{ab}^{(\lambda)}$	Matriz de densidad con perturbación autoconsistente (SCF) de la teoría Mc Weeny's.

## Resumen

En este trabajo se presenta el cálculo del tensor rotacional  $g$  para moléculas pequeñas cuyo valor isotrópico de dicha propiedad se ha determinado experimentalmente. El cálculo emplea la metodología implementada en deMon2k, basada en una variante de la Teoría de la Densidad Auxiliar (DFT), comúnmente conocida como Teoría de los Funcionales de la Densidad Auxiliar (ADFT), empleando además el esquema de los orbitales atómicos con gauge incluido (GIAO) para resolver los problemas del origen del gauge.

En el cálculo del tensor rotacional  $g$  está implícito el cálculo del tensor de magnetizabilidad el cual representa la mayor demanda computacional. Con la metodología ADFT-GIAO el tiempo de cálculo para el tensor de magnetizabilidad puede ser reducido en gran medida. Por lo tanto, se ha demostrado que es más conveniente emplear la metodología ADFT-GIAO para el cálculo del tensor rotacional  $g$ .

La calidad del tensor rotacional  $g$  obtenido con la metodología ADFT-GIAO es comparado con los datos experimentales disponibles en la literatura, así como otros resultados en los niveles de teoría Hartree-Fock y cúmulos acoplados. Se observó una buena concordancia entre los resultados ADFT-GIAO y los datos experimentales. Además, también se muestra que el cálculo del tensor rotacional  $g$  es aplicable a sistemas grandes como nanotubos de carbono, modelos que contienen cientos de átomos y miles de funciones de bases.

## Abstract

In this work is presented the computation of rotational  $g$ -tensor for small molecules, whose isotropic value of this property has been experimentally determined. The calculating use the methodology implemented in deMon2k based on a variant of the Density Functional Theory (DFT), commonly known as Auxiliary Density Functional Theory (ADFT), also using the scheme of atomic orbitals with gauge included (GIAO) to solve the problems of the origin of the gauge.

Calculating rotational  $g$ -tensor is implicit the computation of magnetizability tensor which represents the largest computational demand. With ADFT-GIAO methodology, computing time for the tensor magnetizability can be greatly reduced. Therefore, it has been shown that it is more convenient to employ ADFT-GIAO methodology for computing the rotational  $g$ -tensor.

The quality of the value of rotational  $g$ -tensor obtained with ADFT-GIAO methodology is compared with experimental data available in the literature, and further results in levels of theory Hartree-Fock and coupled clusters. Good agreement between the results ADFT-GIAO and experimental data was observed. Furthermore, it is also shown that the calculation of the rotational  $g$ -tensor is applicable to large systems such as carbon nanotubes, models containing hundreds and thousands of atoms of base functions.

## Introducción

Una de las bases de la ciencia ha sido la experimentación y la comprensión fenomenológica de lo que ocurre en cada ensayo, el conocimiento de la naturaleza también está basado en la interpretación teórica.

Las propiedades de la materia dependen de las propiedades de cada una de las moléculas que la componen y la interacción entre ellas; por lo tanto, es esencial estudiar éstas a detalle, para comprender los mecanismos que dan origen a las propiedades observadas. El conocimiento de la estructura de las moléculas es dado por diferentes técnicas espectroscópicas, los datos obtenidos, parámetros espectroscópicos, con frecuencia resultan difíciles de interpretar aún a personas expertas en el tema; entonces es de mucha utilidad generar modelos físico-matemáticos que apoyen las tareas de interpretación.

Los parámetros experimentales llevados a modelos matemáticos son muy extensos y complejos, sobre todo cuando se introducen perturbaciones externas, tales como campos eléctricos o magnéticos, que alteran el comportamiento energético a nivel molecular, lo que implica un aumento significativo en el número de variables y hace más compleja su solución de manera manuscrita.

Con el fin de encontrar las respuestas sobre el comportamiento energético a nivel atómico entre moléculas, se hace necesario implementar modelos matemáticos en un lenguaje computacional que facilite el cálculo para encontrar la solución del sistema y con ello conocer las propiedades del sistema que se trabaja, como es el caso del modelado de la estructura electrónica de átomos, moléculas y nano partículas.

Este documento se centra en el estudio de la propiedad magnética conocida como tensor rotacional  $g$ , así como en la validación de las constantes que en estos análisis intervienen, para este fin se han implementado ecuaciones de trabajo para determinar esta propiedad usando distintas metodologías con diferentes niveles de teoría (diferentes aproximaciones de la solución de la ecuación de Schrödinger). En particular nosotros presentamos en este trabajo el cálculo del tensor rotacional- $g$  basado en la teoría de los funcionales de la

densidad auxiliar, la cual tiene una destacada eficiencia computacional y una buena exactitud, lo que facilita el cálculo de los parámetros o elementos de dicha propiedad; los resultados obtenidos se comparan con los datos experimentales tomados de la literatura.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera, en la sección de antecedentes se discute la derivación del Hamiltoniano fenomenológico que describe las interacciones de una molécula con un campo magnético externo en el marco de la electrodinámica clásica; después el operador del Hamiltoniano de la mecánica cuántica se construye a partir de este Hamiltoniano clásico. Se presenta también, una breve reseña histórica de la evolución de las teorías empleadas en el cálculo de las propiedades magnéticas moleculares. Se introduce a la Teoría de la Densidad de los Funcionales (DFT) y a la Teoría de los Funcionales de la Densidad Auxiliar (ADFT), la metodología Hartree-Fock y la metodología altamente correlacionada (más sofisticada), ampliamente conocida como Coupled Cluster (Cúmulos acoplados)

En la sección de Materiales y Métodos se especifican los detalles computacionales para la validación de los valores del tensor rotacional  $g$ , desde la implementación de las ecuaciones de trabajo dentro del marco teórico de la ADFT para el cálculo del tensor rotacional  $g$  en deMon2k: Matriz Z de la geometría de las moléculas de estudio, optimización de geometrías, funciones de intercambio y correlación, los conjuntos de bases y las funciones auxiliares. Se comparan los componentes principales del Tensor rotacional  $g$  obtenido con la metodología ADFT-GIAO vs DF-DFT-GIAO y CC-GIAO.

Se comparan los datos teóricos con los datos experimentales en la sección de Análisis de Resultados, por medio de parámetros estadísticos como promedio de desviación, promedio de desviación absoluta y desviación estándar de los valores del tensor rotacional  $g$  respecto a los valores experimentales; las estadísticas permitirán conocer la calidad de los resultados obtenidos por la metodología ADFT-GIAO, desarrollada en el grupo de Química Teórica del CINVESTAV-Zacatenco, con respecto a los datos experimentales y a otras metodologías. Finalmente se presentan las conclusiones y predicciones de esta metodología para trabajos posteriores.

## Antecedentes

Una comprensión completa de las propiedades magnéticas de los átomos y moléculas requiere una teoría que incluye el espín de los electrones y los núcleos. Hasta el momento la electrodinámica cuántica, QED [1] permite el tratamiento riguroso del espín del electrón mientras que una teoría satisfactoria de los espines de los núcleos aún está por desarrollarse [2]. El tratamiento de la electrodinámica cuántica del electrón se remonta a 1928 [3] en el que se formuló una teoría cuántica relativista del electrón. Se trata de una función de onda de cuatro componentes (Ecuación de Dirac). En el régimen no relativista, que es el principal interés en la química, dos componentes pueden ser excluidos simplificando el problema físico-matemático a evaluar. Esta aproximación es buena si los sistemas a estudiar, moléculas o nano-partículas, no contienen elementos pesados de la tabla periódica.

Para el propósito de este trabajo, es más conveniente obtener los operadores de espín de Pauli [4] que factorizar el espinor en las variables de giro y el espacio. En tal representación de dos componentes, la interacción de un electrón libre con un campo magnético externo  $\vec{H}$  se describe en la siguiente ecuación [2]:

$$\left( \frac{1}{2m_e} \hat{p}^2 + \frac{e\hbar}{m_e} \hat{S} \cdot \vec{H} \right) \Psi(\vec{r}, s) = E\Psi(\vec{r}, s) \quad (1.1)$$

Donde  $e$ ,  $\hbar$  y  $m_e$  denotan la carga elemental (el signo menos que indica la carga negativa del electrón, es incluido en la fórmula), la constante reducida de Planck y la masa del electrón respectivamente<sup>1</sup>. La función de onda del electrón es un espinor de la forma:

---

<sup>1</sup> Los lectores que asocian la "mezcla Gaussiana" en unidades (cgs) notarán que muchos factores familiares de  $\frac{1}{c}$  faltan. Estamos siguiendo las convenciones del SI como se indica por McWeeny [2]

$$\Psi(\vec{r}, s) = \psi_{\alpha}(\vec{r})\alpha(s) + \psi_{\beta}(\vec{r})\beta(s) \quad (1.2)$$

Donde  $(\vec{r})$  y  $(s)$  son las variables espaciales y de spin. La similitud a la expansión en orbitales de espín es notable. El  $\psi_{\alpha}(\vec{r})$  y  $\psi_{\beta}(\vec{r})$  representan funciones que dependen solo de las variables de espacio, mientras que la dependencia del spin es expresada por  $\alpha(s)$  y  $\beta(s)$  que son funciones propias de las matrices de Pauli. La ecuación anterior es un caso especial de la ecuación de Pauli que por sí sola representa la expansión de primer orden en términos de la velocidad de la luz inversa en la ecuación de Dirac. El símbolo  $\hat{p}$  denota el (gauge invariante) momento operador de phi definido como:

$$\hat{p} = \hat{\pi} + e\vec{A}(\vec{r}) \quad (1.3)$$

Aquí  $\hat{\pi}$  denota el operador del momento conjugado y  $\vec{A}$  el vector potencial [5] que determina el campo magnético en cualquier posición del espacio.

$$\vec{\mathcal{H}}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}) \quad (1.4)$$

El segundo término del operador en la ecuación (1.1) tiene la forma de la energía potencial del dipolo magnético en el campo  $\vec{\mathcal{H}}$ . Esto es característico del tratamiento cuántico relativista del electrón. Basado en este término se puede asociar el espín del electrón al momento dipolar magnético de la forma:

$$\vec{\mu}_e = -g\mu_B\vec{S} \quad (1.5)$$

Donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr

$$\vec{\mu}_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (1.6)$$

Y  $g$  denota el factor  $g$  del electrón. Cálculos avanzados de la electrodinámica cuántica muestran que el factor  $g$  del electrón es ligeramente mayor a dos, el



factor de proporcionalidad que se esperaba, alrededor de  $2.00232^2$  [6]. Esta interacción magnética, entre el espín de un electrón y el campo magnético estático, es bien conocida experimentalmente. Este representa el efecto Zeeman para el electrón [7].

## 1.1 Ecuación de Schrödinger

A finales del siglo XIX, en el mundo de la física existían dos maneras de describir, el movimiento de las cosas, una como movimiento corpuscular (partícula) y otra como movimiento ondulatorio (ondas) [8].

En 1900, Marx Planck supuso que los átomos de un cuerpo negro podían emitir energía cuantizada en forma de luz. En 1905, Einstein muestra experimentalmente que la luz está compuesta por pequeñas cantidades (cuantos) corpusculares denominadas fotones, cuya energía está dada por:

$$E_{\text{fotón}} = h\nu \quad (1.1.1)$$

Donde  $\nu$ , es la frecuencia de radiación y  $h$  es la constante de proporcionalidad conocida como constante de Planck ( $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ). A partir de este trabajo nace la mecánica cuántica.

El efecto fotoeléctrico evidencia que la luz puede mostrar un comportamiento corpuscular, además del comportamiento ondulatorio que manifiesta en los experimentos de difracción.

En 1909 Rutherford, Geiger y Marsden realizaron experimentos de dispersión, haciendo incidir un haz luminoso de partículas alfa sobre una placa delgada, observando que la mayoría atravesaba la lámina y solo

---

<sup>2</sup> El factor-g del electron es de importancia extrema en la llamada Física estándar de Modelado; además, es una de las constantes más precisamente medidas. Al día de hoy se conoce con exactitud hasta el décimo cuarto decimal [35].

algunas se desviaban y otras rebotaban [9]. De estos trabajos se concluyó que las grandes desviaciones ocurren porque en el centro del átomo se alojan las cargas positivas y alrededor de éste se encuentran los electrones [10].

Niels Bohr supone que cuando un electrón efectúa una transición de una órbita a otra, se absorbe o se emite un fotón de luz [8]. Tomando en cuenta la conservación de la energía se tiene:

$$E_{superior} - E_{inferior} = h\nu \quad (1.1.2)$$

Donde  $E_{superior}$  y  $E_{inferior}$  son las energías de los estados superior e inferior. Bohr empleó la mecánica clásica y la ecuación anterior para obtener una fórmula para los niveles de energía del hidrógeno, pero no se obtuvo el mismo resultado para el átomo de helio. El problema fundamental del modelo planteado por Bohr radicaba en el empleo de la mecánica clásica para la descripción de los movimientos electrónicos en los átomos.

Los espectros atómicos con frecuencias discretas muestran que efectivamente solo se permiten ciertas energías para el movimiento electrónico, es decir, esta energía es cuantizada, lo que significa que pertenece al movimiento ondulatorio. Para lo cual en 1923, De Broglie propone que el movimiento de los electrones deben tener una componente ondulatoria, es decir, que un electrón de masa  $m$  y velocidad  $v$  tendría una longitud de onda asociada a dicho electrón, donde  $p$  es el momento lineal y bajo un razonamiento matemático similar a la de los fotones llega a lo siguiente.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.1.3)$$

Aunque los electrones y los fotones muestran una clara dualidad, su tratamiento debe ser diferente para cada tipo de partícula, considerando que el fotón se mueve a la velocidad de la luz y presenta una masa nula, debe

ser estudiado con carácter relativista, mientras que el electrón que se mueven a velocidades menores a la luz y tienen una masa en reposo no nula, deben tratar se de forma no relativista [10].

En la mecánica clásica, una partícula tiene una trayectoria definida o un curso en el cual la localización y el momento lineal están especificados en cada instante. Pero no se puede determinar la localización exacta de una partícula si ésta se comporta como una onda. La dualidad onda-partícula niega la posibilidad de conocer la localización si se conoce el momento lineal o si se conoce la localización se desconoce el momento lineal. El principio de incertidumbre de Werner Heisenberg establece que si se conoce la localización de una partícula con una incertidumbre  $\Delta x$ , entonces el momento lineal paralelo al eje  $x$  puede conocerse solo dentro de una incertidumbre  $\Delta p$ , tal que:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (1.1.4)$$

Donde  $\hbar$  es igual a  $h/2\pi$ , esta es una combinación útil que se encuentra ampliamente en la mecánica cuántica [11].

En el experimento de doble rendija de Tomás Young comprueba la teoría ondulatoria, haciendo incidir un haz de luz en una pantalla que tiene una rendija, la cual da lugar a ondas que se propagan como lo indica la figura 1, éstas son obstruidas por una segunda pantalla de doble rendija, la difracción de la luz en estas dos ranuras produce dos trenes de ondas que interaccionan y se superponen (se ponen en fase).

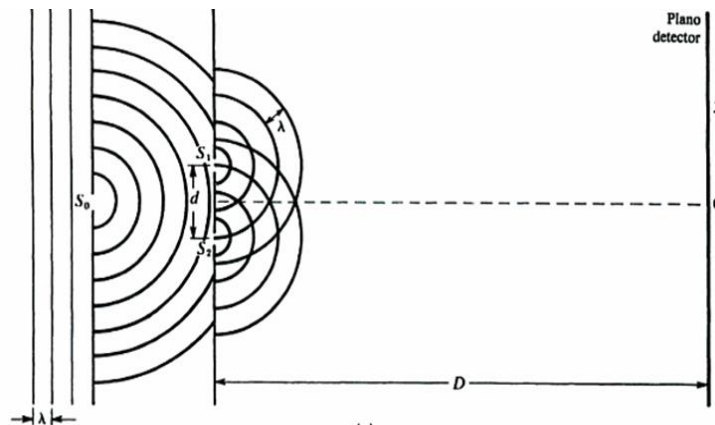


Figura 1 Experimento de Young de la doble rendija

Si la anchura de las ranuras es la misma, la amplitud  $A_0$  es la misma para las dos ondas formadas, pero debido a la distancia que separa a dichas ranuras, se produce un efecto en las amplitudes individuales y el resultado presenta una diferencia en las longitudes de las trayectorias provenientes de las ranuras. Este experimento demuestra que la luz se propaga como onda [12].

Heisenberg basado en el concepto de Planck y Bohr, de que todo es cuantizado, analizó y formuló ecuaciones aplicando la mecánica matricial que predijeran los resultados experimentales obtenidos del principio de incertidumbre.

Otra formulación matemática de la teoría cuántica, fue realizada por el austriaco-irlandés Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger en 1925 [13] [14] basándose en la naturaleza ondulatoria y la hipótesis de Louis de Broglie (la materia también es ondulatoria, por lo que se pueden obtener ecuaciones de onda similares a las de Maxwell, pero para la materia, esto es ajustándose a las leyes de la mecánica Newtoniana o clásica). En la mecánica clásica del movimiento de una partícula está dada por la segunda ley de Newton.

$$F = ma = \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.1.5)$$

En cualquier ecuación de onda que se intentó desarrollar se incluye la relación entre  $E$  y  $p$ . En la mecánica clásica (no relativista), esta relación resulta de la energía total  $E$  de una partícula como la suma de su energía cinética  $p^2/2m$  y su energía potencial  $V$  [12] la cual está dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \quad (1.1.6)$$

Para el desarrollo de la ecuación de onda, Schrödinger contempló conceptos de energía cinética o momento lineal, frecuencia, velocidad, etc., para ajustarse a las propiedades de las ondas, por lo que realizó diversas pruebas tratando cumplir con las características de una onda, finalmente encuentra una expresión matemática para la ecuación de onda que satisface todas las condiciones y los resultados coinciden con los experimentos.

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \quad (1.1.7)$$

Siendo que  $\hbar$ , constante reducida de Planck, representa a  $h/2\pi$ ,  $k$  es el número de onda y  $\omega$  es la frecuencia angular.

Según la teoría cuántica del átomo del hidrógeno, el electrón circulando alrededor del núcleo se describe por una onda. La función matemática de esta onda, llamada función de onda  $\Psi$ , se obtiene mediante la ecuación de Schrödinger, que incluye el potencial electrostático entre el electrón y el núcleo cargado positivamente. El cuadrado de la amplitud representa la probabilidad de encontrar el electrón en alguna posición relativa al núcleo [15], es decir, que la función de onda  $\Psi$  describe el estado estacionario del electrón del átomo.

Max Born postuló que la función de onda proporciona la probabilidad de encontrar a la partícula en una determinada región infinitesimal sobre el eje  $x$ , también conocida como densidad de probabilidad  $P(x)$ .

$$P(x) = \Psi^2(x) \quad (1.1.8)$$

la probabilidad de localizar una partícula en una región  $dx$  centrada en  $x$

$$P(x, t) = |\Psi(x)|^2 dx = \Psi^* \Psi dx \quad (1.1.9)$$

Donde  $\Psi^*$  es la función compleja conjugada de  $\Psi$ , se obtiene a partir de  $\Psi$  reemplazando  $i$  por  $-i$ .

La función de onda se emplea para describir el movimiento del electrón, así como para obtener otras propiedades del sistema [16].

Para obtener la probabilidad de encontrar la partícula en alguna región del espacio comprendida entre  $a$  y  $b$ , sumamos las probabilidades  $|\Psi|^2 dx$ , como se muestra a continuación.

$$\int_a^b |\Psi|^2 dx = P(a \leq x \leq b) \quad (1.1.10)$$

Una probabilidad igual a la unidad representa certeza de encontrar a la partícula en algún punto del eje  $x$ , por lo que debe cumplirse que

$$\int_a^b |\Psi|^2 dx = 1 \quad (1.1.11)$$

Cuando  $\Psi$  satisface la ecuación anterior se dice que está normalizada. Para estados estacionarios [10]

$$|\Psi|^2 dx = |\psi|^2$$

$$\int_{-\alpha}^{\alpha} |\psi|^2 dx = 1 \quad (1.1.12)$$

La función de onda contiene toda la información del sistema y al conocer el estado presente del sistema, se conocerá su estado futuro, para ello se requiere una ecuación que indique cómo cambia la función de onda con el

tiempo. En 1926 Schrödinger postula la ecuación dependiente del tiempo de un sistema unidimensional de una sola partícula, como se observa a continuación.

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \psi(x, t) \quad (1.1.13)$$

En la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo  $i = \sqrt{-1}$ ,  $m$  es la masa de la partícula y  $V(x, t)$  es la función de energía potencial del sistema. La ecuación de Schrödinger se generaliza de la siguiente forma para el caso tridimensional.

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi(\vec{r}, t) = E\psi. \quad (1.1.14)$$

También se puede representar con el Laplaciano  $\nabla^2$  de la siguiente forma

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi(\vec{r}, t) = E\psi \quad (1.1.15)$$

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se utiliza para estudiar problemas del movimiento real de la partícula. A partir de dicha ecuación podemos construir otras ecuaciones diferenciales que incluyan aspectos dinámicos. Es importante saber, que por sí sola la función de onda no representa ninguna información. Es necesario hacer adecuaciones matemáticas para encontrar otras propiedades de moleculares [17].

## 1.2 Hamiltoniano clásico, dependiente del campo magnético.

Las interacciones de partículas cargadas en campos eléctricos y magnéticos son descritas por la electrodinámica clásica o cuántica. El uso de la teoría clásica o cuántica depende del tamaño del sistema. En el caso de los átomos

y las moléculas se necesita la teoría cuántica. Sin embargo, un tratamiento riguroso de los electrones y núcleos en este nivel de la teoría aún no está disponible, por esta razón nos enfocamos en este apartado de la descripción clásica de las interacciones de los electrones y los núcleos con un campo magnético externo.

El objetivo es obtener una descripción fenomenológica de estas interacciones, para este propósito los espines de los electrones y los núcleos están adecuadamente incluidos en sus momentos dipolares magnéticos asociados. Este enfoque conducirá a un Hamiltoniano clásico que puede ser luego “trasladado” a su homólogo de la mecánica cuántica. En todos los casos, el campo magnético externo es tratado como clásico. A primera vista, esta aproximación parece bastante cruda. Sin embargo este no es el caso ya que estamos en última instancia, interesados en las propiedades moleculares en el límite del desvanecimiento de campos externos. En la práctica, este límite se realiza mediante la teoría de perturbaciones (auto-consistente). En este sentido, el enfoque aquí propuesto es muy similar a la denominada teoría de la perturbación semi clásica que se utiliza con éxito para describir la interacción de las moléculas con campos eléctricos y magnéticos externos. Con la teoría semi clásica de perturbación, las polarizaciones moleculares, son calculadas con gran exactitud con respecto a los valores experimentales de los espectros de infrarrojo y Raman.

Las leyes de la electrodinámica clásica se suelen expresar preferentemente en términos de los potenciales más que en términos del campo magnético  $\vec{H}$ , o, el campo eléctrico  $\vec{E}$ . Para campos estáticos el campo eléctrico  $\vec{E} = -\nabla\phi(\vec{r})$ , se asocia con el potencial electrostático mientras que el campo magnético se asocia al potencial vector  $\vec{A}(\vec{r})$ :

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla\phi(\vec{r})$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = -\nabla \times \vec{A}(\vec{r}) \quad (1.2.1)$$



El movimiento de una partícula cargada en un campo magnético es descrito por las ecuaciones que también se formulan en términos de estos potenciales. Con el fin de ser coherente con los enfoques de química cuántica habituales necesitamos incorporar a la aproximación de Born-Oppenheimer [18] en nuestras ecuaciones clásicas del movimiento. Por lo tanto, se supone que sólo los electrones se mueven y que los núcleos se mantienen fijos en el espacio. El potencial electrostático que surge de las cargas positivas de los núcleos se absorbe en  $\phi(\vec{r})$ .

Estos ya incluyen el potencial electrostático debido a la carga negativa de los electrones. La repulsión nuclear correspondiente no se discute más adelante, ya que puede ser separado del movimiento de los electrones. Por lo tanto, hallamos la siguiente función lagrangiana para el movimiento de los electrones:

$$L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t) = \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{2} m_e \dot{\vec{r}}_j^2 + e\phi(\vec{r}_j) - e\dot{\vec{r}}_j \cdot \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \right] \quad (1.2.2)$$

Nótese que, una vez más, el signo negativo de la carga del electrón ya está incluido. Los vectores  $\vec{r}_j$  y  $\dot{\vec{r}}_j$  denotan las posiciones y velocidades de los electrones, respectivamente. De la anterior función de Lagrange, las siguientes ecuaciones de movimiento de electrones individuales se obtienen por medio del principio de mínima acción

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_{ju}} = \frac{\partial L}{\partial r_{ju}} \quad \forall j = 1, 2, \dots, n. \quad (1.2.3)$$

Aquí  $r_{ju}$  y  $\dot{r}_{ju}$  denotan los componentes cartesianos ( $u = x, y, z$ ) de los vectores de posición y de velocidad para la partícula  $j$ . La evaluación de las derivadas parciales rinde la forma explícita para las ecuaciones de movimiento:

$$\frac{d}{dt}[m_e \dot{\vec{r}}_j - e \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)] = e \vec{\nabla}_j \phi(\vec{r}_j) - e \vec{\nabla}_j [\dot{\vec{r}}_j \cdot \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)] \quad (1.2.4)$$

En esta notación el operador nabla siempre actúa en el electrón particular especificado por su argumento. Con el fin de seguir adelante, ampliamos el término producto nabla en el lado derecho como:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_j [\dot{\vec{r}}_j \cdot \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)] &= [\dot{\vec{r}}_j \cdot \vec{\nabla}_j] \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) + \dot{\vec{r}}_j \times [\vec{\nabla}_j \cdot \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)] \\ &\quad + [\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla}_j] \dot{\vec{r}}_j + \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \times [\vec{\nabla}_j \times \dot{\vec{r}}_j] \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

Dada la definición básica de la velocidad del electrón:

$$[\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla}_j] \dot{\vec{r}}_j = 0 \quad \wedge \quad \vec{\nabla}_j \times \dot{\vec{r}}_j = 0 \quad (1.2.6)$$

Así la ecuación de movimiento toma la forma:

$$\frac{d\vec{p}_j}{dt} - e \frac{d\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)}{dt} = e \vec{\nabla}_j \phi(\vec{r}_j) - e [\dot{\vec{r}}_j \cdot \vec{\nabla}_j] \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) - e \dot{\vec{r}}_j \times [\vec{\nabla}_j \times \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)] \quad (1.2.7)$$

Aquí el momento del electrón  $\vec{p}_j = m_e \dot{\vec{r}}_j$ , está considerado. El tiempo total derivado del vector potencial, contiene dos partes: la primera describe la variación del vector potencial con respecto del tiempo; ésta parte se desvanece porque se ha restringido la discusión de campos independientes del tiempo estáticos. La segunda parte aumenta por el movimiento de los electrones a través del campo dependientes del tiempo. Así, podemos encontrar:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)}{dt} &= \underbrace{\frac{\partial \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)}{\partial t}}_{=0} + \frac{\partial \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial t} + \frac{\partial \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)}{\partial y_j} \frac{\partial y_j}{\partial t} + \frac{\partial \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)}{\partial z_j} \frac{\partial z_j}{\partial t} \\ &= [\dot{\vec{r}}_j \cdot \vec{\nabla}_j] \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

Adicionalmente:

$$\frac{d\vec{p}_j}{dt} = e\vec{\nabla}_j\phi(\vec{r}_j) - e\dot{\vec{r}}_j \times [\vec{\nabla}_j \times \vec{A}(\vec{r}_j)] \quad (1.2.9)$$

Con la definición de campos eléctricos y magnéticos (1.2.1), se obtiene:

$$\vec{F}_j = \frac{d\vec{p}_j}{dt} = -e\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}_j) - e\dot{\vec{r}}_j \times \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j) \quad (1.2.10)$$

La ecuación anterior se conoce como fuerza de Lorentz, que representa el movimiento de un electrón en un campo electromagnético estático [19]. El primer término está asociado al campo eléctrico y la correspondiente fuerza es paralela al campo. La segunda contribución de fuerza se incrementa solo por el movimiento de los electrones en un campo magnético. El correspondiente componente de fuerza es siempre perpendicular al campo magnético  $\vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j)$ , y la velocidad  $\dot{\vec{r}}_j$ . Debido a esta perpendicularidad, el componente magnético de la fuerza de Lorentz no tiene efecto en la energía cinética  $T_j$ , del correspondiente electrón dado que

$$\frac{dT_j}{dt} = \dot{\vec{r}}_j \cdot \frac{d\vec{p}_j}{dt} = -e\dot{\vec{r}}_j \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}_j) - \underbrace{e\dot{\vec{r}}_j \cdot [\dot{\vec{r}}_j \times \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j)]}_{=0} \quad (1.2.11)$$

Para la traslación de las ecuaciones clásicas del movimiento a su contraparte en la mecánica cuántica, el Hamiltoniano debe ser formulado. Esto está asociado al Langrangiano como una transformación llamada de Legendre:

$$\mathcal{H}(\vec{r}_j, \vec{\pi}, t) = \sum_{j=1}^n \left[ \dot{x}_j \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_j} + \dot{y}_j \frac{\partial L}{\partial \dot{y}_j} + \dot{z}_j \frac{\partial L}{\partial \dot{z}_j} \right] - L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t) \quad (1.2.12)$$

Así encontramos la siguiente forma explícita para el Hamiltoniano

$$\mathcal{H}(\vec{r}_j, \vec{\pi}, t) = \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{2} m_e \dot{\vec{r}}_j^2 - e\phi(\vec{r}_j) \right] = \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{2m_e} \vec{p}_j^2 - e\phi(\vec{r}_j) \right] \quad (1.2.13)$$

Dado que el momentum conjugado

$$\vec{\pi}_j = \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_j}, \frac{\partial L}{\partial \dot{y}_j}, \frac{\partial L}{\partial \dot{z}_j} \right) \quad (1.2.14)$$

es usado para conectar las cantidades clásicas a sus equivalentes en la mecánica cuántica, es conveniente reescribir el Hamiltoniano en términos de este momento:

$$\mathcal{H}(\vec{r}_j, \vec{\pi}, t) = \frac{1}{2m_e} \sum_{j=1}^n [\vec{\pi}_j - e\vec{A}(\vec{r}_j)]^2 - e \sum_{j=1}^n \phi(\vec{r}_j) \quad (1.2.15)$$

Aquí, los potenciales electrostáticos parecen surgir de dos fuentes. La primera es el potencial generado por las cargas positivas del núcleo fijo. Esto representa la atracción potencial nuclear por los electrones. La segunda contribución potencial es generada por los electrones debido a la repulsión coulombica entre ellos. La forma explícita del potencial electrostático está dada por:

$$\phi(\vec{r}_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{C=1}^N \frac{Z_C}{|\vec{r}_j - \vec{C}|} - \sum_{k \neq j}^n \frac{e}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \right) \quad (1.2.16)$$

Aquí  $\epsilon_0$  denota la permitividad al vacío y  $Z_C$  la carga nuclear (positiva) asociada al núcleo fijo C.

La finalidad de incorporar términos de energía potenciales similares a los encontrados para el electrón de la ecuación de Pauli (ecuación 1.1), supone que cada partícula del sistema lleva un momento angular intrínseco que está asociado con un correspondiente momento dipolar magnético. Con esta hipótesis ad hoc el espín de las partículas (que procede de una teoría cuántica relativista) se puede introducir en un Hamiltoniano no relativista. El Hamiltoniano correspondiente toma la siguiente forma explícita:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \frac{1}{2m_e} \sum_{j=1}^n [\vec{\pi}_j + e\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)]^2 - e \sum_{j=1}^n \phi(\vec{r}_j) - \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j) \\
 & - \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{C}) \quad (1.2.17)
 \end{aligned}$$

Donde  $\vec{\mu}_e$  y  $\vec{\mu}_C$  son los dipolos magnéticos del electrón y el núcleo C respectivamente. De acuerdo a la simplificación de esta notación, se realizará un cambio a unidades atómicas. El sistema de unidades atómicas puede ser definido por la masa del electrón  $m_e = 1 u. a.$  la carga del electrón  $e = 1 u. a.$ , y el radio de Bohr  $a_0 = 1 u. a.$  para un sistema tiempo independiente por ejemplo. Como consecuencia, la constante reducida de Planck  $\hbar$  y la constante de Coulomb  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  se reduce a 1  $u. a.$  también. Así el Hamiltoniano no relativista incluyendo los términos del campo magnético en unidades atómicas es:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n [\vec{\pi}_j + \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)]^2 - \sum_{j=1}^n \phi(\vec{r}_j) - \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j) - \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{C}) \quad (1.2.18)$$

Donde el potencial electrostático está dado por:

$$\phi(\vec{r}_j) = \sum_{C=1}^N \frac{Z_C}{|\vec{r}_j - \vec{C}|} - \sum_{k \neq j}^n \frac{e}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad (1.2.19)$$

Los últimos dos términos de este Hamiltoniano corresponden a la interacción de los momentos dipolares magnéticos de los electrones y del núcleo con el campo magnético. Este Hamiltoniano fenomenológico está más desarrollado en términos de la electrodinámica clásica. Aquí el dipolo magnético produce por sí mismo un campo magnético local. Adicionalmente, el campo magnético  $\vec{\mathcal{H}}$  conocido como campo primario, esta compuesto por el campo magnético

externo  $\vec{\mathcal{H}}^{ext}(\vec{r})$  y las contribuciones locales de los dipolos magnéticos de cada electrón  $\vec{\mathcal{H}}_j^{loc}(\vec{r})$  y del núcleo  $\vec{\mathcal{H}}_C^{loc}(\vec{r})$

$$\vec{\mathcal{H}}(\vec{r}) = \vec{\mathcal{H}}^{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{H}}_j^{loc}(\vec{r}) - \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{H}}_C^{loc}(\vec{r}) \quad (1.2.20)$$

Cada contribución del campo magnético debe ser descrita por un vector potencial:

$$\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}) = \vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{A}}_j^{loc}(\vec{r}) + \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}) \quad (1.2.21)$$

En general, existe más de un vector potencial que produzca el campo dado  $\vec{\mathcal{H}}$ . Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación (1.2.1) un nuevo vector potencial  $\vec{\mathcal{A}}'(\vec{r}) = \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}) + \vec{\nabla}f(\vec{r})$ , donde  $f(\vec{r})$ , es cualquier función escalar que dará el mismo campo, ya que la curvatura de la pendiente de cualquier función escalar se desvanece. Esta ecuación define una transformación del gauge. En este punto hay que notar que las cantidades físicas observables, son independientes de la elección del origen (gauge).

A fin de proceder, se elegirá un origen particular para  $\vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r})$ , el vector potencial asociado al campo externo homogéneo, que puede ser escrito en la siguiente forma:

$$\vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}}^{ext} \times (\vec{r} - \vec{G}) \quad (1.2.22)$$

Aquí  $\vec{G}$  denota el origen arbitrario del vector potencial, es decir, el gauge. La elección del origen del gauge tiene importantes implicaciones para la evaluación aproximada de propiedades moleculares asociadas con la aplicación de un campo magnético externo, considerando ahora las

contribuciones del vector potencial que se origina del momento magnético de los espines del electrón y del núcleo,  $\vec{\mathcal{A}}_j^{loc}(\vec{r})$  y  $\vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r})$  respectivamente.

Un vector potencial asociado a un espín electrónico y nuclear, el cual trata a los dipolos magnéticos como clásicos, está dado en unidades atómicas como:

$$\vec{\mathcal{A}}_j^{loc}(\vec{r}) = \frac{1}{c^2} \vec{\mu}_e \times \frac{\vec{r} - \vec{r}_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j|^3} \quad (1.2.23)$$

$$\vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}) = \frac{1}{c^2} \vec{\mu}_C \times \frac{\vec{r} - \vec{C}}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \quad (1.2.24)$$

A diferencia del vector potencial externo existe un origen natural del gauge preferido para las contribuciones de vectores potenciales derivados de los momentos magnéticos de los electrones y espines nucleares, es decir, la posición de la partícula.

Ahora se analizará el término de energía cinética del Hamiltoniano (ecuación 1.2.18). El apantallamiento magnético y magnetizabilidad surgen de la interacción simultánea de los núcleos, los electrones y el campo externo  $\vec{\mathcal{H}}^{ext}$ . La influencia del campo externo en la dinámica de partículas, es útil para estimar el efecto de las contribuciones de vectores potenciales dependientes, para ello se amplía el paréntesis de la ecuación (1.2.18) como sigue:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{2} \vec{\pi}_j^2 + \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\pi}_j + \frac{1}{2} \vec{\mathcal{A}}_j^2(\vec{r}_j) \right] - \sum_{j=1}^n \phi(\vec{r}_j) - \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j) \\
 & - \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{C}) \quad (1.2.25)
 \end{aligned}$$

El primer término corresponde a la energía cinética asociada al impulso conjugado. El segundo término representa interacciones (paramagnetismo) de primer orden. La ampliación del vector potencial en la ecuación (1.2.21) rinde el siguiente término:

$$\sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\pi}_j = \sum_{j=1}^n \left[ \vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j) + \sum_{k>j}^n \vec{\mathcal{A}}_k^{loc}(\vec{r}_j) + \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}_j) \right] \cdot \vec{\pi}_j \quad (1.2.26)$$

Una dificultad aparece en la anterior derivación dado que el efecto de un electrón tiene en los otros será en sí un efecto recíproco. Adicionalmente, se debe tener cuidado acerca de cuáles interacciones deben ser contabilizadas doble y cuáles no. Para una interacción simétrica se deben hacer correcciones en los índices sumatorios para evitar doble conteo y auto interacciones (ver el segundo término de la ecuación anterior). Insertando el vector potencial externo y local de acuerdo a las ecuaciones (1.2.22), (1.2.23) y (1.2.24) se llega a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\pi}_j &= \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \sum_{j=1}^n (\vec{r}_j - \vec{G}) \times \vec{\pi}_j + \frac{1}{c^2} \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \sum_{j=1}^n \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} + \\ &\frac{1}{c^2} \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \sum_{j=1}^n \frac{\vec{r}_j - \vec{C}}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \end{aligned} \quad (1.2.27)$$

El primer término en esta expresión describe la interacción entre el campo magnético externo y el movimiento orbital del electrón alrededor del gauge. Es conveniente introducir un momento magnético inducido como<sup>3</sup>:

$$\vec{\mu}_j^{ind} \equiv \frac{1}{2} (\vec{r}_j - \vec{G}) \times \vec{\pi}_j = \frac{1}{2} \vec{l}_j(\vec{G}) \quad (1.2.28)$$

<sup>3</sup> El momento magnético inducido esta definido en unidades atómicas (u.a.), usando las convenciones del SI para cantidades magnéticas como se indica por McWeeny [2].



Aquí  $\vec{l}_j(\vec{G})$  se refiere el momento angular del electrón  $j$  alrededor del gauge  $\vec{G}$ . La suma de estos momentos magnéticos inducidos representa la contribución paramagnética  $\vec{\xi}^p$ , de la magnetizabilidad del sistema completo.

$$\vec{\xi}^p = \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_j^{ind} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (\vec{r}_j - \vec{G}) \times \vec{\pi}_j \quad (1.2.29)$$

El segundo y tercer término de la ecuación (1.2.27) describe las interacciones entre el momento magnético permanente (espín) de los electrones y el núcleo con un campo magnético secundario originado por el movimiento de los electrones.

De acuerdo a la ley de Biot-Savart [19], el campo magnético secundario inducido por el  $j^{th}$  electrón esta dado por la siguiente expresión:

$$\vec{\mathcal{H}}_j^{ind}(\vec{r}) \equiv \frac{1}{c^2} \frac{\vec{r}_j - \vec{r}}{|\vec{r}_j - \vec{r}|^3} \times \vec{\pi}_j \quad (1.2.30)$$

La suma de estos campos magnéticos inducidos representa la contribución paramagnética  $\vec{\sigma}^p$ , del blindaje magnético del sistema completo:

$$\vec{\sigma}^p(\vec{r}_j) \equiv \frac{1}{c^2} \sum_{k>j}^n \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \times \vec{\pi}_j \quad (1.2.31)$$

$$\vec{\sigma}^p(\vec{C}) \equiv \frac{1}{c^2} \sum_{j=1}^n \frac{\vec{r}_j - \vec{C}}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \times \vec{\pi}_j \quad (1.2.32)$$

Así, encontramos como forma final la interacción (paramagnética) de primer orden:

$$\sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\pi}_j = \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \vec{\xi}^p + \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\sigma}^p(\vec{r}_j) + \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\sigma}^p(\vec{C}) \quad (1.2.33)$$

Insertando esta expansión dentro del Hamiltoniano mostrado en la ecuación (1.2.25):

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \vec{\pi}_j^2 - \sum_{j=1}^n \phi(\vec{r}_j) + \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \vec{\xi}^p + \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\sigma}^p(\vec{r}_j) + \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\sigma}^p(\vec{C}) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n [\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)]^2 - \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j) - \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{C}) \end{aligned} \quad (1.2.34)$$

Atendiendo el sexto término en la expresión anterior, el término cuadrático del vector potencial; una vez que se amplía el vector potencial magnético en sus contribuciones exteriores y locales resulta en:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n [\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j)]^2 &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \left[ \vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j) + \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}_j) + \sum_{k>j}^n \vec{\mathcal{A}}_k^{loc}(\vec{r}_j) \right]^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n [\vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j)]^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}_j) + \quad (1.2.35) \\ & \quad \sum_{j \neq k}^n \sum_{k=1}^n \vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_k^{loc}(\vec{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{C>D}^N \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_D^{loc}(\vec{r}_j) + \\ & \quad \sum_{j \neq k}^n \sum_{k=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_k^{loc}(\vec{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k, l}^n \sum_{k>l}^n \vec{\mathcal{A}}_k^{loc}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_l^{loc}(\vec{r}_j) \end{aligned}$$

Para proceder, se amplían los vectores potenciales dadas las ecuaciones (1.2.34), (1.2.20) y (1.2.24). Para el primer término se tiene:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n [\vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j)]^2 &= \frac{1}{8} \sum_{j=1}^n [\vec{\mathcal{H}}^{ext} \times (\vec{r}_j - \vec{G})] \cdot [\vec{\mathcal{H}}^{ext} \times (\vec{r}_j - \vec{G})] \\
 &= \frac{1}{8} \sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{H}}^{ext} [(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{G})] \cdot \vec{\mathcal{H}}^{ext} - \\
 &\quad \frac{1}{8} \sum_{j=1}^n [\vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot (\vec{r}_j - \vec{G})][(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot \vec{\mathcal{H}}^{ext}]
 \end{aligned} \tag{1.2.36}$$

Introduciendo el tensor de magnetizabilidad diamagnética:

$$\xi^d = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^n [|\vec{r}_j - \vec{G}|^2] \mathbb{E} - (\vec{r}_j - \vec{G}) \otimes (\vec{r}_j - \vec{G}) \tag{1.2.37}$$

Se puede escribir en la siguiente forma:

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n [\vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j)]^2 = \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \xi^d \cdot \vec{\mathcal{H}}^{ext} \tag{1.2.38}$$

Productos externos se denotan por  $\otimes$  donde el propio tensor se imprimen en negrita, por ejemplo  $\xi^d$ . Para la ampliación del segundo término en la ecuación (1.2.35) hallamos:

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}_j) &= \frac{1}{2c^2} \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N [\vec{\mathcal{H}}^{ext} \times (\vec{r}_j - \vec{G})] \cdot \left[ \vec{\mu}_C \times \frac{\vec{r}_j - \vec{C}}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \\
 &= \frac{1}{2c^2} \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \vec{\mu}_C
 \end{aligned} \tag{1.2.39}$$

$$- \frac{1}{2c^2} \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \left[ \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \frac{\vec{r}_j - \vec{C}}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \cdot [(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot \vec{\mu}_C]$$

Introduciendo el tensor de apantallamiento diamagnético en  $\vec{C}$  como:

$$\sigma^d(\vec{C}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_j - \vec{C}) \otimes (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \quad (1.2.40)$$

La ecuación (1.2.39) puede escribirse en la siguiente forma:

$$\sum_{j=1}^n \sum_{c=1}^N \vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_c^{loc}(\vec{r}_j) = \sum_{c=1}^N \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \sigma^d(\vec{C}) \cdot \vec{\mu}_c \quad (1.2.41)$$

De la misma forma, se encuentra el tercer término de la ecuación (1.2.35)

$$\begin{aligned} \sum_{j \neq k}^n \sum_{k=1}^n \vec{\mathcal{A}}^{ext}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_k^{loc}(\vec{r}_j) &= \frac{1}{2c^2} \sum_{j \neq k}^n \sum_{k=1}^n [\vec{\mathcal{H}}^{ext} \times (\vec{r}_j - \vec{G})] \cdot \left[ \vec{\mu}_e \times \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \right] \\ &= \frac{1}{2c^2} \sum_{j \neq k}^n \sum_{k=1}^n \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \right] \vec{\mu}_e - \quad (1.2.42) \\ &\quad \frac{1}{2c^2} \sum_{j \neq k}^n \sum_{k=1}^n \left[ \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \right] [(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot \vec{\mu}_e] \\ &= \sum_{k=1}^n \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \mathbf{g}^d(\vec{r}_k) \cdot \vec{\mu}_e \end{aligned}$$

Aquí se ha introducido el tensor- $g$  diamagnético directo definido como:

$$\mathbf{g}^d(\vec{r}_k) = \frac{1}{2c^2} \sum_{j \neq k}^n \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \otimes (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \right] \quad (1.2.43)$$

Los siguientes tres términos pueden ser considerados de orden superior porque siempre describen productos entre vectores potenciales locales y, además, se incluyen en el Hamiltoniano con un pre factor  $\frac{1}{c^4}$ . Sin embargo, podrían ser importantes para el cálculo de propiedades específicas. Se iniciará la discusión con el cuarto término de la ecuación (1.2.35), que de acuerdo a Ramsey se conoce como acoplamiento diamagnético spin-órbita nuclear-nuclear<sup>4</sup>.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{C>D}^N \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_D^{loc}(\vec{r}_j) &= \frac{1}{2c^4} \sum_{j=1}^n \sum_{C>D}^N \left[ \vec{\mu}_C \times \frac{\vec{r}_j - \vec{C}}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \cdot \left[ \vec{\mu}_D \times \frac{\vec{r}_j - \vec{D}}{|\vec{r}_j - \vec{D}|^3} \right] \\
 &= \frac{1}{2c^4} \sum_{j=1}^n \sum_{C>D}^N \vec{\mu}_C \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{C}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{D})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3 |\vec{r}_j - \vec{D}|^3} \right] \vec{\mu}_D - \\
 &\quad \frac{1}{2c^4} \sum_{j=1}^n \sum_{C>D}^N \left[ \vec{\mu}_C \cdot \frac{\vec{r}_j - \vec{D}}{|\vec{r}_j - \vec{D}|^3} \right] \cdot \left[ \frac{\vec{r}_j - \vec{C}}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \cdot \vec{\mu}_D \right] = \sum_{C>D}^N \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{CD}^{dso} \cdot \vec{\mu}_D
 \end{aligned} \tag{1.2.44}$$

El tensor magnético spin-órbita nuclear-nuclear se define como:

$$\mathbf{I}_{CD}^{dso} = \frac{1}{2c^4} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{C}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{D})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3 |\vec{r}_j - \vec{D}|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_j - \vec{D}) \otimes (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3 |\vec{r}_j - \vec{D}|^3} \right] \tag{1.2.45}$$

Análogo a la discusión anterior, el quinto y sexto términos en la ecuación (1.2.35), pueden ser identificados como acoplamientos diamagnéticos espín-órbita nuclear-electrón y electrón-electrón:

<sup>4</sup> Esta clasificación está basada en ausencia de un campo magnético externo.

$$\begin{aligned}
 \sum_{j \neq k}^n \sum_{k=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_k^{loc}(\vec{r}_j) &= \frac{1}{c^4} \sum_{j \neq k}^n \sum_{k=1}^n \sum_{C=1}^N \left[ \vec{\mu}_C \times \frac{\vec{r}_j - \vec{C}}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \cdot \left[ \vec{\mu}_e \times \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \right] \\
 &= \sum_{k=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{Ck}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e
 \end{aligned} \tag{1.2.46}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^n \sum_{k>l}^n \vec{\mathcal{A}}_k^{loc}(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mathcal{A}}_l^{loc}(\vec{r}_j) &= \frac{1}{2c^4} \sum_{j \neq k}^n \sum_{k>l}^n \left[ \vec{\mu}_e \times \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \right] \cdot \left[ \vec{\mu}_e \times \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_l}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|^3} \right] \\
 &= \sum_{k>l}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{kl}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e
 \end{aligned} \tag{1.2.47}$$

Con:

$$\mathbf{I}_{Ck}^{dso} = \frac{1}{2c^4} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{C}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3 |\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \otimes (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3 |\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \tag{1.2.48}$$

y:

$$\mathbf{I}_{kl}^{dso} = \frac{1}{2c^4} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_l)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3 |\vec{r}_j - \vec{r}_l|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_l) \otimes (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3 |\vec{r}_j - \vec{r}_l|^3} \right] \tag{1.2.49}$$

Con estas expansiones para los productos del vector potencial, el Hamiltoniano puede expresarse:

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \vec{\pi}_j^2 + \sum_{j=1}^n \Phi(\vec{r}_j) + \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \vec{\xi}^p + \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\sigma}^p(\vec{r}_j) + \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\sigma}^p(\vec{C}) \\
 & + \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \vec{\xi}^d \cdot \vec{\mathcal{H}}^{ext} + \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \boldsymbol{\sigma}^d(\vec{C}) \cdot \vec{\mu}_C + \sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{H}}^{ext} \cdot \mathbf{g}^d(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mu}_e \quad (1.2.50) \\
 & + \sum_{C>D}^N \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{CD}^{dso} \cdot \vec{\mu}_D + \sum_{j>k}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{jk}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e + \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{Cj}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e \\
 & - \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j) - \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{C})
 \end{aligned}$$

Las interacciones directas de los momentos magnéticos intrínsecos (espines) de los electrones y el núcleo con el campo magnético son descritos en los últimos dos términos de la expresión anterior. Con el fin de ampliar estos términos, se emplea la ecuación (1.2.20) para expresar el campo magnético primario. La aparición de contribuciones de campo locales es obtenida de las ecuaciones (1.2.23) y (1.2.24):

$$\vec{\mathcal{H}}_j^{loc}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{A}}_j^{loc}(\vec{r}) = \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{r} - \vec{r}_j)[(\vec{r} - \vec{r}_j) \cdot \vec{\mu}_e]}{|\vec{r} - \vec{r}_j|^5} - \frac{\vec{\mu}_e}{|\vec{r} - \vec{r}_j|^3} \right] \quad (1.2.51)$$

$$\vec{\mathcal{H}}_C^{loc}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{A}}_C^{loc}(\vec{r}) = \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{r} - \vec{C})[(\vec{r} - \vec{C}) \cdot \vec{\mu}_C]}{|\vec{r} - \vec{C}|^5} - \frac{\vec{\mu}_C}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \right] \quad (1.2.52)$$

Estas expresiones son obviamente indefinidas para la posición de la partícula que lleva el momento magnético intrínseco (espín), por ejemplo la posición del electrón  $j$  y el núcleo  $C$ . El campo promedio en esta posición está dado por:

$$\vec{\mathcal{H}}_j^{loc}(\vec{r}_j) = \frac{8\pi}{3c^2} \vec{\mu}_e$$

$$\vec{\mathcal{H}}_c^{loc}(\vec{C}) = \frac{8\pi}{3c^2} \vec{\mu}_c \quad (1.2.53)$$

Así, encontramos las expansiones de campo locales:

$$\vec{\mathcal{H}}_j^{loc}(\vec{r}_j) = \begin{cases} \frac{8\pi}{3c^2} \vec{\mu}_e & \vec{r} = \vec{r}_j \\ \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{r} - \vec{r}_j)[(\vec{r} - \vec{r}_j) \cdot \vec{\mu}_e]}{|\vec{r} - \vec{r}_j|^5} - \frac{\vec{\mu}_e}{|\vec{r} - \vec{r}_j|^3} \right] & \vec{r} \neq \vec{r}_j \end{cases} \quad (1.2.54)$$

$$\vec{\mathcal{H}}_j^{loc}(\vec{r}_j) = \begin{cases} \frac{8\pi}{3c^2} \vec{\mu}_c & \vec{r} = \vec{C} \\ \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{r} - \vec{C})[(\vec{r} - \vec{C}) \cdot \vec{\mu}_c]}{|\vec{r} - \vec{C}|^5} - \frac{\vec{\mu}_c}{|\vec{r} - \vec{C}|^3} \right] & \vec{r} \neq \vec{C} \end{cases} \quad (1.2.55)$$

Así, la interacción directa entre los momentos magnéticos de los electrones con el campo primario está dado por:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j) &= \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}^{ext}(\vec{r}_j) + \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}_k^{loc}(\vec{r}_j) \\ &+ \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}_C^{loc}(\vec{r}_j) \end{aligned} \quad (1.2.56)$$

El primer término corresponde a la interacción clásica entre los momentos magnéticos del electrón con el campo externo. El segundo término describe la interacción directa entre un par de momentos magnéticos intrínsecos



(espines) de los electrones. De acuerdo a la ecuación (1.2.54) la interacción está dada por:

$$\sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}_k^{loc}(\vec{r}_j) \frac{1}{c^2} \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \left[ \frac{3(\vec{r}_j - \vec{r}_k)[(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \cdot \vec{\mu}_e]}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^5} - \frac{\vec{\mu}_e}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \right] \quad (1.2.57)$$

Con la introducción del tensor de acoplamiento electrónico espín-espín

$$\mathbf{I}_{jk}^{dir} = \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \otimes (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^5} - \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \mathbb{E} \right] \quad \forall \vec{r}_j \neq \vec{r}_k \quad (1.2.58)$$

Dicha interacción se puede escribir:

$$\sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}_k^{loc}(\vec{r}_j) = \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{jk}^{dir} \cdot \vec{\mu}_e \quad (1.2.59)$$

El término que implica el caso especial  $\vec{r}_j = \vec{r}_k$  existe y representa el contacto de Fermi como interacción definida en la ecuación (1.2.54). Por lo tanto, la interacción directa entre espines de los electrones está dada por:

$$\sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}_k^{loc}(\vec{r}_j) = \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{jk}^{dir} \cdot \vec{\mu}_e + \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{jk}^{Fc} \cdot \vec{\mu}_e \quad (1.2.60)$$

Aquí se ha introducido el tensor electrónico de contacto Fermi

$$\mathbf{I}_{jk}^{Fc} = \frac{8\pi}{3c^2} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \mathbb{E} \quad (1.2.61)$$

El tercer término en la ecuación (1.2.56) corresponde a la interacción directa entre los momentos magnéticos intrínsecos de los electrones y el núcleo. Para expresar las contribuciones del campo local asociado al núcleo, se tiene:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}_C^{loc}(\vec{r}_j) \\
 &= \frac{1}{c^2} \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_e \cdot \left[ \frac{3(\vec{r}_j - \vec{C})(\vec{r}_j - \vec{C}) \cdot \vec{\mu}_C}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^5} + \frac{\vec{\mu}_C}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \quad (1.2.62)
 \end{aligned}$$

Al introducir el tensor de acoplamiento espín nuclear- espín electrónico entre el electrón  $j$  y el núcleo  $C$ :

$$\mathbf{I}_{Cj}^{dir} = \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{r}_j - \vec{C}) \otimes (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^5} - \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \mathbb{E} \right] \quad \forall \vec{r}_j \neq \vec{C} \quad (1.2.63)$$

Lo que lleva a lo siguiente:

$$\sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}_C^{loc}(\vec{r}_j) = \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{Cj}^{dir} \cdot \vec{\mu}_C \quad (1.2.64)$$

En el caso del tensor de acoplamiento interacción magnética el caso especial  $\vec{r}_j = \vec{C}$  existe también, y describe la interacción magnética entre un electrón y un núcleo en la posición del núcleo. De acuerdo a la ecuación (1.2.55) se halla para la ecuación (1.2.62):

$$\sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}_C^{loc}(\vec{r}_j) = \sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{Cj}^{dir} \cdot \vec{\mu}_C + \sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{Cj}^{Fc} \cdot \vec{\mu}_C \quad (1.2.65)$$

Aquí se ha introducido el tensor nuclear de contacto Fermi dado por:

$$\mathbf{I}_{Cj}^{Fc} = \frac{8\pi}{3c^2} \delta(\vec{r}_j - \vec{C}) \mathbb{E} \quad (1.2.66)$$

El último término del Hamiltoniano (ecuación 1.2.50) representa la interacción directa entre el momento nuclear intrínseco y el campo primario. Empleando la ecuación (1.2.20) se amplía este término en:

$$\begin{aligned}
 \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{C}) &= \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}^{ext}(\vec{C}) + \sum_{C=1}^N \sum_{D>C}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}_D^{loc}(\vec{C}) \\
 &+ \sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}_j^{loc}(\vec{C})
 \end{aligned} \quad (1.2.67)$$

Similar a la discusión previa, el primer término corresponde a la interacción clásica entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo, el segundo término describe la interacción directa entre un par momentos magnéticos nucleares. De acuerdo a la ecuación (1.2.55) esta interacción está dada por:

$$\begin{aligned}
 \sum_{C=1}^N \sum_{D>C}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}_D^{loc}(\vec{C}) \\
 = \frac{1}{c^2} \sum_{C=1}^N \sum_{D>C}^N \vec{\mu}_C \cdot \left[ \frac{3(\vec{C} - \vec{D})[(\vec{C} - \vec{D}) \cdot \vec{\mu}_D]}{|\vec{C} - \vec{D}|^5} + \frac{\vec{\mu}_D}{|\vec{C} - \vec{D}|^3} \right]
 \end{aligned} \quad (1.2.68)$$

Introduciendo el tensor de acoplamiento nuclear directo espín-espín, definido como:

$$\mathbf{I}_{CD}^{dir} = \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{C} - \vec{D}) \otimes (\vec{C} - \vec{D})}{|\vec{C} - \vec{D}|^5} - \frac{1}{|\vec{C} - \vec{D}|^3} \mathbb{E} \right] \quad \forall \vec{C} \neq \vec{D} \quad (1.2.69)$$

Se puede reescribir la ecuación (1.2.68):

$$\sum_{C=1}^N \sum_{D>C}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}_D^{loc}(\vec{C}) = \sum_{C=1}^N \sum_{D>C}^N \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{CD}^{dir} \cdot \vec{\mu}_D \quad (1.2.70)$$

Se asume que los términos del núcleo fijo son equivalentes a los tensores de contacto Fermi que no aparecen aquí. El último término en la ecuación (1.2.67) representa la interacción directa entre los momentos magnéticos intrínsecos de los electrones y el núcleo. Una expresión equivalente ha sido derivada del segundo término de la ecuación (1.2.56). De la derivación clásica del Hamiltoniano es imposible decidir si este término será considerado una o dos veces. Se puede emplear como guía la simetría [20], pero la última decisión se debe a un acuerdo con la correspondiente derivación electrodinámica cuántica. En este caso particular, la interacción directa entre los momentos magnéticos intrínsecos de los electrones y el núcleo se contara solo en una ocasión. Así, se tiene la expansión final del Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \vec{\pi}_j^2 - \sum_{j=1}^n \phi(\vec{r}_j) + \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{\xi}^p + \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\sigma}^p(\vec{r}_j) + \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\sigma}^p(\vec{C}) \\
 & + \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{\xi}^d \cdot \vec{\mathcal{H}} + \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{H}} \cdot \boldsymbol{\sigma}^d(\vec{C}) \cdot \vec{\mu}_C + \sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{H}} \cdot \mathbf{g}^d(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mu}_e \\
 & + \sum_{C>D}^N \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{CD}^{dso} \cdot \vec{\mu}_D + \sum_{j>k}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{jk}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e + \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{Cj}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e \quad (1.2.71) \\
 & - \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}} + \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{jk}^{dir} \cdot \vec{\mu}_e + \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \mathbf{I}_{jk}^{Fc} \cdot \vec{\mu}_e \\
 & - \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}} + \sum_{C=1}^N \sum_{D>C}^N \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{CD}^{dir} \cdot \vec{\mu}_D + \sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{Cj}^{Fc} \cdot \vec{\mu}_e \\
 & + \sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_C \cdot \mathbf{I}_{Cj}^{dir} \cdot \vec{\mu}_e
 \end{aligned}$$

### 1.3 Hamiltoniano cuántico, dependiente del campo magnético.

La teoría molecular de la estructura electrónica centra todos sus esfuerzos en la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para ello, el movimiento electrónico y núcleos son separados en la aproximación de Born-Openheimer [18]. En este caso el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , la función de onda  $\Psi$ , y la energía del sistema  $E$ , dependen explícitamente del campo magnético y de los momentos magnéticos intrínsecos de electrones y núcleos también. Por lo tanto, la ecuación electrónica de Schrödinger toma la forma:

$$\hat{H}(\vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu})\Psi(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu}) = E(\vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu})\Psi(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu}) \quad (1.3.1)$$

Aquí  $\vec{r}$  y  $\vec{\mu}$  son los vectores colectivos de todas las coordenadas electrónicas y los momentos magnéticos intrínsecos respectivamente. El vector  $\vec{\mu}$  está dado por:

$$\vec{\mu} = \{\vec{\mu}_e, \vec{\mu}_A, \vec{\mu}_B, \dots\} \quad (1.3.2)$$

$\vec{\mu}_e$  denota el momento magnético intrínseco de un electrón donde  $\vec{\mu}_A, \vec{\mu}_B$ , etc., son los momentos magnéticos intrínsecos de los núcleos A, B y demás. En la mecánica cuántica, el valor esperado de la energía de un sistema con longitud de onda  $\Psi(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu})$  se obtiene como:

$$E(\vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu}) = \langle \Psi(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu}) | \hat{H}(\vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu}) \Psi(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}, \vec{\mu}) \rangle \quad (1.3.3)$$

Con el fin de facilitar la próxima discusión, se omite la dependencia del campo magnético y de los momentos magnéticos intrínsecos de todas las cantidades a partir de ahora. El operador hamiltoniano  $\hat{H}$  puede ser construido a partir del Hamiltoniano clásico de la ecuación (1.91) por la realización del mapeo del momento conjugado:

$$\vec{\pi}_j \rightarrow \frac{1}{i} \vec{\nabla}_j \quad (1.3.4)$$

Aquí  $\vec{\nabla}_j$  denota el operador nabla asociado al  $j$ -ésimo electrón e  $i$  es una unidad imaginaria. Para la realización de este mapeo en la ecuación (1.38) el operador Hamiltoniano electrónico no relativista que incluye el campo magnético es obtenido:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{i} \vec{\nabla}_j + \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) \right]^2 - \sum_{j=1}^n \phi(\vec{r}_j) - \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{r}_j) - \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}}(\vec{C}) \quad (1.3.5)$$

Se ha adoptado para el vector potencial el gauge de Coulomb, es decir, el vector potencial es elegido para tener libre divergencia.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j) = 0 \quad (1.3.6)$$

La elección de este gauge asegura que el Hamiltoniano expandido en la ecuación (1.2.71) corresponde con su homólogo de la mecánica cuántica, por lo tanto, el operador Hamiltoniano se da como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \vec{\nabla}_j^2 - \sum_{j=1}^n \phi(\vec{r}_j) + \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{\xi}^p + \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \hat{\sigma}^p(\vec{r}_j) + \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \hat{\sigma}^p(\vec{C}) \\ & + \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{\xi}^d \cdot \vec{\mathcal{H}} + \sum_{C=1}^N \vec{\mathcal{H}} \cdot \hat{\sigma}^d(\vec{C}) \cdot \vec{\mu}_C + \sum_{j=1}^n \vec{\mathcal{H}} \cdot \hat{\mathbf{g}}^d(\vec{r}_j) \cdot \vec{\mu}_e \\ & + \sum_{C>D}^N \vec{\mu}_C \cdot \hat{\mathbf{I}}_{CD}^{dso} \cdot \vec{\mu}_D + \sum_{j>k}^n \vec{\mu}_e \cdot \hat{\mathbf{I}}_{jk}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e + \sum_{j=1}^n \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \hat{\mathbf{I}}_{Cj}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e \\ & - \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mathcal{H}} + \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \hat{\mathbf{I}}_{jk}^{dir} \cdot \vec{\mu}_e + \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \vec{\mu}_e \cdot \hat{\mathbf{I}}_{jk}^{Fc} \cdot \vec{\mu}_e \\ & - \sum_{C=1}^N \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mathcal{H}} + \sum_{C=1}^N \sum_{D>C}^N \vec{\mu}_C \cdot \hat{\mathbf{I}}_{CD}^{dir} \cdot \vec{\mu}_D + \sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_C \cdot \hat{\mathbf{I}}_{Cj}^{Fc} \cdot \vec{\mu}_e + \sum_{C=1}^N \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_C \cdot \hat{\mathbf{I}}_{Cj}^{dir} \cdot \vec{\mu}_e \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

Como todas las interacciones paramagnéticas dependen del momento conjugado, tendrán que ser modificadas por la sustitución del operador de forma  $\vec{\pi}_j$  en las ecuaciones (1.2.29), (1.2.31) y (1.2.32). De esta manera, los operadores paramagnéticos tienen la siguiente forma:

$$\hat{\xi}^p = -\frac{i}{2} \sum_{j=1}^n (\vec{r}_j - \vec{G}) \times \vec{\nabla}_j \quad (1.3.8)$$

$$\hat{\sigma}^p(\vec{r}_j) = -\frac{i}{c^2} \sum_{k \neq j}^n \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_k}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \times \vec{\nabla}_j \quad (1.3.9)$$

$$\hat{\sigma}^p(\vec{C}) = -\frac{i}{c^2} \sum_{j=1}^n \frac{\vec{r}_j - \vec{C}}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \times \vec{\pi}_j \quad (1.3.10)$$

Los operadores diamagnéticos tienen la misma forma que sus contrapartes clásicas:

$$\hat{\xi}^d = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^n \left[ |\vec{r}_j - \vec{G}|^2 \mathbb{E} - (\vec{r}_j - \vec{G}) \otimes (\vec{r}_j - \vec{G}) \right] \quad (1.3.11)$$

$$\hat{\sigma}^d(\vec{C}) = \frac{1}{2c^2} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{G}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_j - \vec{C}) \otimes (\vec{r}_j - \vec{G})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \right] \quad (1.3.12)$$

$$\hat{g}^d(\vec{r}_k) = \frac{1}{2c^2} \sum_{k \neq j}^n \left[ \frac{(\vec{r}_k - \vec{G}) \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_k - \vec{r}_j) \otimes (\vec{r}_k - \vec{G})}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|^3} \right] \quad (1.3.13)$$

$$\hat{I}_{CD}^{dso} = \frac{1}{2c^4} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{(\vec{r}_j - \vec{C}) \cdot (\vec{r}_j - \vec{D})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3 |\vec{r}_j - \vec{D}|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_j - \vec{D}) \otimes (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3 |\vec{r}_j - \vec{D}|^3} \right] \quad (1.3.14)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_{Cj}^{dso} = \frac{1}{2c^4} \sum_{k \neq j}^n \left[ \frac{(\vec{r}_k - \vec{C}) \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|^3 |\vec{r}_k - \vec{C}|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_k - \vec{r}_j) \otimes (\vec{r}_k - \vec{C})}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|^3 |\vec{r}_k - \vec{C}|^3} \right] \quad (1.3.15)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_{jk}^{dso} = \frac{1}{2c^4} \sum_{l \neq j, k}^n \left[ \frac{(\vec{r}_l - \vec{r}_j) \cdot (\vec{r}_l - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_l - \vec{r}_j|^3 |\vec{r}_l - \vec{r}_k|^3} \mathbb{E} - \frac{(\vec{r}_l - \vec{r}_k) \otimes (\vec{r}_l - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_l - \vec{r}_j|^3 |\vec{r}_l - \vec{r}_k|^3} \right] \quad (1.3.16)$$

Los operadores que surgen de la interacción directa entre los momentos magnéticos intrínsecos de los electrones y el núcleo con un campo magnético externo tienen también la misma forma que sus contrapartes clásicas:

$$\hat{\mathbf{I}}_{jk}^{Fc} = \frac{8\pi}{3c^2} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \mathbb{E} \quad (1.3.17)$$

$$\mathbf{I}_{Cj}^{Fc} = \frac{8\pi}{3c^2} \delta(\vec{r}_j - \vec{C}) \mathbb{E} \quad (1.3.18)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_{jk}^{dir} = \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \otimes (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^5} - \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|^3} \mathbb{E} \right] \quad \forall \vec{r}_j \neq \vec{r}_k \quad (1.3.19)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_{Cj}^{dir} = \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{r}_j - \vec{C}) \otimes (\vec{r}_j - \vec{C})}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^5} - \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{C}|^3} \mathbb{E} \right] \quad \forall \vec{r}_j \neq \vec{C} \quad (1.3.20)$$

$$\hat{\mathbf{I}}_{CD}^{dir} = \frac{1}{c^2} \left[ \frac{3(\vec{C} - \vec{D}) \otimes (\vec{C} - \vec{D})}{|\vec{C} - \vec{D}|^5} - \frac{1}{|\vec{C} - \vec{D}|^3} \mathbb{E} \right] \quad \forall \vec{C} \neq \vec{D} \quad (1.3.21)$$

Como tratamos el campo magnético y los momentos magnéticos intrínsecos como perturbaciones de la energía, ésta puede ser descrita por el siguiente desarrollo de Taylor:



$$\begin{aligned}
 E = E_0 + \sum_{\lambda=x}^z \mathcal{H}_\lambda \frac{\partial E}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} + \sum_{\eta=x}^z \sum_{C=1}^N \mu_{C\eta} \frac{\partial E}{\partial \mu_{C\eta}} \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} + \\
 \sum_{\eta,\lambda=x}^z \mathcal{H}_\lambda \mathcal{H}_\eta \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{H}_\lambda \partial \mathcal{H}_\eta} \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} + \sum_{\eta,\lambda=x}^z \sum_{C=1}^N \mathcal{H}_\lambda \mu_{C\eta} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{H}_\lambda \partial \mu_{C\eta}} \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} + \quad (1.3.22) \\
 \sum_{\eta,\lambda=x}^z \sum_{C>D}^N \mu_{D\lambda} \mu_{C\eta} \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{D\lambda} \partial \mu_{C\eta}} \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} + \dots
 \end{aligned}$$

Las derivadas de la energía en los términos representa propiedades moleculares como apantallamientos químicos y tensores de magnetizabilidad que puedes se experimentalmente medidos. Éstos describen la respuesta de la molécula a la correspondiente perturbación. En particular, la segunda derivada de la energía con respecto a componentes de un campo magnético externo (tercer término de la expresión anterior), representa un elemento del tensor de magnetizabilidad. Por el teorema de Hellman-Feynman [21] se halla la correspondiente primera derivada:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathcal{H}_\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \right| \Psi \right\rangle \quad (1.3.23)$$

Así la derivada de segundo orden, está dada por:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{H}_\eta \partial \mathcal{H}_\lambda} \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{H}_\eta \partial \mathcal{H}_\lambda} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathcal{H}_\eta} \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathcal{H}_\eta} \right\rangle \quad (1.3.24)$$

La derivada del operador Hamiltoniano (ecuación 1.3.9) será:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \Big|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} = \hat{\xi}_\lambda^p \quad (1.3.25)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}_\lambda \partial \mathcal{H}_\eta} \right|_{\substack{\vec{H}=0 \\ \vec{\mu}=0}} = \hat{\xi}_{\lambda\eta}^d \quad (1.3.26)$$

Aquí  $\hat{\xi}_\lambda^p$  y  $\hat{\xi}_{\lambda\eta}^d$  denotan los componentes del vector operador (ecuación 1.3.8) y del tensor operador (ecuación 1.3.11) respectivamente. Por esta razón, se nombran como operadores de magnetizabilidad paramagnético y diamagnético. La derivada mixta de la energía con respecto a un componente de campo magnético externo y un componente de dipolo magnético nuclear define un elemento del tensor de acoplamiento magnético nuclear.

$$\left. \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}_\lambda \partial \mu_{P_\eta}} \right|_{\substack{\vec{H}=0 \\ \vec{\mu}=0}} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}_\lambda \partial \mu_{P_\eta}} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mu_{P_\eta}} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mu_{P_\eta}} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathcal{H}_\lambda} \right\rangle \quad (1.3.27)$$

Las derivadas del operador de primer y segundo orden son:

$$\left. \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mu_{P_\eta}} \right|_{\substack{\vec{H}=0 \\ \vec{\mu}=0}} = \hat{\sigma}_\eta^p(\vec{P}) \quad (1.3.28)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}_\lambda \partial \mu_{P_\eta}} \right|_{\substack{\vec{H}=0 \\ \vec{\mu}=0}} = \hat{\sigma}_{\lambda\eta}^d(\vec{P}) \quad (1.3.29)$$

Definen elementos del vector y tensor del operador dado por las ecuaciones (1.3.10) y (1.3.12), respectivamente. De esta manera, se nombran como operadores de apantallamiento paramagnético y diamagnético. El tensor de apantallamiento magnético nuclear es central en el cálculo de desplazamientos químicos que se obtienen por la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NMR).

Las constantes de acoplamiento nuclear espín-espín son responsables de las divisiones multiplete en los espectros por NMR. Éstas se definen por la

segunda derivada de la energía con respecto a los componentes del dipolo magnético nuclear de los diferentes núcleos:

$$\left. \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mu_{Q\lambda} \partial \mu_{P\eta}} \right|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} \left\langle \Psi \left| \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mu_{Q\lambda} \partial \mu_{P\eta}} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mu_{Q\lambda}} \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mu_{P\eta}} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mu_{P\eta}} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mu_{Q\lambda}} \right\rangle \quad (1.3.30)$$

Las derivadas de los operadores están dadas por:

$$\left. \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mu_{P\eta}} \right|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} = \hat{\sigma}_\eta^p(\vec{P}) + \sum_{j=1}^n \hat{\mathbf{I}}_{P\eta j}^{dso} \cdot \vec{\mu}_e + \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \hat{\mathbf{I}}_{P\eta j}^{Fc} + \sum_{j=1}^n \vec{\mu}_e \cdot \hat{\mathbf{I}}_{P\eta j}^{dir} \quad (1.3.31)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mu_{Q\lambda} \partial \mu_{P\eta}} \right|_{\vec{\mathcal{H}}=0, \vec{\mu}=0} = \hat{\mathbf{I}}_{Q\lambda P\eta}^{dso} + \hat{\mathbf{I}}_{Q\lambda P\eta}^{dir} \quad (1.3.32)$$

Los términos individuales (de izquierda a derecha) en la ecuación (1.3.31) representan el apantallamiento paramagnético (ecuación 1.3.10), el acoplamiento diamagnético núcleo-electrón espín-orbita (ecuación 1.3.15), el término Fermi-contacto (ecuación 1.3.18) y el acoplamiento diamagnético núcleo-núcleo espín-espín (ecuación 1.3.20). Los dos términos en (1.3.32) son el acoplamiento diamagnético núcleo-núcleo espín-espín (ecuación 1.3.14) y el acoplamiento directo núcleo-núcleo espín-espín (ecuación 1.3.21).

## Teoría de Funcionales de la Densidad

### 1.4 Densidad de probabilidad electrónica.

En la teoría cuántica del átomo del hidrógeno, la partícula con carga negativa que gira en torno al núcleo es representada por una onda. La función matemática que describe esta onda, se denomina función de onda  $\psi$ , ésta contiene las coordenadas de la partícula [10], misma que se obtiene mediante la ecuación de Schrödinger, la función de onda para un sistema mono electrónico unidimensional se representa mediante la ecuación 1.4.1:

$$\psi = \psi(x, t) \quad (1.4.1)$$

Tomando como referencia el postulado de Max Born, en donde menciona, que la función de onda permite conocer la probabilidad de encontrar a la partícula en una determinada región infinitesimal sobre el eje  $x$ , también conocida como densidad de probabilidad  $\rho(x)$ .

$$\rho(x) = \psi^2(x) \quad (1.4.2)$$

La función de onda contiene toda la información del sistema y si se conoce el estado presente del sistema, se puede saber su estado futuro. Es importante saber que por sí sola la función de onda no representa ninguna información. Es necesario hacer adecuaciones matemáticas para encontrar otras propiedades moleculares [17].

Mediante la integración de la densidad electrónica se obtiene el número de electrones en el sistema

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (1.4.3)$$

Para obtener la probabilidad de encontrar la partícula en alguna región del espacio comprendida entre  $a$  y  $b$ , se suman las probabilidades  $|\Psi|^2 dx$ , como se muestra a continuación.

$$\int_a^b |\Psi|^2 dx = P(\vec{r}) \quad (a \leq x \leq b) \quad (1.4.4)$$

Mientras que la función de onda depende de  $3n$  coordenadas espaciales del electrón, la densidad electrónica contiene solo 3 argumentos, lo que simplifica la solución matemática para la determinación de las propiedades magnéticas. Hohenberg y Kohm demostraron que la densidad juega un papel importante para definir las propiedades del sistema en estado fundamental de un sistema electrónico [22].

#### 1.4.1. Método Hartree-Fock

La metodología Hartree-Fock consiste en determinar una función de onda aproximada empleando el campo auto-consistente y el principio de exclusión de Pauli, en donde se menciona que los electrones no interactúan y el movimiento de un electrón en el sistema es independiente del movimiento de los otros electrones [23], tomando en cuenta lo antes expuesto, se promedian las interacciones de todos los electrones en un solo electrón con el fin de obtener la función de onda para ese electrón, posteriormente se repite el mismo procedimiento para cada uno de los electrones del resto del sistema, finalmente se obtiene la función de onda para cada electrón, a consecuencia de ello, se dice que el electrón se mueve en un potencial medio, lo que también se conoce como “nube electrónica” o campo autoconsistente, creado por el resto de los electrones, este método aproxima la función de onda como un producto de orbitales espaciales monoeléctricos, mediante cálculos iterativos que proporcionan los mejores orbitales, (Roothaan propone llamarlas funciones de base) [10]. Así mismo este método se

fundamenta en la aproximación realizada por Born-Oppenheimer, la cual establece que los núcleos son más pesados que los electrones y a consecuencia de ello más lentos, por lo que se considera a los núcleos estáticos y a los electrones en total movimiento, esta aproximación se describe de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{elec}}\psi_{\text{elec}}=E_{\text{elec}}\psi_{\text{elec}} \quad (1.4.5)$$

Donde  $\psi_{\text{elec}}$  es la función de onda que se asocia a la energía electrónica  $E_{\text{elec}}$ . Para la obtención de la función de onda empleando el método Hartree-Fock, se maneja una función de onda antisimétrica representada por un determinante de Slater, éste cumple con el principio de exclusión de Pauli. En la ecuación de Schrödinger, el Hamiltoniano exacto se sustituye por el operador Fock, el cual está dado por

$$\mathbf{F}\psi=E\psi \quad (1.4.6)$$

donde  $\mathbf{F}\psi$  representa el operador de Hartree-Fock, éste incluye las coordenadas de un solo electrón y  $E\psi$  representa la energía, dicha energía es de gran interés para la obtención de diversas propiedades magnéticas, misma que se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger. Lo que se busca con el método Hartree-Fock es minimizar la energía para obtener la función de onda en estado fundamental usando algebra matricial, este procedimiento requiere de un esfuerzo matemático exhaustivo, no obstante el avance tecnológico ha permitido el empleo de equipos de cómputo para dar solución a cálculos tan arduos.

Otro procedimiento para minimizar la energía mediante el método Hartree-Fock, es desarrollando cada orbital como una combinación

lineal de orbitales atómicos (CLOA), resolviendo iterativamente las ecuaciones de Hartree-Fock [24].

#### 1.4.2. Método Cúmulos acoplados

Otro método para el tratamiento molecular es el introducido por Coster y Kümmel en 1958, denominado método de cúmulos acoplados (CC), dicho tratamiento se enfoca a sistemas excitados, éste consiste en una función de onda de  $N$  electrones que está dada por:

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (1.4.7)$$

Donde  $\psi$  es la función de onda electrónica molecular exacta no relativista del estado fundamental,  $\Phi_0$  es la función de onda de Hartree-Fock del estado fundamental normalizada, el operador  $e^{\hat{T}}$  se define mediante el desarrollo en series de Taylor y el operador  $\hat{T}$  como se observa a continuación.

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_i \dots + \hat{T}_N \quad (1.4.8)$$

Donde  $\hat{T}$  es el operador de excitación de la partícula, consistente de operadores de excitación simples, dobles, etc., es decir se generan niveles con excitaciones simples (CCS por sus siglas en inglés), excitaciones simples y dobles (CCSD), así como también excitaciones simples dobles y triples (CCSDT).  $N$  es el número de electrones de la molécula. Los diferentes métodos de cúmulos acoplados son obtenidos por truncamientos de la expansión de  $\hat{T}$  [25]. El operador de excitación de una partícula  $\hat{T}$  está compuesto de un determinante de Slater monoexcitado, el cual es convertido por el operador en una combinación lineal [26].

Uno de los objetivos del cálculo CC, es obtener los coeficientes  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$ ,  $t_{ijk}^{abc}$ , ... [10] donde  $i$ ,  $j$  y  $k$  denotan espines orbitales canónicos

ocupados y  $a$ ,  $b$  y  $c$ , representan espines orbitales virtuales. Una vez obtenido los coeficientes, también conocidos como amplitudes o función de onda  $\psi$ , se hacen dos aproximaciones. La primera, consiste en emplear una base finita para espín orbital en la función de onda SCF. La segunda, hace una aproximación del operador  $\hat{T}$  incluyendo únicamente algunos operadores. Wilson señaló que la contribución más importante para  $\hat{T}$  la aporta  $\hat{T}_2$ . La aproximación  $\hat{T} \approx \hat{T}_2$  está dada por.

$$\psi_{\text{CCD}} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \quad (1.4.9)$$

La inclusión solamente de  $\hat{T}_2$  da una aproximación CC, llamada método de cúmulos acoplados dobles (CCD). De la sustitución de  $\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0$  en la ecuación de Schrödinger  $\hat{H}\psi = E\psi$  [10], se obtiene:

$$\hat{H}_{e^{\hat{T}}} \Phi_0 = E_{e^{\hat{T}}} \Phi_0 \quad (1.4.10)$$

El método de simples, doble y triples CC (CCSDT) da resultados muy precisos de energías de correlación, una desventaja es el exceso de tiempo para efectuar el cálculo, además de ser viables solo para moléculas pequeñas con funciones de base mínimas.

CC es un método consistente con el tamaño, sin embargo el coste computacional es alto.

## 1.5 Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)

La probabilidad de encontrar un electrón en determinada región del átomo se conoce como densidad electrónica, una manera de obtener la densidad electrónica es a partir de la función de onda. Se considera que obteniendo la solución matemática de la función de onda, se conocerá el valor de la energía de la molécula.



Los trabajos realizados por Hohenberg-Kohn y los de Kohn-Sham dieron origen una nueva metodología para el cálculo de propiedades moleculares denominada Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), la cual se enfoca en el cálculo de la densidad electrónica “ $\rho$ ”, a diferencia de otras metodologías que calculan la función de onda, con la finalidad de conocer la energía de la molécula. Bajo esta metodología se simplifica el cálculo de la energía del sistema [27], sin embargo se desconoce el valor de la densidad electrónica, por lo que es necesario recurrir a algunas aproximaciones, las cuales se comentan brevemente a continuación.

### 1.5.1. El teorema Hohenberg-Kohn.

Para conocer la energía de un sistema se requiere calcular la función de onda, ésta depende de  $3n$  coordenadas, donde  $n$  es el número de electrones que contiene la molécula, es decir que al aumentar el número de electrones, aumentará también el número de ecuaciones a resolver y como consecuencia la solución matemática se vuelve más compleja.

Partiendo de numerosos estudios, Hohenberg y Kohn proponen dos teorías para el cálculo de la energía electrónica de un sistema.

El primer teorema nos dice que, todos los aspectos de la estructura electrónica de un sistema en un estado fundamental no degenerado están completamente determinados por la densidad electrónica de estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  [28],  $\vec{r}$  denotan las coordenadas  $(x, y, z)$ , es esto nos lleva a trabajar con una función de tres variables, independientemente del número de átomos que constituyen la molécula.

Partiendo de la densidad electrónica, se dice que la energía electrónica del estado fundamental  $E$ , es un funcional de la función  $\rho(\vec{r})$  [10], representada por la siguiente ecuación:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (1.5.1)$$

Donde  $T[\rho(\vec{r})]$  representa el funcional de energía cinética,  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  simboliza el funcional interacción Coulombica clásica electrón-electrón, ambos términos forman lo que se conoce como funcional de densidad universal  $F[\rho(\vec{r})]$  y por último  $v(\vec{r})$  hace referencia al potencial externo, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (1.5.2)$$

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn proporciona el principio variacional en términos de  $\rho(\vec{r})$ , esto nos indica que la densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental [26].

Como resultado de la aseveración realizada por Hohenberg y Kohn, donde afirman que la densidad electrónica define las propiedades del sistema, surge la base para la metodología denominada Teoría de los funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés).

### 1.5.2. El método de Kohn-Sham.

La propuesta de Kohn-Sham en combinación con los teoremas de Hohenberg-Kohn, dan origen a la metodología de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), para el desarrollo de cálculos en la obtención de propiedades moleculares, la

clave en el éxito de esta metodología es la adecuada aproximación de la energía de intercambio y correlación como se detalla brevemente a continuación.

En el método de Kohn-Sham se utiliza un sistema de referencia de  $N$  electrones que no interactúan entre ellos moviéndose bajo un potencial externo  $V_{ee}(\vec{r})$  [26], el sistema electrónico real es reemplazado por dicho sistema de referencia que tiene la misma densidad electrónica el estado fundamental, que el real.

Para este sistema ficticio se toma el principio variacional y los teoremas de Hohenberg-Kohn, como se observa a continuación:

$$E[\rho'(\vec{r})] = T_s[\rho'(\vec{r})] + \int v(\vec{r})[\rho'(\vec{r})] \geq E_0 \quad (1.5.3)$$

Donde  $T_s[\rho'(\vec{r})]$  indica el funcional de la energía cinética del sistema electrónico no interactuante (energía cinética de Kohn-Sam) para la densidad de prueba  $\rho'(\vec{r})$ .  $E_0$  representa la verdadera energía en estado fundamental del sistema ficticio no interactuante [22], considerando que se debe satisfacer el principio de Pauli, la función de onda se expresa mediante un determinante de Slater, cuyos elementos simbolizan cada uno de los espín-orbitales. Tomando en cuenta que la energía cinética es la representación de la sumatoria de las energías cinéticas individuales, se tiene que:

$$T_s = \sum_{j=1}^n \langle \psi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_j \rangle \quad (1.5.4)$$

Los orbitales utilizados para construir la densidad electrónica [29] se representan matemáticamente en la siguiente ecuación:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (1.5.5)$$

Donde  $\psi_j$  simboliza la función de onda del sistema, obtenida mediante determinante de Slater de espines orbitales, como se ha mencionado previamente.

Reescribiendo la energía obtenemos la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 E[\rho(\vec{r})] = & T_s + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
 & + E_{xc}[\rho(\vec{r})]
 \end{aligned} \tag{1.5.6}$$

El primer término representa la energía cinética de los electrones no interactuantes [22], el segundo término indica las interacciones Coulombicas clásicas de los electrones, el tercer término simboliza la interacción entre los electrones y el potencial externo energía y el quinto término expresa la contribución de la energía debido a efectos de intercambio-correlación [29], representados a continuación

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \tag{1.5.7}$$

(Siendo ésta una parte muy pequeña de la energía total), este funcional incluye la diferencia entre la energía cinética real y la del sistema ficticio, así como todas las contribuciones de interacción electrón-electrón, definido de la siguiente manera

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \tag{1.5.8}$$

Donde  $T[\rho]$  indica la energía cinética real,  $T_s[\rho]$  la energía cinética ficticia,  $V_{ee}[\rho]$  la interacción electrón-electrón real,  $J[\rho]$  la interacción coulombica de sistema ficticio.

$E_{xc}$  es un valor desconocido, razón por la que se recurre a aproximaciones. Una aproximación es el principio variacional efectuado al funcional  $E_{xc}$ , consiste en inferir que la energía de

intercambio y correlación depende solo de la densidad de ese punto ( $\vec{r}$ ), conocido también como Aproximación de Densidad Local (LDA por sus siglas en inglés). Obteniéndose una ecuación con los orbitales empleados para conseguir una mejor aproximación de la densidad electrónica, mediante cálculos iterativos hasta alcanzar un valor constante de la densidad y la energía de intercambio-correlación [29].

Siendo que el método Kohn-Sham implica un sistema de soluciones de ecuaciones diferenciales muy arduas, dichos científicos proponen ecuaciones con algebra lineal mediante expansiones de orbitales de Kohn-Sham del sistema no interactuante con funciones Gaussianas centradas en el átomo, denominadas Orbitales Tipo Gaussianos de Combinación Lineal (LCGTO, por sus siglas en inglés) [22]. Bajo esta propuesta la densidad electrónica en un sistema de cerrado está dada por

$$P(\vec{r}) = P_{a,b} a(\vec{r})b(\vec{r}). \quad (1.5.9)$$

Donde  $P_{a,b}$  simboliza un elemento de la matriz de densidad,  $a(\vec{r})$  y  $b(\vec{r})$  los orbitales atómicos.

En términos de Orbitales tipo Gaussiano de combinación lineal, el funcional de energía matemáticamente se expresa

$$E = \sum_{j=1}^{OCC} P_{ab} H_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{c,d} P_{ab} P_{cd} \langle ab || cd \rangle + E_{XC} [\rho(\vec{r})] \quad (1.5.10)$$

En el que  $H_{ab}$  se indica como un elemento de la matriz de core, que contiene la energía cinética de los electrones y nuclear.

## 1.6 Teoría de los Funcionales de la Densidad Auxiliar (ADFT).

La tarea más demandante en tiempo y recurso computacional dentro de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), es la solución de la integración numérica del potencial de intercambio-correlación, para mejorar el cálculo, Sambe y Felton propusieron el empleo de funcionales auxiliares [30]. Por lo que fue implementado el empleo de Funcionales de Densidad Auxiliar en el ajuste variacional del potencial de Coulomb para el cálculo del potencial de intercambio-correlación [31], de ello resulta la siguiente expresión de la energía

$$\begin{aligned}
 E_{ADFT} = & \sum_{a,b} P_{ab} H_{ab} + \sum_{a,b} \sum_k P_{ab} \langle ab || \bar{k} \rangle x_k \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{k,l} x_k x_l \langle \bar{k} || \bar{l} \rangle + E_{XC} [\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (1.6.1)
 \end{aligned}$$

Esta expresión de la energía es nombrada de aquí en adelante Teoría de la Densidad Auxiliar (ADFT por sus siglas en inglés). Debido a que la densidad aproximada es una combinación lineal de funciones auxiliares para el cálculo de la densidad en cada punto de la rejilla escalado linealmente. A diferencia de la densidad orbital, los productos de funciones tienen que ser evaluados [22], esto indudablemente nos lleva a una simplificación considerable en cada punto de la rejilla. En particular, la teoría de los funcionales de la densidad auxiliar se caracteriza por el uso de funciones auxiliares Hermitianas Gaussianas primitivas agrupadas en conjuntos de exponentes en común.

La derivada de la energía de intercambio-correlación, nuevamente nos restringe a funcionales locales, que implican el ajuste de la densidad, como se observa a continuación

$$\frac{\partial E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]}{\partial c_{\mu i}} = \int \frac{\delta E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} \frac{\partial \tilde{\rho}(\vec{r})}{\partial c_{\mu i}} d\vec{r}. \quad (1.6.2)$$

Por lo que, la derivada resultante del funcional define el potencial de intercambio-correlación con el ajuste de la densidad. [32]

$$v_{xc}[\tilde{\rho}; \vec{r}] = \frac{\delta E_{xc}[\tilde{\rho}; \vec{r}]}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} \quad (1.6.3)$$

Al introducir coeficientes en el ajuste de intercambio-correlación, el cálculo se resuelve por integración numérica, lo que nos lleva a encontrar los elementos de la matriz de Kohn-Sam en el marco de la teoría de los funcionales de la densidad auxiliar.

$$K_{ab} = H_{ab} + \sum_k \langle ab || \bar{k} \rangle (x_k + z_k) \quad (1.6.4)$$

### 1.6.1. Ajuste variacional del potencial de Coulomb

El cálculo de integrales de repulsión electrónica de cuatro centros empleando la metodología de la Teoría de los Funcionales de la Densidad con Orbitales Tipo Gaussiano de Combinación Lineal (LCGTO-DFT, por sus siglas en inglés), representan un considerable gasto computacional, sin pérdidas significativas de exactitud, que se puede minimizar introduciendo un ajuste el variacional del potencial de Coulomb [33].

Con esta aproximación el formal escalamiento de los cálculos de integrales de repulsión electrónica se reducen de  $N^4_{bas}$  a  $N^2_{bas} \times M_{aux}$ , donde  $M_{aux}$  simboliza el número de funciones auxiliares. Generalmente  $M_{aux}$  son de tres a cinco veces  $N_{bas}$ . Los funcionales auxiliares se construyen a partir de la densidad aproximada  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ .

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_k x_k \bar{k}(\vec{r}) \quad (1.6.5)$$

Donde  $\bar{k}(\vec{r})$  es una función auxiliar primitiva Gaussiana Hermitiana [34] y  $x_k$  representa los coeficientes de ajuste, estos son obtenidos de la minimización del criterio de error:

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2} \iint \frac{[\rho(\vec{r}) - \bar{\rho}(\vec{r})][\rho(\vec{r}') - \bar{\rho}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.6.6)$$

Al minimizar el error con respecto a los coeficientes de ajuste se obtiene la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial x_k} = - \sum_{a,b} P_{ab} \langle ab | \bar{k} \rangle + \sum_l x_l \langle l | \bar{k} \rangle = 0 \quad (1.6.7)$$

Las densidades electrónica y auxiliar se reemplazan por sus expansiones y ambas forman la matriz de Coulomb,

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \langle \bar{\mathbf{1}} | \bar{\mathbf{1}} \rangle & \langle \bar{\mathbf{1}} | \bar{\mathbf{2}} \rangle \dots & \langle \bar{\mathbf{1}} | \bar{\mathbf{m}} \rangle \\ \langle \bar{\mathbf{2}} | \bar{\mathbf{1}} \rangle & \langle \bar{\mathbf{2}} | \bar{\mathbf{2}} \rangle \dots & \langle \bar{\mathbf{2}} | \bar{\mathbf{m}} \rangle \\ \dots & \dots & \dots \\ \langle \bar{\mathbf{m}} | \bar{\mathbf{1}} \rangle & \langle \bar{\mathbf{m}} | \bar{\mathbf{2}} \rangle \dots & \langle \bar{\mathbf{m}} | \bar{\mathbf{m}} \rangle \end{pmatrix} \quad (1.6.8)$$

Así como también el vector de coulomb.

Con esto obtenemos un sistema de ecuaciones no homogénea para determinar los coeficientes de ajuste:

$$\mathbf{G}_x = \mathbf{J} \quad (1.6.9)$$

La solución se obtiene de la matriz inversa de Coulomb  $\mathbf{G}$  [35].

$$\mathbf{x} = \mathbf{G}^{-1} \mathbf{J} \quad (1.6.10)$$



## 1.7 Metodología ADFT-GIAO

### 1.7.1. Esquema de orbitales atómicos con gauge incluido (GIAO)

En los cálculos de propiedades magnéticas moleculares, se observa un problema que afecta significativamente los observables debido al problema del gauge. Este problema se observa al involucrar el vector potencial externo:

$$\vec{A}^{ext}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{H}^{ext} \times (\vec{r} - \vec{G}) \quad (1.7.1)$$

en la ecuación anterior se introduce el origen del gauge  $\vec{G}$  en el Hamiltoniano. Las leyes de la física básica requieren que los observables sean invariantes con respecto a la selección del origen del gauge  $\vec{G}$ . Esto demuestra que la solución exacta de la ecuación de Schrödinger lleva a resultados con gauge invariantes [36]. Tras numerosas investigaciones se observa que el problema puede ser resuelto mediante el incremento del conjunto de bases completas, esto arrojará resultados con gauge invariante [37]. Es decir, mediante una selección de la posición nuclear con lo que se obtiene un sistema de coordenadas locales con valores esperados de los operadores, lo que nos lleva a un gauge invariante [22].

$$[(\vec{r} - \vec{A}) \times \vec{\nabla}]_x p_z(\vec{r}) = p_y(\vec{r}) \quad (1.7.2)$$

El orbital  $p_z(\vec{r})$  está alineado al eje z y gira sobre el eje x. Por lo que, con esta ecuación se llega a un resultado independiente del origen del gauge  $\vec{G}$ .

Es importante mencionar que las moléculas carecen de un origen del gauge natural. Por lo tanto, para resolver este problema se introducen lo que se conoce como origen del gauge local, es decir se emplean varios orígenes del gauge para el campo magnético externo [36], en primer instancia se divide la función de onda en fragmentos locales, mismos que pueden ser tanto orbitales atómicos (funciones de bases), como orbitales moleculares. Por lo que el origen del gauge se introduce para cada fragmento, ya que las funciones de base se asignan a cada núcleo de la molécula, éste designa el origen del gauge local. La transformación para funciones de base atómicas centradas en el origen del gauge se obtiene multiplicando por el factor de London. Para una función  $a(\vec{r})$ , centrado en  $\vec{A}$ , donde:

$$\phi_a(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}) = a(\vec{r}) e^{-\frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}} \cdot (\vec{A} - \vec{G}) \times \vec{r}} \quad (1.7.3)$$

el término exponencial representa el factor de London,  $\phi_a(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}})$  simboliza los orbitales atómicos con gauge incluido,  $a(\vec{r})$  describe el conjunto de base orbital y  $\vec{A}$  el orbital atómico.

Los cálculos del gauge invariante con el marco ADFT se alcanza empleando el esquema de orbitales atómicos con gauge incluido, los orbitales moleculares son obtenidos mediante combinación lineal de orbitales, por lo que la energía ADFT se obtiene por

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_{a,b} P_{ab} H_{ab} + \sum_{a,b} \sum_k P_{ab} \langle \phi_a^* \phi_b | |\vec{k}\rangle x_k \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{k,l} x_k x_l \langle \vec{k} | |\vec{l}\rangle + E_{xc}[\bar{\rho}] \quad (1.7.4)
 \end{aligned}$$

$H_{ab}$  describe un elemento de la matriz de core Hamiltoniano perturbado que es definido en términos de GIAO:

$$H_{ab} = \langle \phi_a^* | \hat{H} | \phi_b \rangle \quad (1.7.5)$$

El operador  $\hat{H}$  concentra todos los operadores monoelectronicos relevantes para la transformación gauge, el operador mencionado reúne los términos de los operadores de la energía cinética y energía de atracción electrón-núcleo.

Los elementos de la matriz de core  $H_{ab}$  son invariantes con respecto a la transformación gauge cuando se emplean GIAO. Las integrales de la energía cinética que implican la segunda derivada de los GIAO  $\phi_b(\vec{r}, \vec{H})$ , están dados por los términos de los orbitales atómicos de campo independiente.

## Justificación

El movimiento de rotación de las moléculas da origen a interacciones magnéticas que juegan un papel muy importante en el espectro rotacional de las moléculas. El tensor rotacional  $g$ , también conocido como efecto rotacional Zeeman, describe la dependencia de la energía de los estados rotacionales de la molécula con un campo magnético aplicado; esta interacción se da entre el momento magnético inducido por la rotación de la molécula y el campo magnético aplicado.

La predicción teórica de este parámetro espectroscópico ayuda a interpretar los espectros obtenidos experimentalmente. El cálculo de ésta propiedad rotacional se realiza por medio de la segunda derivada de la energía con respecto a un componente magnético externo y uno del momento angular rotacional para cada molécula en estudio.

A pesar de la reciente arquitectura computacional y el desarrollo de algoritmos eficientes para el cálculo de las integrales moleculares que implican todos los cálculos, el tamaño de las moléculas y/o de las funciones de base, sigue siendo restringido para obtener resultados en un tiempo razonablemente corto.

Es por eso que en este trabajo se pretende realizar el cálculo eficiente de ésta propiedad magnética, en tiempos muy cortos usando recursos computacionales moderados, para ello se emplea la metodología implementada en el código deMon2k, basado en una variante de DFT conocida como la teoría de los funcionales de la densidad auxiliar (ADFT), además de resolver los problemas del origen del gauge empleando el esquema de los orbitales atómicos con gauge incluido (GIAO).

## Hipótesis

La implementación de la metodología ADFT-GIAO en el código deMon2K, permitirá el cálculo eficiente del tensor rotacional  $g$  en un tiempo corto y con recursos computacionales moderados.

El análisis de parámetros estadísticos permitirá validar la eficiencia de los valores del tensor rotacional  $g$ , obtenidos con la implementación de la metodología ADFT-GIAO en el código deMon2k con respecto a los valores obtenidos experimentalmente por espectroscopia rotacional.

## Objetivos

### General

Validar la calidad de los resultados teóricos del valor del tensor rotacional  $g$  obtenidos con la metodología ADFT-GIAO, con respecto a datos experimentales.

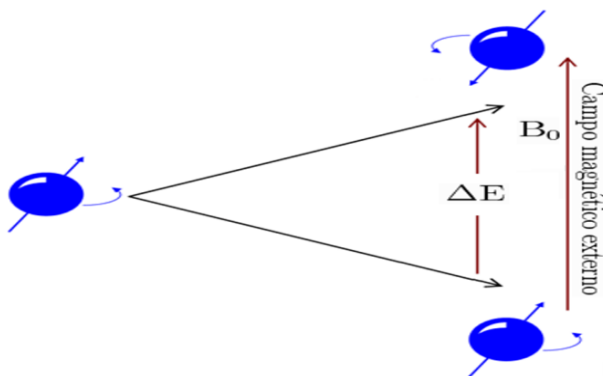
### Específicos

- Generar la matriz  $Z$  para las moléculas de estudio que servirán como datos de entrada para el código deMon2k.
- Optimizar la geometría de las moléculas de estudio para proceder al cálculo de la propiedad magnética.
- Realizar los cálculos del tensor rotacional  $g$  con la metodología ADFT-GIAO y la metodología DF-DFT-GIAO en el código deMon2K
- Analizar a través de métodos estadísticos la eficiencia de los cálculos del tensor rotacional  $g$  con la metodología ADFT-GIAO en el código deMon2k.

## Materiales y Métodos

### Detalles computacionales

Una molécula que gira alrededor de su centro de masa ( $R_{CM}$ ), da origen a un momento magnético proporcional a su momento angular rotacional. El momento magnético inducido debido al movimiento rotacional puede interactuar con un campo magnético externo. Como resultado, la degeneración producida en los estados rotacionales es removida; ésta interacción, conocida como el efecto rotacional Zeeman, describe la dependencia de los gradientes de energía de los estados rotacionales de la molécula en presencia de un campo magnético aplicado (externo) y en ausencia del mismo, Figura 2.



*Figura 2 Niveles de Energía rotacional en presencia de un campo magnético externo*

La interacción anteriormente descrita puede ser medida por la espectroscopia rotacional de moléculas bajo un parámetro conocido como tensor rotacional  $g$ , de tal manera que esta interacción se describe en términos de la energía, comúnmente expresada como:

$$\Delta E = -\frac{\mu_N}{\hbar} \vec{\mathcal{H}} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{J} \quad (2.1)$$

Donde  $\mu_N$  es el magnetón nuclear,  $\hbar$  es la constante reducida de Planck, mientras que  $\vec{\mathcal{H}}$  y  $\vec{J}$  denotan el campo magnético externo y el momento angular rotacional respectivamente en el centro de masa del sistema de coordenadas.

El parámetro  $\mathbf{g}$ , conocido como tensor rotacional  $\mathbf{g}$  puede ser calculado teóricamente y ayuda a la interpretación de los espectros obtenidos experimentalmente. La cantidad  $\left(\frac{\mu_N}{\hbar} \mathbf{g}\right)$ , es el tensor de proporcionalidad entre el momento magnético inducido y el momento angular rotacional.

Para propósitos computacionales, cada elemento del tensor rotacional  $\mathbf{g}$  se calcula como la segunda derivada de la energía electrónica molecular  $\epsilon(\vec{\mathcal{H}}, \vec{J})$ , con respecto a la fuerza del campo magnético externo  $\vec{\mathcal{H}}$ , y el momento angular rotacional  $\vec{J}$  cuando  $\vec{\mathcal{H}} = 0$  y  $\vec{J} = 0$  [38]

$$g_{\lambda\eta} = \frac{-\hbar}{\mu_N} \left. \frac{\partial^2 E(\vec{\mathcal{H}}, \vec{J})}{\partial \mathcal{H}_\lambda \cdot \partial J_\eta} \right|_{\vec{\mathcal{H}}, \vec{J}=0} \quad (2.2)$$

En la expresión anterior,  $\lambda$  y  $\eta$  denotan los componentes cartesianos  $x, y$  y  $z$ . Por conveniencia se usan unidades atómicas como se describió en antecedentes. El Hamiltoniano no relativista, libre de espín, incluye los efectos magnéticos, ya sea debido al campo externo o debido al campo inducido por el movimiento de rotación, en el operador de momento conjugado  $\hat{\pi}$ . Mediante la introducción de la rotación molecular, la expresión para este momento se da como:

$$\hat{\pi} = -i\vec{\nabla} + \vec{\mathcal{A}}^{\mathcal{H}}(\vec{r}) + \vec{\mathcal{A}}^J(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Con  $\vec{\mathcal{A}}^{\mathcal{H}}$  y  $\vec{\mathcal{A}}^J$  denotando las contribuciones del vector potencial magnético, las derivadas del campo magnético externo y del movimiento de rotación de la molécula, respectivamente. Este vector potencial está definido como [39]



$$\vec{\mathcal{A}}^{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}} \times (\vec{r} - \vec{G}) \quad (2.4)$$

$$\vec{\mathcal{A}}^J = -1[\mathbf{I}_{nuc}^{-1} \cdot \vec{J}] \times (\vec{r} - \vec{R}_{CM}) \quad (2.5)$$

Los vectores  $\vec{G}$  y  $\vec{R}_{CM}$  representan el origen del gauge, una posición arbitrariamente elegida, y el centro de masa de la molécula respectivamente.  $\mathbf{I}_{nuc}^{-1}$  es el tensor nuclear de inercia. Los datos obtenidos con este Hamiltoniano deben ser invariantes con respecto a la elección de  $\vec{G}$  [40]. Sin embargo esta invariabilidad solo es posible cuando los datos son obtenidos de forma exacta de la función de onda (en la práctica, todas las metodologías de estructura electrónica emplean aproximaciones de la función de onda).

En este trabajo se emplea el esquema GIAO en el marco de la ADFT molecular; tal procedimiento de localización puede ser engorroso si la alta eficiencia computacional fuese el objetivo.

Además, el esquema GIAO otorga un conjunto de bases de rápida convergencia para el cálculo de las propiedades magnéticas, en este esquema, se introduce un factor de fase (factor de London), el cual se adjunta a cada una de las funciones de base que son independientes del campo magnético  $b(\vec{r})$  [41].

Sin embargo, con el fin de garantizar que los cálculos sean invariantes del “gauge” para el tensor  $g$  de rotación, el factor de fase debe ser redefinido como sigue: [38]:

$$\varphi_b(\vec{r}, \vec{\mathcal{H}}) = b(\vec{r}) e^{-i(\vec{\chi}_b^{\mathcal{H}} + \vec{\chi}_b^J) \cdot \vec{r}} \quad (2.6)$$

Donde

$$\vec{\chi}_b^{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{H}} \times (\vec{B} - \vec{G}) \quad (2.7)$$

Y

$$\vec{\chi}_b^J = -[\mathbf{I}_{nuc}^{-1} \cdot \vec{J}] \times (\vec{B} - \vec{R}_{CM}) \quad (2.8)$$

Aquí  $\vec{B}$  representa el centro de la función de base  $b(\vec{r})$ . Con la inclusión del factor de fase dependiente de las funciones de base, la ecuación (2.6) incluida en la expresión de la energía ADFT, da lo siguiente:

$$E = \sum_{a,b} P_{ab} H_{ab} + \sum_{a,b} \sum_{\vec{k}} P_{ab} \langle \phi_a \phi_b | \vec{k} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\vec{l}, \vec{k}} x_{\vec{l}} x_{\vec{k}} \langle \vec{l} | \vec{k} \rangle + E_{xc}[\tilde{\rho}] \quad (2.9)$$

El Hamiltoniano independiente del origen del gauge para el tensor rotacional  $g$  toma la forma:

$$H_{ab} = \langle a | \mathcal{L}_{ab} \hat{H}_g | b \rangle \quad (2.10)$$

Con:

$$\mathcal{L}_{ab} = e^{(i/2)\vec{\mathcal{H}} \cdot (\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{r} - i(\mathbf{I}_{nuc}^{-1} \cdot \vec{J}) \cdot (\vec{A} - \vec{B}) \times \vec{R}} \quad (2.11)$$

Y

$$\begin{aligned} \hat{H}_g = & \hat{H}_0 + \vec{\mathcal{H}} \cdot \hat{\xi}_g^p(\vec{B}) + \hat{\xi}_g^p(\vec{B}) \cdot [\mathbf{I}_{nuc}^{-1} \cdot \vec{J}] + \hat{\xi}_g^p(\vec{B}) \cdot [\mathbf{I}_{nuc}^{-1} \cdot \vec{J}] \\ & - \vec{\mathcal{H}} \cdot \hat{\xi}^d(\vec{R}_{CM}) [\mathbf{I}_{nuc}^{-1} \cdot \vec{J}] \end{aligned} \quad (2.12)$$

El primer término  $\hat{H}_0$ , denota el operador Hamiltoniano sin perturbación.

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \sum_{C=1}^N \frac{Z_C}{|\vec{r} - \vec{C}|} \quad (2.13)$$

Mientras que el segundo y tercer término se deben a perturbaciones de primer orden y representan las contribuciones paramagnéticas del tensor de magnetizabilidad y rotacional  $g$ , respectivamente. Hay que notar que el operador de momento angular  $\hat{\xi}_g^p(\vec{B})$ , aparece en ambas contribuciones paramagnéticas. En la contribución de magnetizabilidad, esta acoplado el campo magnético; mientras que en la contribución del tensor rotacional  $g$ , esta acoplado el vector de velocidad angular  $\mathbf{I}_{nuc}^{-1} \cdot \vec{J}$ , asociado con el estado rotacional de la molécula. El cuarto término deriva de una perturbación de segundo orden y corresponde a la contribución diamagnética del tensor

rotacional  $g$ . El operador diamagnético tiene la misma forma que la contribución de magnetizabilidad diamagnética pero esta acoplado al campo magnético y a la velocidad angular. El quinto término no deriva de la expansión del momento conjugado definido en la ecuación (2.3), en lugar de eso, se ha añadido al Hamiltoniano para describir la interacción entre el momento angular rotacional de la densidad electrónica de la molécula, que gira como un cuerpo rígido, y el campo magnético externo.

Las formas explícitas de los operadores paramagnéticos y diamagnéticos que aparecen en la ecuación (2.12) están dadas por:

$$\hat{\xi}_g^p(\vec{B}) = -\frac{i}{2}(\vec{r} - \vec{B}) \times \vec{\nabla} \quad 2.14$$

$$\hat{\xi}_g^d(\vec{B}) = \frac{1}{8} \left[ |\vec{r} - \vec{B}|^2 \mathbb{E} - (\vec{r} - \vec{B}) \otimes (\vec{r} - \vec{B}) \right] \quad 2.15$$

$$\hat{\xi}^d(\vec{R}_{CM}) = \frac{1}{4} \left[ |\vec{r} - \vec{R}_{CM}|^2 \mathbb{E} - (\vec{r} - \vec{R}_{CM}) \otimes (\vec{r} - \vec{R}_{CM}) \right] \quad 2.16$$

$\mathbb{E}$  es la matriz unidad. Las expresiones para estos operadores son análogos a los presentados en las ecuaciones (1.2.65) y (1.2.68), en éstas expresiones se cambia el “gauge” por el centro de la función de base ( $\vec{B}$ ) y el centro de masa de la molécula ( $\vec{R}_{CM}$ ) respectivamente. Los segundos términos que son cuadráticos en el campo magnético externo o la velocidad angular son omitidos en la ecuación (2.12).

El segundo y tercer término en la expresión de energía de la ADFT-GIAO, ecuación (2.9); representa la energía de repulsión de Coulomb entre dos electrones que se obtiene del ajuste variacional del potencial de Coulomb [42, 43, 44]. Para esta adecuación, se introduce el ajuste lineal de la densidad auxiliar de la forma:

$$\vec{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \bar{k}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Aquí,  $\bar{k}(\vec{r})$  representa la función del Hermitiano Gaussiano primitivo [45, 46] y  $x_{\bar{k}}$  el correspondiente coeficiente de densidad ajustada. Estas funciones auxiliares son perturbaciones independientes en la metodología ADFT-GIAO. Por lo tanto, las integrales de tres centros de repulsión electrónica en el marco de la metodología ADF-GIAO toman la siguiente forma:

$$\langle \phi_a^* \phi_b || \bar{k} \rangle = \langle \mathcal{L}_{ab} ab || \bar{k} \rangle \quad (2.18)$$

El símbolo  $||$  es usado como notación abreviada del operador de Coulomb para dos electrones  $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$ . El último término en la ecuación (2.9) corresponde a la energía de intercambio y correlación, la cual es calculada de la densidad aproximada (ecuación 2.17), en el enfoque de ADFT y de la densidad de Kohn-Sham que se construye a partir de los orbitales definidos en la ecuación (2.6) en el enfoque convencional DFT.

Insertando la expresión de energía de la ADFT-GIAO en la derivada de energía de la ecuación (2.2) y el uso de la forma explícita del Hamiltoniano nuclear de la ecuación (2.12), se halla la siguiente expresión para el tensor rotacional  $g$  (electrónico):

$$g^{el} = -4m_p [\xi^{DFT-GIAO} - \xi^d(\vec{R}_{CM})] I_{nuc}^{-1} \quad (2.19)$$

En este caso,  $m_p$  denota la masa del protón. El tensor  $\xi^d(\vec{R}_{CM})$  contiene la integral del molecular diamagnético, evaluada con el operador de la ecuación (2.16). El símbolo  $\xi^{DFT-GIAO}$  denota el tensor de magnetizabilidad calculado ya sea con la metodología ADFT-GIAO o la convencional DF-DFT-GIAO (densidad de acoplamiento) [47]

Cabe hacer notar que la ecuación (2.19), toma en cuenta solo la contribución electrónica. De esta manera la expresión final para el tensor rotacional- $g$  está dada por:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{g} = \mathbf{g}^{el} + \mathbf{g}^{nuc} &= -4m_p [\xi^{DFT-GIAO} - \xi^d(\vec{R}_{CM})] \mathbf{I}_{nuc}^{-1} \\
 &+ \frac{1}{2\mu_N} \sum_P z_p \left[ |\vec{P} - \vec{R}_{CM}|^2 \mathbb{E} - (\vec{P} - \vec{R}_{CM}) \otimes (\vec{P} - \vec{R}_{CM}) \right] \mathbf{I}_{nuc}^{-1} \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

Aquí,  $\vec{P}$  y  $z_p$  denotan la posición del vector y la carga nuclear del átomo P, respectivamente. [39].

La forma de las ecuaciones de trabajo de ADFT-GIAO para el cálculo del tensor rotacional  $\mathbf{g}$  es similar a una obtenida por otros métodos teóricos [38]. En particular, la forma de la contribución diamagnética  $\hat{\xi}^d(\vec{R}_{CM})$ , es la misma para cualquier aproximación determinante. Por supuesto, la contribución nuclear  $\mathbf{g}^{nuc}$ , es también independiente de la metodología de la estructura electrónica utilizada.

La diferencia esencial radica en la expresión del tensor de magnetizabilidad que es significativamente simplificada en el marco de la ADFT-GIAO [47]. Un elemento de este tensor de magnetizabilidad esat definido como la derivada de la energía con respecto a un par de componentes cartesianos del campo magnético externo.

$$\xi_{\lambda\eta} = - \lim_{\vec{H} \rightarrow 0} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{H}_\eta \partial \mathcal{H}_\lambda} \quad (2.21)$$

Para el cálculo de la derivada de la energía, es importante notar que la respuesta de la densidad electrónica se desvanece por perturbaciones del campo magnético.

$$\lim_{\vec{H} \rightarrow 0} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \mathcal{H}_\lambda} = 0 \quad (2.22)$$

Por lo tanto, es sencillo hacer cumplir las mismas condiciones para el auxiliar de densidad definida en la ecuación (2.17). Como resultado, la energía

derivada en la ecuación (2.20) toma la misma forma en DF-DFT-GIAO y ADFT-GIAO

$$\xi_{\lambda\eta} = \sum_{a,b} P_{ab}^{(\lambda)} H_{ab}^{(\eta)} + \sum_{a,b} P_{ab} H_{ab}^{(\eta\lambda)} \quad (2.23)$$

En esta expresión,  $H_{ab}^{(\eta)}$  y  $H_{ab}^{(\eta\lambda)}$  denotan la primera y segunda derivada de las integrales moleculares básicas, respectivamente. La matriz de densidad perturbada  $P_{ab}^{(\lambda)}$  está dada por la perturbación autoconsistente (SCP) de la teoría McWeeny's [48] para sistemas cerrados “encubiertos=Shell” como:

$$P_{ab}^{(\lambda)} = 2 \sum_j \sum_u^{\text{occ uno}} \frac{\mathcal{K}_{ju}^{(\lambda)} - \varepsilon_j S_{ju}^{(\lambda)}}{\varepsilon_j - \varepsilon_u} (c_{aj} c_{bu} - c_{au} c_{bj}) - \frac{1}{2} \sum_{c,d} P_{ac} S_{ju}^{(\lambda)} P_{db} \quad (2.24)$$

Debido a la desaparición de la respuesta de la densidad (auxiliar) con respecto a campo magnético, la matriz de Kohn-Sham perturbada es independiente de la densidad perturbada. Así la iteración de la ecuación (2.24) es necesaria. Los enfoques de la ADFT-GIAO y de la DF-DFT-GIAO difieren en el cálculo de los elementos de la matriz de Kohn-kSham perturbada. En ADFT-GIAO, un elemento de la matriz de Kohn-Sham perturbada en la representación del orbital atómico está dado por:

$$K_{ab}^{(\lambda)} = H_{ab}^{(\lambda)} + \sum_{\bar{k}} \langle \phi_a^* \phi_b | | \bar{k} \rangle^{(\lambda)} (x_{\bar{k}} + z_{\bar{k}}) \quad (2.25)$$

Donde las contribuciones de intercambio y correlación son tomadas en cuenta por el así llamado coeficiente de intercambio y correlación  $z_{\bar{k}}$ , característico de la ADFT [49] Estos coeficientes son calculados por integración numérica durante el procedimiento integración del campo autoconsistente (SCF). Por lo tanto, no son calculados en el módulo de propiedad magnética.

Los correspondientes elementos de la matriz Kohn-Sham perturbada en el marco de la DF-DFT-GIAO tienen la siguiente forma:

$$K_{ab}^{(\lambda)} = H_{ab}^{(\lambda)} + \sum_{\bar{k}} \langle \phi_a^* \phi_b | | \bar{k} \rangle^{(\lambda)} x_{\bar{k}} + \lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho]}{\partial H_\lambda \partial P_{ab}} \quad (2.26)$$

La derivada de la energía de intercambio y correlación, el último término en la ecuación (2.26) produce integrales sobre los GIAO's necesarios para resolver por integración numérica. La forma explícita de éstas integrales depende de la aproximación de intercambio y correlación empleada. Para la aproximación de la densidad local (LDA) [50], la derivada de la energía de intercambio y correlación en la ecuación (2.26) puede escribirse como:

$$\frac{\partial^2 E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\partial H_\lambda \partial P_{ab}} = \int \frac{\partial \epsilon(\rho)}{\partial \rho} (\phi_a^* \phi_b)^{(\lambda)} d\vec{r} \quad (2.27)$$

El gradiente de aproximación generalizado (GGA) [51, 52, 53, 54], depende no solo de la densidad electrónica sino también del gradiente de densidad electrónica  $\vec{\nabla}\rho$ , a través de  $\gamma = \vec{\nabla}\rho \cdot \vec{\nabla}\rho$ . Por lo tanto, la correspondiente derivada para un GGA del funcional de la energía de intercambio y correlación puede expresarse.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{xc}^{GGA}[\rho, \gamma]}{\partial H_\lambda \partial P_{ab}} &= \int \frac{\partial \epsilon(\rho, \gamma)}{\partial \rho} (\phi_a^* \phi_b)^{(\lambda)} d\vec{r} \\ &+ 2 \int \frac{\partial \epsilon(\rho, \gamma)}{\partial \gamma} \vec{\nabla}\rho \cdot \vec{\nabla}(\phi_a^* \phi_b)^{(\lambda)} d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Como se muestra, la demanda computacional para el cálculo de la magnetizabilidad es substancialmente reducida. A diferencia de la formulación convencional DFT-GIAO, el cálculo de magnetizabilidad en ADFT-GIAO es libre de cualquier integración numérica debido a las contribuciones de intercambio y correlación. Esto radica en las diferentes

densidades empleadas para el cálculo de la energía de intercambio y correlación y la energía potencial en los métodos convencionales ADFT y Kohn-Sham. Los coeficientes adecuados de intercambio y correlación [49, 55, 47] en ADFT-GIAO son previamente tomados del cálculo de energía SCF que, por supuesto, incluye las correspondientes integraciones numéricas, aunque con funciones de base con perturbación independientes. Esta es la razón principal para la mejora del desempeño computacional de ADFT-GIAO comparada con el enfoque convencional DF-DFT-GIAO. Debido a que la energía ADFT es variacionalmente estacionaria, la simplificación descrita en el cálculo del tensor de magnetizabilidad no tiene efecto en la exactitud de la metodología. Por lo tanto, los tensores de magnetizabilidad de ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO son prácticamente indistinguibles, Sin embargo, el rendimiento computacional ganado es importante para grandes sistemas, con cientos de átomos y miles de funciones de base. También, el análisis dinámico del tensor rotacional  $g$  con la aproximación ADFT-GIAO estudiado a lo largo del cálculo de la dinámica molecular de Born-Oppenheimer llega a ser factible y en un tiempo razonable. En tales estudios, la propiedad magnética debe ser calculada miles de veces [56].

## 2.1 Programa deMon2k

En química cuántica se requiere calcular las propiedades fisicoquímicas de sistemas con varios cientos de átomos y miles de funciones de base, esta tarea demanda de un programa que pueda desarrollar cálculos con una razonable precisión y un tiempo considerable.

deMon2k es un programa de uso amigable que facilita los cálculos estándar mediante el establecimiento de umbrales predeterminados razonables que controlan la precisión y el rendimiento del código, proporciona una breve descripción de la teoría de los funcionales de la densidad auxiliar, lo que contribuye a la elucidación de problemas en química, biología, ciencia de



materiales como efectos de temperatura finita, estudios de resonancia magnética, determinación de estructuras y catálisis enzimática heterogénea, además de aplicaciones en nanociencias [57].

La eficiencia de deMon2k depende de la combinación del modelo teórico usado y la conversión de dicho modelo al código computacional.

### 2.1.1. Fundamentos del programa deMon2k

La teoría usada por el programa deMon2k es llamada DFT, esta teoría requiere el cálculo de los cuatro centros de las integrales de repulsión electrónica (ERIs). La escala de este cálculo es aproximadamente la cuarta potencia del tamaño del conjunto de base lo que limita el cálculo para sistemas de gran tamaño; deMon2k es un programa que utiliza el ajuste variacional del potencial de Coulomb de Dunlap [58]. Esta aproximación reduce en un orden, la escala de cálculo ya que solo se calculan tres de los cuatro centros de las integrales de repulsión; para este propósito, se introduce un segundo conjunto de funciones que se denomina funcional de la densidad auxiliar que también se emplea para el cálculo del potencial de intercambio y correlación. Esta aproximación se conoce en la literatura como teoría de los funcionales de la densidad auxiliar (ADFT) [59].

### 2.1.2. Implementación del Tensor Rotacional- $g$ en deMon2k

En el cálculo del tensor rotacional  $g$ , el uso de orbitales atómicos de London no solo debe asegurar resultados independientes del origen del gauge, sino también acelerar la convergencia hacia el límite del conjunto de [60, 61].

Con estos orbitales y el Hamiltoniano (ecuación 3.10), se derivó la expresión para el tensor rotacional  $g$  utilizando la los modelos

matemáticos de la teoría de respuesta independiente del tiempo [62]. La expresión resultante para el tensor rotacional  $g$  no contiene ninguna relación con el origen del gauge y el vector potencial representando el campo magnético externo, pero relaciona correctamente el centro de masa del sistema molecular; se observa entonces la estrecha relación del tensor rotacional  $g$  a la magnetizabilidad molecular, la cual representa la segunda derivada de la energía molecular con respecto a un campo magnético externo.

### 2.1.3. Optimización

El objetivo de realizar una optimización de la geometría de un sistema molecular, es encontrar un conjunto de coordenadas que minimicen la energía potencial de dicho sistema [63], es decir localizar el mínimo de la energía en la superficie de energía potencial y con ello conseguir la estructura de equilibrio del sistema, este método se basa en valores típicos para las longitudes de enlace y ángulos de enlace.

Existen muchos procedimientos matemáticos para encontrar el mínimo local de una función de diversas variables, a éste se le denomina optimización de la geometría o minimización de la energía [10].

En moléculas grandes, se debe efectuar el cálculo para obtener el mínimo local de cada conformero, así como nuevas configuraciones [27] o geometrías, para finalmente localizar el mínimo global de todo el sistema.

Esencialmente, la optimización geométrica es un proceso iterativo que se inicia con una geometría de partida:

- El cálculo de la energía en un punto único se realiza sobre la geometría de partida, eligiendo una base y empleando el método SCF, para resolver la ecuación electrónica de Schrödinger con el fin de obtener la energía y el gradiente de la geometría de partida [63].
- El programa de optimización cambia las coordenadas a una nueva serie
- Se repite el cálculo para la nueva geometría, este proceso se hace iterativo hasta que los cambios de los resultados de la energía se muestran despreciables, en este momento se dice que ha alcanzado la convergencia.

Al alcanzar la convergencia y obtener el mínimo de energía del sistema, se procede a realizar los cálculos para la obtención de las propiedades moleculares.

Todas las estructuras moleculares de este grupo de moléculas fueron optimizadas con el GGA de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [54], empleando las bases DZVP-GGA y la serie de funciones auxiliares GEN-A2\* [64]. Los cálculos del tensor rotacional  $g$  fueron realizados con LDA empleando los funcionales de intercambio de Dirac [65] y de correlación VWN [66]. En el plano de la teoría GGA, los funcionales de intercambio y correlación OPTX-PBE [53, 54] y OPTX-LYP [52, 53] fueron empleados. Para investigar la dependencia del conjunto de bases sobre los componentes del tensor rotacional  $g$ , se empleó la familia de bases aug-cc-pVXZ [67, 68]. Aquí, X representa doble (D), triple (T), cuádruple (Q) y quintuple (5). En todos los cálculos se empleó el conjunto de funciones auxiliares GEN-A2\* [64]

## 2.2 Comparación de los componentes principales del Tensor rotacional $g$ ADFT-GIAO vs DF-DFT-GIAO

Todos los cálculos de este trabajo se realizaron con el código deMon2k LCGTO-DFT [57]. El potencial de intercambio-correlación calculado ya sea con la densidad de Kohn-Sham o la densidad aproximada, se identifica como metodología DF-DFT-GIAO o ADFT-GIAO respectivamente. Para la comparación de estas dos metodologías se emplearon un conjunto de 70 moléculas pequeñas concentradas en la Tabla 1. Estas moléculas difieren en importancia y magnitud relativa de su correlación electrónica estática y dinámica; por lo que constituyeron un conjunto adecuado para probar la exactitud del enfoque computacional en el cálculo del tensor rotacional  $g$ .

El programa deMonk2k cuenta con importantes mejoras numéricas producto de la introducción de orbitales tipo Gaussiano (GTO) y el uso de funciones de ajuste auxiliares. La tecnología GTO permite el uso de códigos de la teoría ab initio para una integración numérica eficiente centrada en el átomo, la parametrización de la aproximación de la densidad local sobre la base cuántica, el cálculo de la energía de correlación del electrón gas homogénea, así como aproximaciones generalizadas de gradiente de energía con buena calidad.

La más reciente actualización, cuenta con derivadas analíticas capaces de generar una optimización automática de geometrías.

### 2.3 Comparación de los componentes principales del Tensor rotacional- $g$ ADFT-GIAO y otras metodologías

Para la comparación de los resultados de ADFT-GIAO con HF y CCSD-GIAO, se realizó una prueba con 25 moléculas pequeñas cuyos datos experimentales del tensor rotacional  $g$  se reportan a partir la literatura empleada [69], Tabla 2. Se tomaron los datos experimentales según lo informado, las correcciones de vibración punto cero (ZPVCs) no están incluidos. La razón de esta omisión es la falta de datos para ZPVC empleados en la metodología aquí descrita. Para esta comparación, se emplearon los funcionales de intercambio y correlación VWN y OPTX-PBE en combinación con las bases aug-cc-pCVQZ y la función auxiliar GEN-A2\*. Las geometrías de éste conjunto de moléculas fueron optimizadas con la metodología CCSD(T)7cc-pVTZ, [69]. Para simplificar la notación, los funcionales OPTX-PBE y OPTX-LYP se denotarán en lo sucesivo como OPBE y OLYP.

### 2.4 Cálculo del Tensor Rotacional- $g$ de nanopartículas

Para tener una idea más clara del rendimiento del proceso, se calcularon los valores isotrópicos del tensor rotacional  $g$  de nanotubos de carbono de una y de doble pared, así como los de la estructura peapod correspondiente. Las geometrías moleculares de estos sistemas han sido optimizados con el código de orbitales moleculares semi empíricos MSINDO [71]. Los cálculos de energía y de propiedad se realizaron con el código deMon2k utilizando el funcional de intercambio y correlación PBE en combinación con el conjunto de bases DZVP [72]. Estos cálculos se realizaron con el versión paralela [73, 74, 75] en el código deMon2k en ocho núcleos Intel Xeón con 2,4 GHz y 4 GB de RAM.

Tabla 1 Lista de moléculas de estudio [70]

<b>Moléculas lineales</b>			
Sulfuro de carbonilo	OCS	Cianuro de hidrógeno	HC <sup>15</sup> N
Sulfuro ácido de boro	HBS	Cianuro de fluor	FC <sup>15</sup> N
Seleniuro de carbonilo	OCS <sub>e</sub>	Cianuro de cloro	ClC <sup>15</sup> N
Monóxido de carbono	CO	Cianuro de bromo	BrC <sup>15</sup> N
Sulfuro de carbono	CS	fluoro acetileno	HCCF
Seleniuro de carbono	CSe	cloroacetileno	HCCCl
Metiliden fosfina	HCP	bromo acetileno	HCCBr
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O		
<b>Moléculas simétricas</b>			
Acetonitrilo	CH <sub>3</sub> CN	Fluoro metano	CH <sub>3</sub> F
Isocianuro de metilo	CH <sub>3</sub> NC	Cloro metano	CH <sub>3</sub> Cl
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	Trifluoro metano	CHF <sub>3</sub>
<b>Moléculas asimétricas planares (no anillos)</b>			
2-metil-1,3-butadieno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	Difluoro metano	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
Acroleína	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	Difluoruro carbónico	F <sub>2</sub> CO
Propeno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Fluoruro de formilo	HF <sub>2</sub> CO
Propinal	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Fluoro etileno	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F
Dimetil éter	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1,1-difluoroetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
Sulfuro de dimetil	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	cis-difluoroetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Trifluoro eteno	C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub>
Formaldehído	H <sub>2</sub> CO	Fluoro etano	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F
Tioformaldehído	H <sub>2</sub> CS	Ozono	O <sub>3</sub>
Ácido fórmico	HCOOH	Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>
Formamida	HCONH <sub>2</sub>	Óxido difluoro	OF <sub>2</sub>
Glicolaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Ácido hipofluoroso	HOF
Formiato de metilo	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Agua	H <sub>2</sub> O
Keteno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sulfuro de hidrógeno	H <sub>2</sub> S
<b>Anillos de tres átomos</b>			
Metilén ciclopropano	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Tiirano	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S
Ciclopropeno	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Ciclopropenona	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O
Aziridina	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	Metil cilopropeno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
Oxirano	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		
<b>Anillos de cuatro átomos</b>			
Ciclobuteno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Oxetano	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O
Oxetano	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	β-propiolactona	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Metilén ciclobutano	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	diketeno	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>

Geometrías experimentales tomadas de NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release11. <http://srdata.nist.gov/cccbdb> (May,2005).

Tabla 2 Comparación de los valores del Tensor rotacional *g* por la metodología ADFT-GIAO (VWN and OPBE), HF-GIAO y Cluster Acoplados-GIAO y los datos experimentales.

	VWN	OPBE	HF <sup>b</sup>	CCSD <sup>b</sup>	CCSD(T) <sup>b</sup>	CCSD <sup>b,c</sup>	exp <sup>d</sup>
HF	0.7530	0.7296	0.7627	0.7535	0.7527	0.7542	0.7416
CO	-0.2874	-0.2901	-0.2816	-0.2669	-0.2678	-0.2681	-0.2689
<sup>15</sup> N <sub>2</sub>	-0.2788	-0.2786	-0.2699	-0.2576	-0.2591	-0.2591	-0.2593
H <sub>2</sub> O	0.6621	0.6319	0.6641	0.6550	0.6547	0.6563	0.6450
	0.6764	0.6502	0.6834	0.6725	0.6707	0.6717	0.6570
	0.7354	0.7086	0.7323	0.7281	0.7284	-0.7303	0.7180
HC <sup>15</sup> N	-0.1082	-0.1077	-0.0773	-0.0846	-0.0882	-0.0882	-0.0904
HOF	-0.1271	-0.1225	-0.0951	-0.1062	-0.1110	-0.1107	-0.1190
	-0.0724	-0.0690	-0.0440	-0.0561	-0.0601	-0.0596	-0.0610
	0.6870	0.6605	0.7011	0.6863	0.6840	0.6853	0.6420
NH <sub>3</sub>	0.5269	0.4956	0.5072	-0.5084	0.5093	0.5107	0.5024
	0.5926	0.5621	0.5780	0.5755	0.5757	0.5770	0.5654
CH <sub>2</sub> O	-3.4369	-3.1126	-2.7019	-2.8013	-2.8659	-2.8641	-2.9017
	-0.2406	-0.2359	-0.2227	-0.2175	-0.2197	-0.2194	-0.2243
	-0.1095	-0.0961	-0.0664	-0.0856	-0.0924	-0.0910	-0.0994
CH <sub>4</sub>	0.3584	0.3254	0.3033	0.3209	0.3231	0.3236	0.3133
AlF <sub>3</sub>	-0.0801	-0.0836	-0.0842	-0.0801	-0.0794	-0.0794	-0.0805
CH <sub>3</sub> F	-0.0686	-0.0628	-0.0550	-0.0586	-0.0606	-0.0601	-0.0620
	0.2904	0.2558	0.2680	0.2731	0.2711	0.2724	0.2650
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	-0.1606	-0.1480	-0.1484	-0.1402	-0.1431	-0.1424	-0.1492
	-0.0961	-0.0968	-0.0939	-0.0800	-0.0803	-0.0802	-0.0897
	0.0563	0.0545	0.0627	0.0606	0.0592	0.0595	0.0536
FCCH	-0.0100	-0.0081	-0.0032	-0.0055	-0.0063	-0.0062	-0.0077
FC <sup>15</sup> N	-0.0525	-0.0519	-0.4790	-0.0483	-0.0487	-0.0487	-0.0504
H <sub>2</sub> S	0.2320	0.1937	0.1253	0.1778	0.1861	0.1883	0.1950
	0.2661	0.2378	0.1894	0.2234	0.2300	0.2321	0.2090
	0.4249	0.4033	0.3804	0.3945	0.3974	0.3978	0.3550
HCP	-0.0543	-0.0515	-0.0313	-0.0359	-0.0385	-0.0382	-0.0430
HFCO	-0.4856	-0.4700	-0.4137	-0.4228	-0.4271	-0.4268	-0.4227
	-0.0825	-0.0803	-0.0769	-0.0767	-0.0771	-0.0770	-0.0771
	-0.0386	-0.0374	-0.0355	-0.0362	-0.0368	-0.0367	-0.0371
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O	-0.3133	-0.3459	-0.4041	-0.4322	-0.4297	-0.4300	-0.4182
	-0.0367	-0.0349	-0.0336	-0.0341	-0.0347	-0.0345	-0.0356
	-0.0246	-0.0250	-0.0253	-0.0244	-0.0245	-0.0243	-0.0238
LiF	0.0555	0.0573	0.0733	0.0691	0.0677	0.0678	0.0737
LiH	-0.6584	-0.6044	-0.6963	-0.6647	-0.6638	-0.6649	-0.6584
N <sub>2</sub> O	-0.0825	-0.0801	-0.0786	-0.0775	-0.0780	-0.0778	-0.0789
OCS	-0.0301	-0.0287	-0.0285	-0.0277	-0.0280	-0.0279	-0.0288
OF <sub>2</sub>	-0.2547	-0.2420	-0.1429	-0.1846	-0.1977	-0.1972	-0.2130
	-0.0758	-0.0728	-0.0610	-0.0642	-0.0672	-0.0671	-0.0680
	-0.0655	-0.0628	-0.0471	-0.0525	-0.0551	-0.0550	-0.0580
H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O	-0.1038	-0.0930	-0.0807	-0.0876	-0.0910	-0.0905	-0.0946
	0.0185	0.0201	0.0360	0.0287	0.0259	0.0267	0.0189
	0.0351	0.0350	0.0382	0.0371	0.0366	0.0369	0.0318
SO <sub>2</sub>	-0.6542	-0.6716	-0.6766	-0.5927	-0.5985	-0.5988	-0.6043
	-0.1235	-0.1222	-0.1201	-0.1160	-0.1165	-0.1165	-0.1163
	-0.0893	-0.0866	-0.0882	-0.0868	-0.0869	-0.0873	-0.0887

<sup>a</sup>El conjunto de bases aug-cc-pCVQZ se empleó en los cálculos. <sup>b</sup>Valores tomados de la ref. 76. <sup>c</sup>El conjunto de bases aug-cc-pCV[TQ]Z fue empleado. <sup>d</sup>Tomados de la ref. 76.

## Resultados y Discusión

### Análisis estadístico

Para determinar la calidad del valor del tensor rotacional  $g$  para cada molécula de estudio con la metodología ADFT-GIAO, se realizó el cálculo del error absoluto, error absoluto medio, desviación estándar y coeficiente de correlación de los elementos de la diagonal calculada a partir de los datos experimentales.

El error se definió como:

$$error = g^{calc} - g^{exp} \quad (4.1)$$

La determinación del valor del tensor rotacional  $g$  para las moléculas de estudio por la metodología ADFT-GIAO y por la metodología convencional DF-DFT-GIAO se compararon estadísticamente con los valores experimentales [76]

En la Tabla 3 se resumen los errores, desviaciones estándar, coeficientes de correlación y las pendientes obtenidas por regresión lineal de los valores del tensor rotacional  $g$  obtenidos por ambas metodologías comparadas con los datos experimentales del grupo de moléculas de prueba. La calidad en los valores del tensor rotacionales calculados con las metodologías ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO es prácticamente idéntica, independientemente del conjunto de base utilizada y el funcional de intercambio y correlación.

En el Gráfico 1 se observa con mayor claridad que el valor calculado del tensor rotacional  $g$  es más exacto con la metodología ADFT-GIAO comparado con la metodología DF-DFT-GIAO empleando los funcionales de intercambio y correlación VWN y OPBE, con el empleo del funcional OLYP



no se observa el mismo comportamiento. Cabe destacar que específicamente para la metodología ADFT-GIAO a medida que aumenta la base auxiliar se alcanza mayor exactitud, siendo más exactos los valores del tensor rotacional  $g$  para la combinación del funcional OPBE y la base de Dunning aug-cc-pV5Z. Anexo A.

En el gráfico 2 se muestra el error porcentual promedio de los resultados de los valores calculados por ambas metodologías, cabe destacar que la metodología ADFT-GIAO con el funcional OPBE presenta una exactitud sobresaliente con respecto a la metodología DF-DFT-GIAO.

*Tabla 3 Análisis estadístico comparativo de los valores del tensor rotacional  $g$  para el grupo de moléculas de estudio calculados por las metodologías ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO con respecto a los datos experimentales [76], empleando el conjunto de bases aug-cc-pVXZ y los funcionales de intercambio y correlación VWN, OLYP Y PBE.*

	Error medio		Error porcentual		Desviación estándar		Coeficiente Correlación		Pendiente		
	ADFT	DF-DFT	ADFT	DF-DFT	ADFT	DF-DFT	ADFT	DF-DFT	ADFT	DF-DFT	
aug-cc-pVXZ	<b>VWN</b>										
	<b>D</b>	-0.0095	-0.0099	0.1142	0.1234	0.0573	0.5383	0.9989	0.9989	0.9072	0.9070
	<b>T</b>	-0.0094	-0.0103	0.1130	0.1280	0.0559	0.5073	0.9991	0.9993	0.9085	0.9126
	<b>Q</b>	-0.0095	-0.0106	0.1139	0.1323	0.0551	0.5263	0.9991	0.9993	0.9098	0.9109
	<b>5</b>	-0.0086	-0.0109	0.1040	0.1352	0.0530	0.5476	0.9992	0.9994	0.9129	0.9091
	<b>OLYP</b>										
<b>D</b>	-0.0075	-0.0070	0.1132	0.1048	0.0233	0.1507	0.9981	0.9985	1.0108	1.0115	
<b>T</b>	-0.0091	-0.0070	0.1365	0.1061	0.0156	0.1640	0.9990	0.9989	1.0088	1.0156	
<b>Q</b>	-0.0088	-0.0073	0.1318	0.1092	0.0155	0.1644	0.9990	0.9989	1.0087	1.0164	
<b>5</b>	-0.0076	-0.0074	0.1138	0.1114	0.0136	0.1545	0.9992	0.9990	1.0024	1.0158	
	<b>OPBE</b>										
<b>D</b>	-0.0030	-0.0035	0.0535	0.0560	0.0302	0.1711	0.9976	0.9979	1.0281	1.0080	
<b>T</b>	-0.0041	-0.0033	0.0676	0.0529	0.0242	0.1604	0.9985	0.9987	1.0244	1.0124	
<b>Q</b>	-0.0035	-0.0035	0.0615	0.0561	0.0242	0.1530	0.9986	0.9989	1.0260	1.0122	
<b>5</b>	-0.0017	-0.0036	0.0355	0.0577	0.0241	0.1540	0.9987	0.9990	1.0270	1.0131	

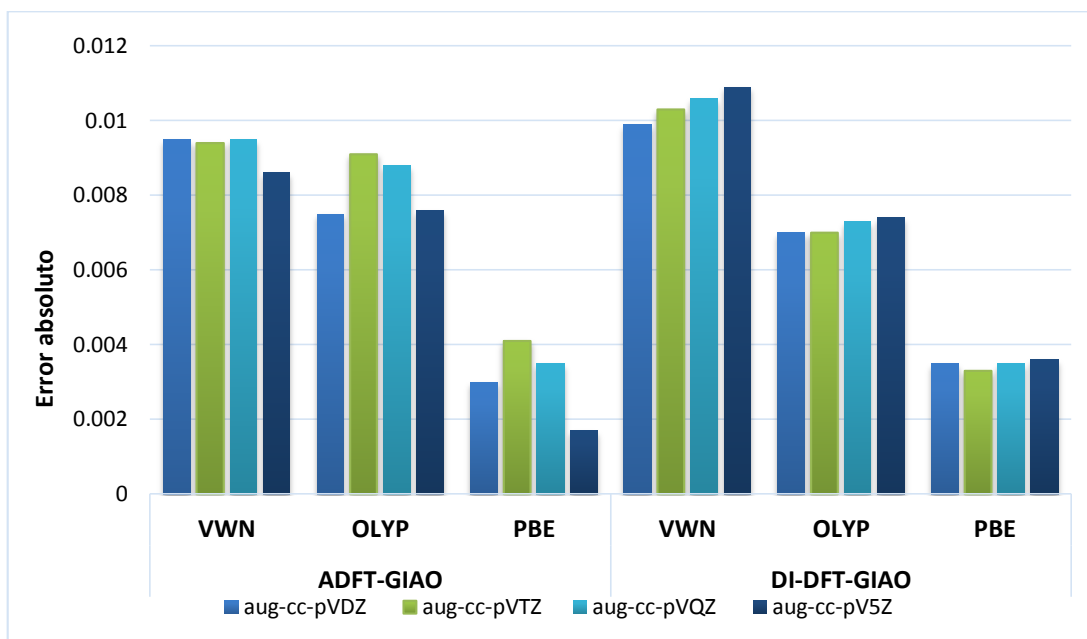


Gráfico 1 Error absoluto del tensor rotacional  $g$  del conjunto de moléculas de estudio calculado con las metodologías ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO comparados con los valores experimentales [76], empleando el conjunto de bases aug-cc-pVXZ y los funcionales de intercambio y correlación VWN, OLYP, OBE

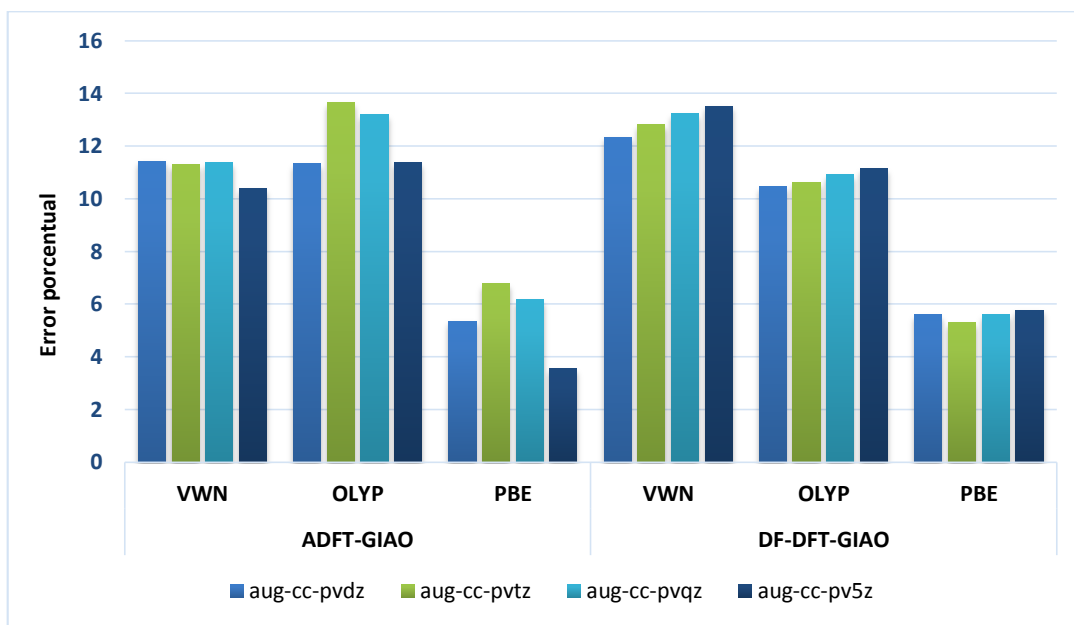


Gráfico 2 Error porcentual del tensor rotacional  $g$  del conjunto de moléculas de estudio calculado con las metodologías ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO comparados con los valores experimentales [76], empleando el conjunto de bases aug-cc-pVXZ y los funcionales de intercambio y correlación VWN, OLYP Y PBE.

## Eficiencia computacional ADFT-GIAO vs DF-DFT-GIAO

Para validar la calidad de los valores del tensor rotacional  $g$  obtenidos con la metodología de ADFT-GIAO, éstos se comparan con sus homólogos calculados por las metodologías HF y clúster acoplados CCSD y CCSD(T), así como con los valores experimentales [69]. Todos los valores calculados del tensor rotacional  $g$  fueron calculados con el conjunto de bases aug-cc-pCVQZ, para que las condiciones de comparación fueran similares. Tabla 2

En esta comparación, se realiza un análisis previo de consolidación del comportamiento de las metodologías ADFT-GIAO Y DF-DFT-GIAO con las 25 moléculas de prueba, con un total de 47 elementos en la diagonal resultante para los funcionales VWN y OPBE del tensor rotacional  $g$ , el comportamiento lineal con respecto a los valores experimentales, muestra la convergencia de datos. Gráfico 3.

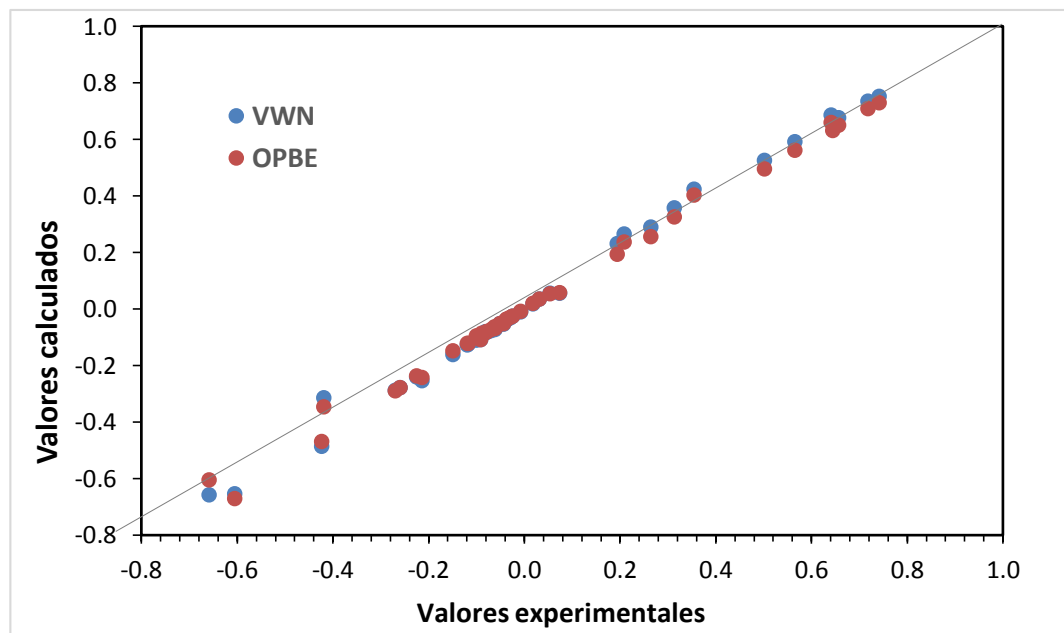


Gráfico 3 Comparación entre los valores del tensor rotacional  $g$  calculados por ADFT-GIAO (en combinación con los funcionales VWN y OPBE) y los valores experimentales. Los datos fueron tomados de la Tabla 3.

En la Tabla 4 se resumen los errores, desviaciones estándar, coeficientes de correlación y pendientes resultantes de la regresión lineal de los valores del tensor rotacional  $g$  calculados por ADFT-GIAO y las diversas metodologías listados en la Tabla 2 con respecto a los experimentales.

*Tabla 4 Errores (absoluto, absoluto medio) desviación estándar, coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y pendientes por regresión lineal para los valores calculados del tensor Rotacional  $g$  (Tabla 3) con respecto a los valores experimentales.*

	VWN	OPBE	HF <sup>b</sup>	CCSD <sup>b</sup>	CCSD(T) <sup>b</sup>
<b>Error absoluto</b>	-0.0064	-0.0055	0.0089	0.0086	0.0060
<b>Error absoluto medio</b>	0.0244	0.0145	0.0194	0.0104	0.0076
<b>Error porcentual absoluto</b>	0.2516	0.1997	0.0093	0.3979	0.1829
<b>Desviación estándar</b>	0.0836	0.0374	0.0370	0.0172	0.0108
<b>Coeficiente de correlación</b>	0.9974	0.9988	0.9980	0.9996	0.9998
<b>Pendiente</b>	0.8780	0.9526	1.0300	1.0148	1.0002

Puede observarse, en primera instancia que existe una muy marcada diferencia entre ADFT y los resultados de las metodologías ab initio como se observa en el comparativo de los errores medios donde para las metodologías ab initio los errores medios son positivos y negativos para la ADFT, esto indica que la aproximación realizada por ADFT-GIAO al valor del tensor rotacional  $g$ , subestima el valor experimental (por debajo de la diagonal) y es sobreestimado (por encima de la diagonal) por las metodologías ab initio.

La comparación de los errores absolutos medios muestra que los métodos de VWN y HF producen una calidad similar para los elementos del tensor rotacional  $g$ . Del mismo modo, la OPBE y métodos de CCSD muestran un rendimiento muy similar con respecto a los resultados experimentales.

Cabe también destacar que la ADFT-GIAO y OPBE presenta mayor exactitud con respecto a los valores experimentales, comparablemente la calidad de los valores del tensor rotacional  $g$  con la combinación ADFT-VWN es mucho menor.

### **Eficiencia computacional de ADFT-GIAO en nanopartículas**

Como ya se ha mencionado, la metodología ADFT-GIAO está libre de integración numérica, lo cual confiere mayor desempeño a este método. Para mostrar mayor detalle de este hecho, se representa en el Gráfico 3 una serie de tiempos de cálculo para el tensor rotacional  $g$  del tetraceno ( $C_{18}H_{12}$ ) con la metodología convencional DF-DFT-GIAO y la metodología ADFT-GIAO. El conjunto de bases usado, y el número de funciones de base entre paréntesis fueron: aug-cc-pVDZ (558), aug-cc-pVTZ (1290), and aug-cc-pVQZ (2550). Se empleó la optimización de geometría PBE/DZVP-GGA/GEN-A2.

El gráfico muestra que incluso para la pequeña base establecida con sólo 558 funciones de base, hay una notable mejora en el tiempo CPU con la metodología ADFT-GIAO que es 10 veces más rápida que DI-DFT-GIAO.

Para funciones de base más grande (2550), el tiempo de cálculo con ADFT-GIAO es 34 veces más rápida que la metodología convencional. Como resultado, las 29 horas empleadas para el cálculo del tensor rotacional  $g$  por la DF-DFT- GIAO se lleva a cabo en menos de 1 h con la metodología ADFT-GIAO.

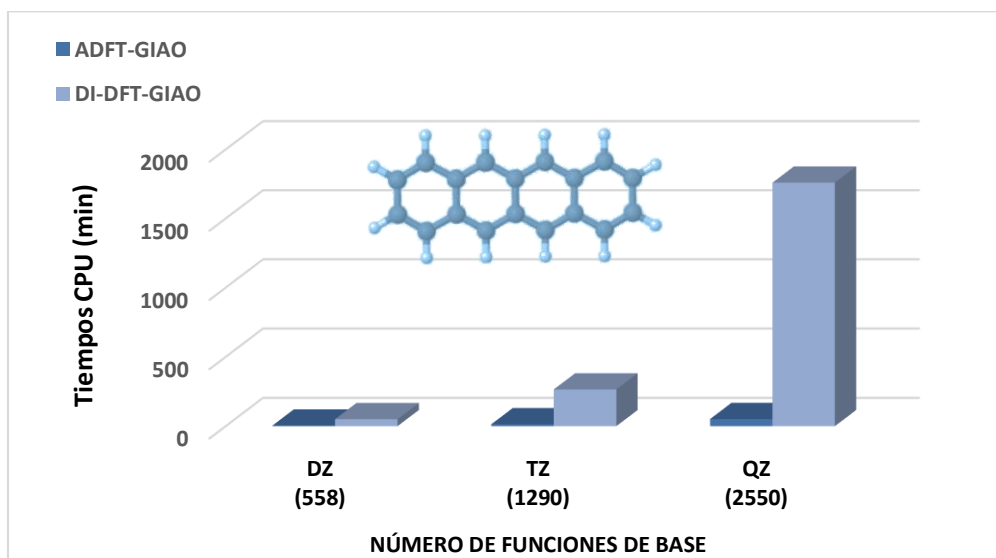


Gráfico 4 Comparación de los tiempos de cálculo CPU(min) entre ADFT- GIAO y DF-  
 DFT-GIAO para el cálculo del tensor rotacional  $g$  para el tetraceno con las  
 funciones de base aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, y aug-cc-pVQZ.

Esta notable reducción del tiempo de cómputo, resulta de los elementos para  
 el cálculo del tensor rotacional  $g$  que son muy similares a los que  
 previamente se presentaron. La tabla 5 enlista los componentes de la  
 diagonal calculada del tensor rotacional  $g$  en los principales ejes de  
 orientación para la molécula del tetraceno.

Tabla 5 Componentes calculados del tensor rotacional  $g$  para el tetraceno,  
 empleando la metodología PBE/aug-cc-pVXZ/GEN-A2 ( $X = D, T, Q$ )

	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$
aug-cc-pVDZ	-0.064595 <i>-0.065850</i>	-0.009607 <i>-0.009692</i>	0.012279 <i>0.013214</i>
aug-cc-pVTZ	-0.065285 <i>-0.066901</i>	-0.009785 <i>-0.009930</i>	0.014766 <i>0.015260</i>
aug-cc-pVQZ	-0.065040 <i>-0.067120</i>	-0.009732 <i>-0.009986</i>	0.015582 <i>0.015755</i>

Las filas impares (fuente normal) corresponden a los resultados ADFT-GIAO, mientras  
 que las filas pares (letra cursiva y color azul) corresponden a la DF-DFT-GIAO.

Finalmente, se validó la implementación ADFT-GIAO en deMon2k para calcular el tensor rotacional  $g$  de tres modelos de nanotubos de carbono, de pared simple, peapod y de pared doble. El número de átomos y las funciones de base están entre paréntesis, para cada modelo es 640 (9200), 820 (11900) y 1024 (14720) respectivamente. El gráfico 5 muestra paralelamente los tiempos que empleó el cálculo de SCF y el tensor de magnetizabilidad. Los tiempos mostrados en el cálculo del tensor rotacional  $g$  excluyen el tiempo del tensor de magnetizabilidad.

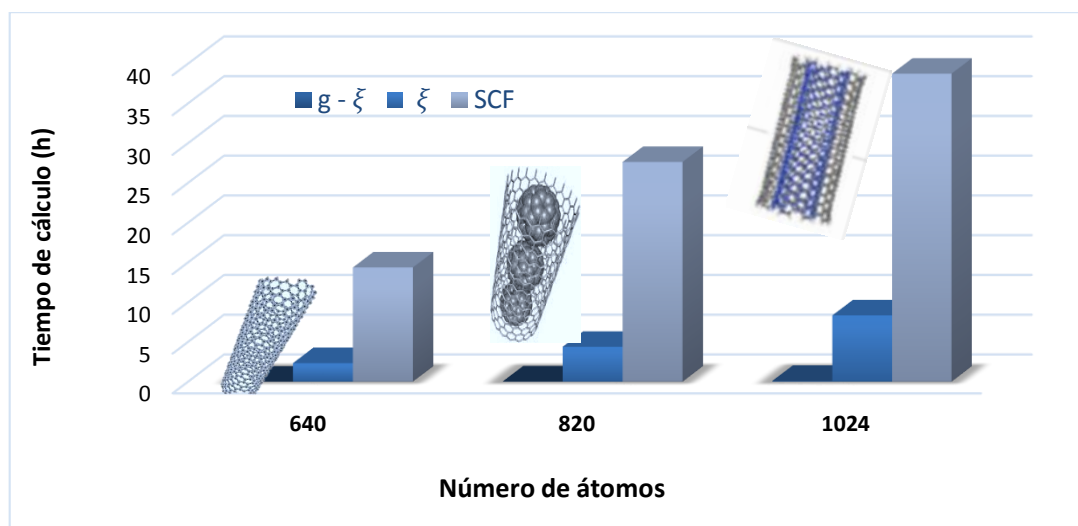


Gráfico 5 Tiempos de cálculo computacional del tensor rotacional  $g$  para nanotubos de carbón de pared simple, Peapod y Doble pared. Todos los cálculos fueron realizados con la metodología ADFT-GIAO OPBE/DZVP/A2. Los tiempos se refieren a un equipo de ocho núcleos

Como se observa en el Gráfico 5, el procedimiento SCF es por mucho, la tarea computacional más cara, representando el 40% del tiempo total en los tres sistemas. El cálculo del tensor de magnetizabilidad toma alrededor del 8% del tiempo total. Este tensor es el principal ingrediente para calcular el tensor rotacional  $g$ . Los tiempos de cómputo necesarios para el cálculo del tensor diamagnético  $\xi^d(\vec{R}_{CM})$  y la contribución nuclear  $g_{nuc}$ , son despreciables.

Los componentes calculados del tensor rotacional en los principales ejes de orientación para los tres modelos de nanotubos de carbono están representados en la Tabla 6.

*Tabla 6 Componentes del tensor rotacional  $g$  calculados para los Nanotubos de carbon de estudio [69]*

	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$
Pared Simple	-0.008869	0.001618	0.001618
Peapod	-0.008857	0.001169	0.001169
Doble pared	-0.006526	0.000962	0.000962

*<sup>a</sup>Los calculos fueron realizados con la metodologia OPBE/pVDZ/A2*

Los componentes de los tres modelos siguen la relación  $g_{xx} < g_{yy} = g_{zz}$ , reflejando la alta simetría de los modelos. Como se muestra en la Tabla 6, los elementos de la diagonal del tensor rotacional  $g$  del nanotubo de pared simple son mayores en magnitud que los de doble pared y peapod. Como el tensor rotacional  $g$  depende de la inversa del tensor de inercia, las moléculas atrapadas en el interior de un nanotubo de carbono disminuyen la capacidad del sistema para girar y también la capacidad generar un momento magnético inducido.



## Conclusiones

En el presente trabajo, el cálculo del tensor rotacional  $g$  con la metodología ADFT-GIAO se presenta como una técnica prácticamente indistinguible de las técnicas de cálculo convencional como DF-DFT-GIAO. La precisión en el cálculo del tensor rotacional  $g$  se mantiene al usar bases pequeñas (pVDZ y pVTZ) frente a bases de cálculo más grandes (pVQZ y pV5z) lo que representa una disminución considerable en el tiempo de cálculo.

Los cálculos de validación muestran que se alcanza mejor exactitud respecto a los datos experimentales con los funcionales GGA y grandes conjuntos básicos. La precisión en el cálculo de los componentes del tensor rotacional  $g$  se mantiene invariable al aumento de la zeta cuando se usan las bases de Dunning. En particular, la calidad de cálculo del tensor rotacional  $g$  con la metodología ADFT-GIAO OPBE/aug-cc-pCVQZ/GEN-A2 se compara favorablemente con la de los cálculos de CCSD.

Como resultado, la metodología ADFT-GIAO permite el cálculo del tensor rotacional  $g$  en tiempos extraordinariamente rápidos al estar libre de integración numérica. El cálculo del tensor rotacional  $g$  de pequeños nanosistemas como nanotubos de pared simple y doble pared así como nanotubos peapod implica un tamaño promedio del sistema de cálculo de alrededor de 1000 átomos con más de 14000 funciones de base, en tiempos razonables y con recursos moderados de cómputo.

Como un posible campo de estudio alternativo se propone seguir con el estudio del tensor rotacional  $g$  para moléculas de origen inorgánico, lo que representa un estudio interesante por la alta densidad electrónica de este grupo de moléculas.

## Bibliografía

- [1] W. Berestetzki, E. Lifschitz y L. P. Pitajewski, *Course of Theoretical Physics*, 2a. ed., vol. 4, Pergamon Press, 1993.
- [2] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Londres: Academic Press, 1992.
- [3] P. A. M. Dirac, «The Quantum Theory of the Electron,» *Royal Society Publishing*, vol. 117, nº 778, pp. 610-624, 1928.
- [4] W. Pauli, «Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons,» *Zeitschrift für Physik*, vol. 43, nº 9-10, pp. 601-623, 1927.
- [5] E. J. Konopinski, «An explicit physical interpretation of the electromagnetic vector potential is indicated as field momentum available for exchange with kinetic momenta of charged matter,» *American Journal of Physics*, vol. 5, nº 46, pp. 499-502, 1978.
- [6] A. Akhiezer y W. B. Berestetski, *Quantum Electrodynamics*, New York: Wiley Interscience, 1965.
- [7] P. Zeeman, «The Effect of Magnetisation on the Nature of Light Emitted by a Substance,» *Nature*, vol. 55, nº 1424, p. 347, 1987.
- [8] A. V. Hernández, ¿Qué es la mecánica cuántica Una aventura en la física?, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [9] G. D. Richard E. Dickerson, *Principios de química*, Barcelona: Reverté S.A. de C.V., 1992.
- [10] I. Levine, *Química Cuántica*, Madrid: Prentice Hall, 2001.

- [11] L. J. Peter William Atkins, Principios de química: los caminos del descubrimiento, Buenos Aires Argentina: Medica Panamericana, 2007.
- [12] E. F. T. A. P. French, Introducción a la física cuántica, Barcelona: Reverté, S.A. de C.V., 2003.
- [13] A. E. Schrödinger, «Phys,» vol. 4, nº 361 489, 1925.
- [14] L. a. G. Blackie& Son Ltd, paperson Wave Mechanics, 1928.
- [15] F. J. O. Charles P. Poole, Introducción a la nanotecnología, Barcelona: Reverté, S.A, 2007.
- [16] G. M. Paul Allen Tipler, Física para la ciencia y la tecnología, Barcelona, España: reverté, 2005.
- [17] T. E. F. French A. P., Introducción a la física cuántica, España: Reverté, S.A., 2003.
- [18] M. Born y J. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der Molekeln,» *Annalen der Physik*, vol. 389, nº 20, pp. 457-484, 2006.
- [19] J. Jackson, Classical Electrodynamics, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [20] R. E. Moss, Advance Molecular Quantum Mechanics, An Introduction to Relativistic Quantum Mechanics and Quantum Theory of Radiation, London: Chapman and Hall, Ltd., 1973.
- [21] R. P. Feynman, «Forces in Molecules,» *Physical Review*, vol. 56, pp. 340-343, 1939.
- [22] B. Zuñiga Gutierrez, *Cálculo de Tensores de Apantallamiento Magnético, Magnetizabilidad y de Acoplamiento entre Espines Nucleares con la Teoría de la Densidad Auxiliar*, México, 2011.

- [23] K. A. Kaczmarek, Handbook of Computational Chemistry, Leszczynski, Jerzy, 2012.
- [24] C. Bailey y E. Lorna, Química cuántica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2013.
- [25] P. S. Stepan, Molecular Electromagnetism: A Computational Chemistry Approach, New York: Oxford Graduate Texts, 2011.
- [26] J. Bort y J. Beltran, Química Teórica y Computacional, Universitat Jaume, 2000.
- [27] F. Jensen, Introducción a la Química Computacional, Denmark: John Wiley, 2006.
- [28] S. Fraga, Química Teórica, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.
- [29] P. Atkins y J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry, Buenos Aires: Panamericana S.A., 2008.
- [30] H. Sambe y R. H. Felton, «A new computational approach to Slater's SCF- $X\alpha$  equation,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, nº 3, p. 1122-1126, 1975.
- [31] J. U. R. J. M. d. C. A. M. Köster, «J. Chem. Phys.,» vol. 121, nº 3417, 2004.
- [32] J. Leszczynski, Handbook of Computational Chemistry, New York: Springer.
- [33] B. Dunlap, J. Connolly y J. R. Sabin, «On first-row diatomic molecules and local density models,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, nº 71, pp. 4993-4999, 1979.

- [34] V. R. Saunders, *Methods in Computational Physics*, Reidel, Dordrecht,: G. H. F. Diercksen and S. Wilson, 1983.
- [35] B. A. Z. Gutierrez, *Cálculo de Tensores de Apantallamiento Magnético, Magnetizabilidad y de Acoplamiento entre Espines Nucleares con la Teoría de la Densidad Auxiliar*, México, 2011.
- [36] W. Kutzelnigg, «Perturbation theory of relativistic corrections,» *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, nº 11, p. 202, 1989.
- [37] J. Gauss, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, vol. vol. 1, Germany: NIC serie Julich, 2000.
- [38] J. Gauss, K. Ruud y T. Helgaker, «Perturbation-dependent atomic orbitals for the calculation of spin-rotation constants and rotational  $g$  tensors,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, nº 7, pp. 2804-2812, 1996.
- [39] S. P. A. Sauer, *Molecular Electromagnetism: A Computational Chemistry Approach*, New York: Oxford Univ. Press, 2011.
- [40] L. Landau y E. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoret. Physik; Bd. 2: Klass. Feldtheorie*, Berlin: Akademie-Verlag, 1992.
- [41] R. Ditchfield, «Molecular orbital theory of magnetic shielding and magnetic susceptibility,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, nº 11, p. 5688–5691, 1972.
- [42] B. Dunlap y J. W. D. S. J. R. Connolly, «On first-row diatomic molecules and local density models,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 71, nº 12, p. 4993–4999, 1979.
- [43] J. W. Mintmire y B. I. Dunlap, «Fitting the Coulomb Potential Variationally in Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals Density-

- Functional Calculations.,» *Physical Review A*, vol. 25, nº 1, pp. 88-95, 1982.
- [44] J. W. Mintmire, J. R. Sabin y S. B. Trickey, «Local-Density Functional Methods in Two-Dimensionally Periodic Systems. Hydrogen and Beryllium Monolayers.,» *Physical Review B*, vol. 26, nº 4, p. 1743–1753, 1982.
- [45] A. M. Köster, «Hermite Gaussian Auxiliary Functions for the Variational Fitting of the Coulomb Potential in Density Functional Methods,» *The Journal of chemical physics*,, vol. 118, nº 22, p. 9943–9951, 2003.
- [46] W. Kutzelnigg, «Theory of Magnetic Susceptibilities and NMR Chemical Shifts in Terms of Localized Quantities,» *Israel Journal of Chemistry*, vol. 19, pp. 193-200, 1980.
- [47] B. Zuñiga-Gutierrez, G. Geudtner y A. M. Köster, «Magnetizability Tensors from Auxiliary Density Functional Theory,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, nº 094113, pp. 1-8, 2012.
- [48] J. L. Dodds, R. McWeeny y A. J. Sadlej, «Self-Consistent Perturbation Theory Generalization for Perturbation-Dependent NonOrthogonal Basis Set,» *Molecular Physics* , vol. 34, nº 6, p. 1779–1791, 1977.
- [49] A. M. Köster, J. U. Reveles y J. M. del Campo, «Calculation of Exchange–Correlation Potentials with Auxiliary Function Densities,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, nº 8, p. 3417–3424, 2004.
- [50] S. H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, «Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. Can. J. Phys.,» *Canadian Journal Physics*, vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.

- [51] A. D. Becke, «Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior,» *Physical Review A*, vol. 38, nº 6, p. 3098–3100, 1988.
- [52] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, «Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density,» *Physical Review B*, vol. 37, nº 2, p. 785–789, 1988.
- [53] N. C. Handy y A. J. Cohen, «Left–Right Correlation Energy. Mol. Phys. 2001, 99, 403–412.,» *Molecular Physics*, vol. 9, nº 5, pp. 403-412 , 2001.
- [54] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple,» *Physical Review Letters*, vol. 77, nº 18, p. 3865–3868, 1996.
- [55] B. Zuniga-Gutierrez, G. Geudtner y A. M. Köster, «NMR Shielding Tensors from Auxiliary Density Functional Theory,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, nº 124108, pp. 1-11, 2011.
- [56] A. Goursot, T. Mineva, J. M. Vásquez-Pérez, P. Calaminici, A. M. Köster y D. R. Salahub, «Contribution of High-Energy Conformations to NMR Chemical Shifts, a DFT-BOMD Study,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 860-867, 2013.
- [57] A. M. Koster, G. Geudtner, P. Calaminici, M. E. Casida, V. D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G. U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov y e. al., «deMon2k,» *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 00, pp. 1-8, 2011.
- [58] B. Dunlap, J. Connolly y J. R. Sabin, «First-row diatomic-molecules and local density models,» *The journal of Chemical Physics*, vol. 71, nº 12, p. 4993–4999, 1979.

- [59] A. Köster, J. Reveles y J. Del Campo, «Calculation of exchange-correlation potentials with auxiliary function densities,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, nº 8, p. 3417– 3424, 2004.
- [60] F. London, «The General Theory of Molecular Forces,» *Trans. Faraday Soc*, vol. 33, pp. 8-26, 1937.
- [61] K. Bak, P. Jørgensen, T. Helgaker, K. Ruud y H. Jensen, «Gaugeorigin independent multiconfigurational selfconsistentfield theory for,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, nº 11, pp. 8873-8887, 1993.
- [62] J. Olsen y P. Jørgensen, «Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, nº 7, pp. 3235-3264, 1985.
- [63] M. González, «La guía,» 03 agosto 2010. [En línea]. Available: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/dinamica-quimica-molecular>. [Último acceso: 04 septiembre 2015].
- [64] P. Calaminici, F. Janetzko, A. M. Köster, R. Mejia-Olvera y B. Zuniga-Gutierrez, «Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals: 3d transition metal systems,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, nº 044108, pp. 1-10, 2007.
- [65] P. A. M. Dirac, «Note on Exchange Phenomena in the Thomas– Fermi Atom.,» *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, nº 03, p. 376–385, 1930.
- [66] S. H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, «Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis,» *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.



- [67] D. E. Woon y T. H. Dunning, «Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. III. The Atoms Aluminum Through Argon.,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, p. 1358–1371, 1993 .
- [68] T. H. Dunning, «Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, n° 2, p. 1007–1023, 1989.
- [69] O. B. Lutnæs, A. M. Teale, T. Helgaker, D. J. Tozer, K. Ruud y J. Gauss, «Benchmarking Density-Functional-Theory Calculations of Rotational  $g$  Tensors and Magnetizabilities Using Accurate CoupledCluster Calculations,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, n° 024111, pp. 1-21, 2013.
- [70] W. H. Flygare, «Magnetic Interactions in Molecules and an Analysis of Molecular Electronic Charge Distribution from Magnetic Parameters,» *Chemical Reviews*, vol. 6, n° 653-687, p. 74, 1974.
- [71] T. Bredow, G. Geudtner y K. Jug, «MSINDO Parameterization for Third-Row Transition Metals,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 22, n° 8, pp. 861-887, 2001.
- [72] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm y E. Wimmer, «Optimization of Gaussian-Type Basis Sets for Local Spin Density Functional Calculations. Part I. Boron through Neon, Optimization Technique and Validation,» *Canadian Journal of Physics*, vol. 70, pp. 560-571, 1992.
- [73] G. Geudtner, F. Janetzko, A. M. Köster, A. Vela y P. Calaminici, «Parallelization of the deMon2k Code,» *Journal Computational of Chemistry*, vol. 27, pp. 483-490, 2006.
- [74] P. Calaminici, V. D. Dominguez-Soria, G. Geudtner, E. Hernández-Marín y A. M. Köster, «Parallelization of Three-Center Electron

- Repulsion Integrals. *Theor. Chem. Acc.*,» *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 115, pp. 221-226, 2006.
- [75] P. Calaminici, V. D. Dominguez-Soria, G. Geudtner, E. Hernández-Marín y A. M. Köster, «Parallelization of the Variational Fitting of the Coulomb Potential,» *Superficies y Vacío* , vol. 18, nº 1, pp. 1-5, 2005.
- [76] W. D. J. D., C. Mohn y T. Helgaker, «The Rotational  $g$  Tensor as a Benchmark for Density-Functional Theory Calculations of Molecular Magnetic Properties,» *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 1, nº 5, pp. 877-888, 2005.
- [77] K. Kahn, «Computational Chemistry Tutorial: 3. Building Molecules with MOLDEN,» Septiembre 2013. [En línea]. Available: [http://people.chem.ucsb.edu/kahn/kalju/chem126/public/molecules\\_zmatrix.html](http://people.chem.ucsb.edu/kahn/kalju/chem126/public/molecules_zmatrix.html). [Último acceso: 2015].
- [78] A. M. Tale, «Benchmarking density-functional theory.....,» *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, pp. 138-140, 2013.
- [79] B. Odom, D. Hanneke, B. D. Urso y Gabrielse, «New Measurement of the Electron Magnetic Moment Using a One-Electron Quantum Cyclotron,» *Physical Review Letters*, vol. 97, nº 3, p. 030801, 2006.
- [80] B. Odom, D. Hanneke, B. D'Urso y G. Grabielse, «New Measurement of the Electron Magnetic Moment Using a One-Electron Quantum Cyclotron,» *Physical Review Letters*, vol. 97, nº 030801, 2006.
- [81] J. W. Mintmire, J. R. Sabin y S. B. Trickey, «Local-density-functional methods in two-dimensionally periodic systems. Hydrogen and beryllium monolayers,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 26, nº 4, p. 1743, 1982.

## Apéndice A

Este apéndice contiene tablas de los valores calculados del tensor rotacional *g* por la metodología ADFT-GIAO y DF-DFT-GIAO con diferentes combinaciones de funcionales de intercambio y correlación VWN, OPBE y OLYP; así como el conjunto de bases pVXZ (X=D, T, Q, 5).

Tabla A-1 Cálculo del tensor rotacional empleando el conjunto de bases aug-cc-pVDZ

MOLÉCULA	ADFT-GIAO			RI-DFT-GIAO			VALOR EXPERIMENTAL
	VWN	OLYP	OPBE	VWN	OLYP	OPBE	
CO	-0.2876	-0.2858	-0.2903	-0.2879	-0.2847	-0.2896	-0.2689
CS	-0.2954	-0.2847	-0.2902	-0.2956	-0.2877	-0.2932	-0.2702
CSe	-0.2671	-0.2566	-0.2856	-0.2680	-0.2596	-0.2617	-0.2431
HC <sup>15</sup> N	-0.1032	-0.1047	-0.1059	-0.1043	-0.1034	-0.1054	-0.0904
FC <sup>15</sup> N	-0.0501	-0.0487	-0.0475	-0.0501	-0.0491	-0.0477	-0.0504
CIC <sup>15</sup> N	-0.0407	-0.0405	-0.0395	-0.0403	-0.0403	-0.0390	-0.0412
BrC <sup>15</sup> N	-0.0342	-0.0340	-0.0330	-0.0339	-0.0340	-0.0328	-0.0325
OCS	-0.0297	-0.0296	-0.0281	-0.0297	-0.0299	-0.0281	-0.0288
OC <sup>34</sup> S	-0.0292	-0.0290	-0.0276	-0.0291	-0.0293	-0.0276	-0.0282
O <sup>13</sup> CS	-0.0296	-0.0295	-0.0280	-0.0295	-0.0297	-0.0280	-0.0287
<sup>15</sup> NNO	-0.0779	-0.0774	-0.0747	-0.0777	-0.0779	-0.0749	-0.0761
<sup>14</sup> NNO	-0.0807	-0.0801	-0.0773	-0.0805	-0.0807	-0.0776	-0.0789
OC <sup>80</sup> Se	-0.0209	-0.0208	-0.0195	-0.0208	-0.0211	-0.0196	-0.0195
OC <sup>76</sup> Se	-0.0210	-0.0210	-0.0197	-0.0210	-0.0213	-0.0198	-0.0197
HCP	-0.0489	-0.0489	-0.0489	-0.0505	-0.0476	-0.0481	-0.0430
DCP	-0.0418	-0.0419	-0.0420	-0.0432	-0.0408	-0.0412	-0.0353
HBS	-0.0461	-0.0420	-0.0421	-0.0468	-0.0436	-0.0435	-0.0414
FCCH	-0.0075	-0.0078	-0.0057	-0.0082	-0.0086	-0.0064	-0.0077
<sup>35</sup> CICCH	-0.0063	-0.0070	-0.0054	-0.0064	-0.0070	-0.0052	-0.0063
<sup>37</sup> CICCH	-0.0061	-0.0068	-0.0052	-0.0062	-0.0069	-0.0050	-0.0060
<sup>79</sup> BrCCH	-0.0047	-0.0053	-0.0039	-0.0047	-0.0055	-0.0039	-0.0040
<sup>81</sup> BrCCH	-0.0046	-0.0053	-0.0039	-0.0047	-0.0054	-0.0039	-0.0039

$^{15}\text{NH}_3$	0.5172	0.4653	0.4683	0.5165	0.4726	0.4802	0.5000
	0.5734	0.5228	0.5256	0.5780	0.5289	0.5390	0.5630
$\text{CHF}_3$	-0.0361	-0.0374	-0.0350	-0.0373	-0.0377	-0.0363	-0.0359
	-0.0337	-0.0331	-0.0325	-0.0336	-0.0334	-0.0325	-0.0310
$\text{CH}_3^{14}\text{NC}$	-0.0603	-0.0620	-0.0596	-0.0605	-0.0621	-0.0596	-0.0546
	0.3348	0.2660	0.2687	0.3265	0.2761	0.2939	0.3100
$\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N}$	-0.0337	-0.0366	-0.0346	-0.0337	-0.0364	-0.0344	-0.0317
	0.3630	0.3000	0.3198	0.3536	0.3045	0.3216	0.3100
$\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{N}$	-0.0357	-0.0386	-0.0366	-0.0358	-0.0385	-0.0364	-0.0338
	0.3630	0.3000	0.3198	0.3537	0.3045	0.3216	0.3100
$\text{CD}_3\text{C}^{14}\text{N}$	-0.0336	-0.0359	-0.0342	-0.0336	-0.0358	-0.0340	-0.0315
	0.1817	0.1502	0.1601	0.1770	0.1524	0.1610	0.3100
$\text{CH}_3\text{F}$	-0.0635	-0.0643	-0.0584	-0.0640	-0.0665	-0.0603	-0.0620
	0.2929	0.2289	0.2429	0.2855	0.2336	0.2463	0.2650
$\text{CH}_3\text{Cl}$	-0.0176	-0.0196	-0.0165	-0.0166	-0.0194	-0.0140	-0.0165
	0.3264	0.2726	0.2917	0.3188	0.2720	0.2872	0.3050
$\text{C}_5\text{H}_8$ Methyl butadiene	-0.0671	-0.0662	-0.0629	-0.0679	-0.0673	-0.0649	-0.0621
	-0.0328	-0.0339	-0.0321	-0.0335	-0.0344	-0.0328	-0.0339
	0.0128	0.0084	0.0107	0.0123	0.0095	0.0116	0.0080
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ Acrolein	-0.6303	-0.5921	-0.5914	-0.6335	-0.5931	-0.5973	-0.5512
	-0.0594	-0.0586	-0.0581	-0.0598	-0.0590	-0.0584	-0.0567
	-0.0054	-0.0078	-0.0056	-0.0060	-0.0078	-0.0055	-0.0080
$\text{C}_3\text{H}_6$ Propene	-0.0871	-0.0945	-0.0875	-0.0909	-0.0956	-0.0904	-0.0789
	-0.0428	-0.0442	-0.0410	-0.0435	-0.0451	-0.0421	-0.0424
	0.0146	0.0093	0.0133	0.0143	0.0103	0.0143	0.0107
$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$ Propynal	-0.6014	-0.5697	-0.5690	-0.6070	-0.5707	-0.5730	-0.5530
	-0.0439	-0.0424	-0.0420	-0.0443	-0.0424	-0.0421	-0.0400
	-0.0140	-0.0150	-0.0132	-0.0145	-0.0149	-0.0135	-0.0150
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$ Methoxy methane	-0.0249	-0.0374	-0.0256	-0.0272	-0.0407	-0.0239	-0.0214
	-0.0207	-0.0236	-0.0200	-0.0211	-0.0234	-0.0205	-0.0210
	-0.0056	-0.0101	-0.0058	-0.0066	-0.0104	-0.0071	-0.0093
$\text{CH}_3\text{SCH}_3$ dimethyl sulfane	-0.0196	-0.0238	-0.0170	-0.0196	-0.0275	-0.0143	-0.0193
	-0.0074	-0.0095	-0.0068	-0.0067	-0.0079	-0.0043	-0.0083
	0.0030	-0.0007	0.0030	0.0030	-0.0005	0.0043	-0.0003
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ Acetaldehyde	-0.3979	-0.3827	-0.3742	-0.4024	-0.3838	-0.3808	-0.3609
	-0.0808	-0.0794	-0.0781	-0.0811	-0.0801	-0.0789	-0.0731
	-0.0243	-0.0264	-0.0231	-0.0244	-0.0268	-0.0236	-0.0245
$\text{H}_2\text{CO}$ Formaldehyde	-3.3283	-3.0301	-2.9893	-3.3041	-2.9808	-3.0401	-2.9017
	-0.2348	-0.2314	-0.2297	-0.2343	-0.2312	-0.2330	-0.2243
	-0.1009	-0.0977	-0.0864	-0.1025	-0.1057	-0.0962	-0.0994

<b>H<sub>2</sub>CS</b> Thioformalde hyde	-6.1472	-5.4558	-5.3327	-6.1585	-5.4699	-5.4491	-5.6202
	-0.1390	-0.1331	-0.1306	-0.1406	-0.1362	-0.1351	-0.1337
	-0.0200	-0.0220	-0.0140	-0.0212	-0.0248	-0.0155	-0.0239
<b>HCOOH</b> Formic acid	-0.2937	-0.2926	-0.2884	-0.2994	-0.2885	-0.2891	-0.2797
	-0.0934	-0.0916	-0.0909	-0.0937	-0.0927	-0.0915	-0.0903
	-0.0251	-0.0275	-0.0254	-0.0252	-0.0269	-0.0248	-0.0270
<b>HCONH<sub>2</sub></b> Formamide	-0.3076	-0.3009	-0.2958	-0.3137	-0.3001	-0.3001	-0.2843
	-0.0651	-0.0646	-0.0630	-0.0658	-0.0656	-0.0638	-0.0649
	-0.0076	-0.0107	-0.0078	-0.0078	-0.0100	-0.0072	-0.0117
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Glycoaldehyde	-0.1292	-0.1309	-0.1236	-0.1314	-0.1327	-0.1262	-0.1239
	-0.0787	-0.0756	-0.0748	-0.0788	-0.0763	-0.0754	-0.0726
	-0.0142	-0.0167	-0.0146	-0.0141	-0.0164	-0.0139	-0.0178
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Methyl formate	-0.1299	-0.1316	-0.1259	-0.1320	-0.1326	-0.1274	-0.1267
	-0.0403	-0.0416	-0.0397	-0.0410	-0.0419	-0.0402	-0.0391
	-0.0118	-0.0158	-0.0134	-0.0123	-0.0151	-0.0127	-0.0168
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> Ketene	-0.3904	-0.4847	-0.4665	-0.3945	-0.4695	-0.4342	-0.4182
	-0.0339	-0.0349	-0.0319	-0.0343	-0.0359	-0.0326	-0.0356
	-0.0238	-0.0275	-0.0254	-0.0242	-0.0272	-0.0249	-0.0238
<b>CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b> Difluoro methane	-0.0752	-0.0854	-0.0735	-0.0806	-0.0865	-0.0772	-0.0725
	-0.0409	-0.0413	-0.0393	-0.0413	-0.0419	-0.0396	-0.0411
	-0.0402	-0.0409	-0.0390	-0.0403	-0.0409	-0.0394	-0.0398
<b>F<sub>2</sub>CO</b> Carbonic difluoride	-0.0768	-0.0753	-0.0742	-0.0771	-0.0760	-0.0746	-0.0747
	-0.0600	-0.0590	-0.0582	-0.0602	-0.0594	-0.0583	-0.0568
	-0.0324	-0.0320	-0.0311	-0.0324	-0.0322	-0.0310	-0.0328
<b>HFCO</b> Formyl fluoride	-0.4616	-0.4561	-0.4530	-0.4670	-0.4511	-0.4529	-0.4227
	-0.0800	-0.0784	-0.0778	-0.0801	-0.0790	-0.0781	-0.0771
	-0.0365	-0.0381	-0.0359	-0.0369	-0.0377	-0.0360	-0.0371
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F</b> Fluoro ethene	-0.1770	-0.1781	-0.1742	-0.1811	-0.1782	-0.1768	-0.1533
	-0.0541	-0.0534	-0.0518	-0.0545	-0.0546	-0.0528	-0.0526
	-0.0016	-0.0056	-0.0026	-0.0019	-0.0045	-0.0016	-0.0037
<b>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub></b> 1,1-difluoro ethene	-0.0494	-0.0491	-0.0466	-0.0507	-0.0505	-0.0481	-0.0466
	-0.0435	-0.0446	-0.0430	-0.0440	-0.0449	-0.0429	-0.0421
	-0.0110	-0.0130	-0.0113	-0.0111	-0.0123	-0.0106	-0.0119
<b>CHFCHF</b> cis-difluoro ethene	-0.1077	-0.1089	-0.1028	-0.1098	-0.1112	-0.1048	-0.1015
	-0.0312	-0.0302	-0.0295	-0.0316	-0.0313	-0.0305	-0.0296
	-0.0151	-0.0162	-0.0144	-0.0152	-0.0160	-0.0143	-0.0158
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F</b> fluoro ethane	-0.0200	-0.0223	-0.0195	-0.0197	-0.0218	-0.0190	-0.0197
	-0.0094	-0.0131	-0.0099	-0.0096	-0.0129	-0.0097	-0.0124
	0.0282	0.0133	0.0250	0.0234	0.0102	0.0216	0.0185

<b>C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub></b> trifluoro ethene	-0.0530	-0.0532	-0.0504	-0.0542	-0.0547	-0.0521	-0.0503
	-0.0327	-0.0319	-0.0307	-0.0332	-0.0331	-0.0316	-0.0321
	-0.0165	-0.0169	-0.0159	-0.0165	-0.0169	-0.0158	-0.0170
<b>SO<sub>2</sub></b> Sulfur dioxide	-0.7532	-0.7618	-0.7659	-0.7572	-0.7550	-0.7634	-0.6043
	-0.1234	-0.1226	-0.1216	-0.1238	-0.1236	-0.1226	-0.1163
	-0.0761	-0.0757	-0.0741	-0.0763	-0.0759	-0.0744	-0.0887
<b>OF<sub>2</sub></b> Difluoro oxide	-0.2951	-0.2775	-0.2704	-0.2968	-0.2858	-0.2801	-0.2130
	-0.0780	-0.0763	-0.0744	-0.0778	-0.0769	-0.0749	-0.0680
	-0.0679	-0.0658	-0.0640	-0.0679	-0.0670	-0.0651	-0.0580
<b>HOF</b> Hypofluoro acid	-0.1334	-0.1308	-0.1268	-0.1324	-0.1333	-0.1281	-0.1190
	-0.0746	-0.0766	-0.0721	-0.0740	-0.0763	-0.0715	-0.0610
	0.6811	0.6347	0.6455	0.6747	0.6445	0.6494	0.6420
<b>H<sub>2</sub>O</b> Water	0.6351	0.5926	0.5952	0.6363	0.6009	0.6071	0.6450
	0.6670	0.6149	0.6260	0.6621	0.6293	0.6347	0.6570
	0.7271	0.6932	0.6956	0.7290	0.7007	0.7051	0.7180
<b>H<sub>2</sub>S</b> Hydrogen sulfide	0.2202	0.1427	0.1521	0.2487	0.1729	0.2037	0.1950
	0.2733	0.2172	0.2254	0.2844	0.2283	0.2500	0.2090
	0.4285	0.3777	0.3897	0.4405	0.3916	0.4131	0.3550
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Methylenecy clopropane	-0.0689	-0.0732	-0.0651	-0.0710	-0.0752	-0.0681	-0.0672
	-0.0232	-0.0251	-0.0224	-0.0238	-0.0259	-0.0232	-0.0231
	0.0272	0.0232	0.0255	0.0269	0.0236	0.0267	0.0244
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b> Cyclopropene	-0.1557	-0.1522	-0.1406	-0.1562	-0.1566	-0.1455	-0.1492
	-0.0949	-0.1004	-0.0978	-0.0957	-0.0994	-0.0968	-0.0897
	0.0540	0.0444	0.0480	0.0525	0.0453	0.0499	0.0536
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N</b> Aziridine	-0.0407	-0.0447	-0.0364	-0.0424	-0.0463	-0.0362	-0.0422
	0.0279	0.0187	0.0261	0.0263	0.0187	0.0261	0.0229
	0.0547	0.0467	0.0502	0.0536	0.0475	0.0512	0.0539
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b> Oxirane	-0.0990	-0.0984	-0.0907	-0.1002	-0.1022	-0.0929	-0.0946
	0.0207	0.0107	0.0179	0.0196	0.0118	0.0180	0.0189
	0.0339	0.0288	0.0312	0.0338	0.0292	0.0321	0.0318
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S</b> Thiirane	-0.0281	-0.0291	-0.0248	-0.0280	-0.0304	-0.0235	-0.0242
	-0.0124	-0.0213	-0.0139	-0.0139	-0.0198	-0.0107	-0.0159
	0.0498	0.0445	0.0470	0.0491	0.0451	0.0476	0.0487
<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b> Cyclopropen one	-0.3119	-0.3016	-0.2991	-0.3131	-0.3014	-0.3008	-0.2900
	-0.1008	-0.0983	-0.0953	-0.1024	-0.0992	-0.0977	-0.0963
	-0.0102	-0.0132	-0.0101	-0.0110	-0.0133	-0.0100	-0.0121
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Methyl cyclopropene	-0.0838	-0.0882	-0.0762	-0.0865	-0.0931	-0.0816	-0.0813
	-0.0280	-0.0299	-0.0270	-0.0281	-0.0302	-0.0275	-0.0261
	0.0192	0.0147	0.0170	0.0189	0.0157	0.0185	0.0166

<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Cyclobutene	-0.0709 -0.0539 -0.0174	-0.0713 -0.0579 -0.0217	-0.0651 -0.0545 -0.0174	-0.0718 -0.0547 -0.0177	-0.0737 -0.0584 -0.0227	-0.0670 -0.0550 -0.0191	-0.0663 -0.0516 -0.0219
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b> Oxetane	-0.0768 -0.0432 -0.0048	-0.0749 -0.0456 -0.0124	-0.0699 -0.0397 -0.0057	-0.0771 -0.0440 -0.0065	-0.0777 -0.0490 -0.0137	-0.0734 -0.0417 -0.0073	-0.0747 -0.0429 -0.0073
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> Methylene- cyclobutane	-0.0337 -0.0230 -0.0178	-0.0378 -0.0248 -0.0193	-0.0317 -0.0222 -0.0163	-0.0350 -0.0234 -0.0181	-0.0401 -0.0256 -0.0199	-0.0342 -0.0228 -0.0173	-0.0320 -0.0218 -0.0184
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O</b> Cyclobutanone	-0.0899 -0.0345 -0.0265	-0.0897 -0.0364 -0.0273	-0.0851 -0.0347 -0.0255	-0.0927 -0.0348 -0.0268	-0.0924 -0.0368 -0.0281	-0.0895 -0.0345 -0.0266	-0.0740 -0.0325 -0.0279
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> β- propiolactone	-0.0824 -0.0374 -0.0306	-0.0857 -0.0392 -0.0318	-0.0820 -0.0370 -0.0300	-0.0838 -0.0378 -0.0307	-0.0865 -0.0392 -0.0320	-0.0831 -0.0368 -0.0304	-0.0758 -0.0356 -0.0319
<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Diketene	-0.1181 -0.0344 -0.0161	-0.1189 -0.0349 -0.0174	-0.1153 -0.0336 -0.0160	-0.1195 -0.0346 -0.0162	-0.1199 -0.0351 -0.0173	-0.1173 -0.0337 -0.0159	-0.1091 -0.0324 -0.0169

## ESTADÍSTICAS

ERROR MEDIO	-0.0095	-0.0075	-0.0030	-0.0099	-0.0070	-0.0035
ERROR PORCENTUAL	0.1142	0.1132	0.0535	0.1234	0.1048	0.0560
DESV. ESTÁNDAR	0.0573	0.0233	0.0302	0.0572	0.0204	0.0247
COEF. CORRELACIÓN	0.9989	0.9981	0.9976	0.9989	0.9985	0.9979
PENDIENTE	0.9072	1.0108	1.0281	0.9070	1.0115	1.0080

Tabla A-2 Cálculo del tensor rotacional empleando el conjunto de bases aug-cc-pVTZ

MOLECULA	ADFT-GIAO			RI-DFT-GIAO			VALOR EXPERIMENTAL
	VWN	OLYP	OPBE	VWN	OLYP	OPBE	
CO	-0.2899	-0.2874	-0.2921	-0.2900	-0.2873	-0.2924	-0.2689
CS	-0.3007	-0.2905	-0.2968	-0.2996	-0.2910	-0.2973	-0.2702
CSe	-0.2730	-0.2613	-0.2644	-0.2721	-0.2630	-0.2659	-0.2431
HC <sup>15</sup> N	-0.1049	-0.1056	-0.1074	-0.1067	-0.1052	-0.1076	-0.0904
FC <sup>15</sup> N	-0.0510	-0.0496	-0.0484	-0.0510	-0.0498	-0.0484	-0.0504
CIC <sup>15</sup> N	-0.0416	-0.0417	-0.0406	-0.0412	-0.0412	-0.0399	-0.0412
BrC <sup>15</sup> N	-0.0349	-0.0350	-0.0340	-0.0346	-0.0348	-0.0336	-0.0325
OCS	-0.0304	-0.0306	-0.0291	-0.0303	-0.0307	-0.0290	-0.0288
OC <sup>34</sup> S	-0.0298	-0.0300	-0.0285	-0.0297	-0.0301	-0.0285	-0.0282
O <sup>13</sup> CS	-0.0302	-0.0304	-0.0289	-0.0302	-0.0305	-0.0289	-0.0287
<sup>15</sup> NNO	-0.0780	-0.0786	-0.0759	-0.0778	-0.0784	-0.0756	-0.0761
<sup>14</sup> NNO	-0.0808	-0.0814	-0.0786	-0.0806	-0.0812	-0.0783	-0.0789
OC <sup>80</sup> Se	-0.0215	-0.0215	-0.0203	-0.0214	-0.0218	-0.0204	-0.0195
OC <sup>76</sup> Se	-0.0217	-0.0217	-0.0205	-0.0216	-0.0220	-0.0206	-0.0197
HCP	-0.0513	-0.0505	-0.0512	-0.0527	-0.0496	-0.0504	-0.0430
DCP	-0.0439	-0.0433	-0.0439	-0.0450	-0.0424	-0.0431	-0.0353
HBS	-0.0485	-0.0445	-0.0443	-0.0491	-0.0450	-0.0450	-0.0414
FCCH	-0.0076	-0.0080	-0.0059	-0.0081	-0.0084	-0.0063	-0.0077
<sup>35</sup> CICCH	-0.0075	-0.0080	-0.0062	-0.0075	-0.0080	-0.0059	-0.0063
<sup>37</sup> CICCH	-0.0073	-0.0077	-0.0060	-0.0073	-0.0078	-0.0058	-0.0060
<sup>79</sup> BrCCH	-0.0056	-0.0065	-0.0048	-0.0055	-0.0062	-0.0045	-0.0040
<sup>81</sup> BrCCH	-0.0055	-0.0065	-0.0048	-0.0055	-0.0061	-0.0044	-0.0039
<sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	0.5169 0.5793	0.4630 0.5270	0.4687 0.5325	0.5140 0.5815	0.4756 0.5389	0.4857 0.5516	0.5000 0.5630
CHF <sub>3</sub>	-0.0358 -0.0341	-0.0367 -0.0333	-0.0345 -0.0324	-0.0374 -0.0339	-0.0378 -0.0335	-0.0362 -0.0325	-0.0359 -0.0310
CH <sub>3</sub> <sup>14</sup> NC	-0.0615 0.3404	-0.0637 0.2574	-0.0615 0.2794	-0.0617 0.3260	-0.0632 0.2749	-0.0607 0.2939	-0.0546 0.3100
CH <sub>3</sub> C <sup>15</sup> N	-0.0341 0.3669	-0.0378 0.2886	-0.0358 0.3074	-0.0343 0.3539	-0.0366 0.3045	-0.0346 0.3233	-0.0317 0.3100
CH <sub>3</sub> C <sup>14</sup> N	-0.0361 0.3669	-0.0399 0.2886	-0.0379 0.3074	-0.0364 0.3539	-0.0387 0.3045	-0.0366 0.3233	-0.0338 0.3100



<b>CD<sub>3</sub>C<sup>14</sup>N</b>	-0.0340	-0.0370	-0.0353	-0.0341	-0.0361	-0.0343	-0.0315
	0.1836	0.1444	0.1538	0.1771	0.1524	0.1618	0.3100
<b>CH<sub>3</sub>F</b>	-0.0636	-0.0664	-0.0604	-0.0643	-0.0667	-0.0603	-0.0620
	0.3000	0.2160	0.2348	0.2855	0.2363	0.2521	0.2650
<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	-0.0176	-0.0209	-0.0169	-0.0171	-0.0194	-0.0137	-0.0165
	0.3252	0.2639	0.2811	0.3157	0.2703	0.2885	0.3050
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> Methyl butediene	-0.0674	-0.0675	-0.0635	-0.0688	-0.0680	-0.0652	-0.0621
	-0.0331	-0.0349	-0.0324	-0.0342	-0.0350	-0.0332	-0.0339
	0.0125	0.0074	0.0097	0.0119	0.0091	0.0113	0.0080
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b> Acrolein	-0.6315	-0.5936	-0.5903	-0.6336	-0.5922	-0.5922	-0.5512
	-0.0600	-0.0590	-0.0580	-0.0603	-0.0593	-0.0593	-0.0567
	-0.0058	-0.0089	-0.0063	-0.0063	-0.0081	-0.0081	-0.0080
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b> Propene	-0.0894	-0.1009	-0.0918	-0.0937	-0.0970	-0.0970	-0.0789
	-0.0428	-0.0454	-0.0418	-0.0438	-0.0454	-0.0454	-0.0424
	0.0144	0.0068	0.0113	0.0136	0.0098	0.0098	0.0107
<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b> Propynal	-0.6043	-0.5714	-0.5718	-0.6064	-0.5698	-0.5739	-0.5530
	-0.0444	-0.0422	-0.0419	-0.0448	-0.0426	-0.0423	-0.0400
	-0.0140	-0.0151	-0.0133	-0.0146	-0.0149	-0.0133	-0.0150
<b>CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub></b> Methoxy methane	-0.0213	-0.0430	-0.0292	-0.0263	-0.0403	-0.0224	-0.0214
	-0.0210	-0.0245	-0.0206	-0.0217	-0.0238	-0.0207	-0.0210
	-0.0056	-0.0108	-0.0064	-0.0070	-0.0104	-0.0069	-0.0093
<b>CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub></b> dimethyl sulfane	-0.0199	-0.0266	-0.0186	-0.0204	-0.0279	-0.0140	-0.0193
	-0.0074	-0.0105	-0.0074	-0.0073	-0.0086	-0.0051	-0.0083
	0.0028	-0.0021	0.0021	0.0024	-0.0008	0.0041	-0.0003
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b> Acetaldehyde	-0.3979	-0.3852	-0.3773	-0.4013	-0.3822	-0.3799	-0.3609
	-0.0813	-0.0803	-0.0790	-0.0814	-0.0803	-0.0791	-0.0731
	-0.0245	-0.0282	-0.0245	-0.0248	-0.0272	-0.0238	-0.0245
<b>H<sub>2</sub>CO</b> Formaldehyde	-3.3232	-2.9546	-2.9497	-3.2779	-2.9609	-2.9712	-2.9017
	-0.2353	-0.2340	-0.2318	-0.2363	-0.2326	-0.2327	-0.2243
	-0.1011	-0.1051	-0.0909	-0.1021	-0.1052	-0.0934	-0.0994
<b>H<sub>2</sub>CS</b> Thioformalde hyde	-6.1411	-5.5247	-5.3919	-6.1275	-5.4562	-5.4598	-5.6202
	-0.1408	-0.1366	-0.1344	-0.1414	-0.1371	-0.1367	-0.1337
	-0.0239	-0.0298	-0.0199	-0.0244	-0.0273	-0.0172	-0.0239

<b>HCOOH</b> Formic acid	-0.2967 -0.0946 -0.0251	-0.2956 -0.0922 -0.0284	-0.2913 -0.0914 -0.0257	-0.3021 -0.0945 -0.0257	-0.2901 -0.0931 -0.0275	-0.2919 -0.0920 -0.0253	-0.2797 -0.0903 -0.0270
<b>HCONH<sub>2</sub></b> Formamide	-0.3135 -0.0661 -0.0078	-0.3057 -0.0653 -0.0119	-0.2999 -0.0636 -0.0086	-0.3174 -0.0666 -0.0084	-0.3023 -0.0660 -0.0106	-0.3030 -0.0642 -0.0077	-0.2843 -0.0649 -0.0117
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Glycoaldehyde	-0.1279 -0.0787 -0.0139	-0.1323 -0.0757 -0.0171	-0.1228 -0.0745 -0.0144	-0.1325 -0.0790 -0.0147	-0.1331 -0.0763 -0.0168	-0.1266 -0.0755 -0.0142	-0.1239 -0.0726 -0.0178
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Methyl formate	-0.1303 -0.0406 -0.0118	-0.1337 -0.0426 -0.0166	-0.1267 -0.0404 -0.0138	-0.1332 -0.0413 -0.0130	-0.1333 -0.0421 -0.0157	-0.1282 -0.0405 -0.0132	-0.1267 -0.0391 -0.0168
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> Ketene	-0.3958 -0.0342 -0.0241	-0.4917 -0.0364 -0.0288	-0.4770 -0.0332 -0.0265	-0.3992 -0.0346 -0.0245	-0.4668 -0.0361 -0.0273	-0.4259 -0.0329 -0.0250	-0.4182 -0.0356 -0.0238
<b>CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b> Difluoro methane	-0.0683 -0.0403 -0.0402	-0.0810 -0.0408 -0.0407	-0.0656 -0.0388 -0.0381	-0.0804 -0.0415 -0.0408	-0.0857 -0.0420 -0.0411	-0.0763 -0.0396 -0.0395	-0.0725 -0.0411 -0.0398
<b>F<sub>2</sub>CO</b> Carbonic difluoride	-0.0779 -0.0606 -0.0327	-0.0764 -0.0593 -0.0324	-0.0751 -0.0583 -0.0312	-0.0778 -0.0606 -0.0326	-0.0764 -0.0593 -0.0324	-0.0752 -0.0583 -0.0312	-0.0747 -0.0568 -0.0328
<b>HFCO</b> Formyl fluoride	-0.4634 -0.0808 -0.0364	-0.4583 -0.0789 -0.0386	-0.4553 -0.0781 -0.0359	-0.4691 -0.0808 -0.0373	-0.4516 -0.0793 -0.0382	-0.4548 -0.0785 -0.0363	-0.4227 -0.0771 -0.0371
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F</b> Fluoro ethene	-0.1776 -0.0551 -0.0014	-0.1821 -0.0544 -0.0071	-0.1738 -0.0530 -0.0038	-0.1836 -0.0552 -0.0022	-0.1797 -0.0552 -0.0051	-0.1785 -0.0534 -0.0022	-0.1533 -0.0526 -0.0037
<b>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub></b> 1,1-difluoro ethene	-0.0496 -0.0444 -0.0110	-0.0499 -0.0449 -0.0134	-0.0469 -0.0433 -0.0114	-0.0512 -0.0449 -0.0114	-0.0512 -0.0454 -0.0127	-0.0489 -0.0432 -0.0110	-0.0466 -0.0421 -0.0119
<b>CHFCHF</b> cis-difluoro ethene	-0.1088 -0.0315 -0.0150	-0.1104 -0.0305 -0.0168	-0.1037 -0.0295 -0.0147	-0.1117 -0.0319 -0.0156	-0.1129 -0.0315 -0.0165	-0.1063 -0.0308 -0.0147	-0.1015 -0.0296 -0.0158

<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F</b> fluoro ethane	-0.0201	-0.0234	-0.0205	-0.0200	-0.0222	-0.0194	-0.0197
	-0.0094	-0.0146	-0.0111	-0.0101	-0.0134	-0.0100	-0.0124
	0.0309	0.0081	0.0222	0.0220	0.0090	0.0214	0.0185
<b>C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub></b> trifluoro ethene	-0.0535	-0.0532	-0.0508	-0.0551	-0.0553	-0.0527	-0.0503
	-0.0333	-0.0322	-0.0310	-0.0335	-0.0334	-0.0319	-0.0321
	-0.0168	-0.0170	-0.0161	-0.0169	-0.0173	-0.0162	-0.0170
<b>SO<sub>2</sub></b> Sulfur dioxide	-0.7117	-0.7177	-0.7260	-0.7187	-0.7210	-0.7328	-0.6043
	-0.1237	-0.1222	-0.1211	-0.1242	-0.1237	-0.1229	-0.1163
	-0.0808	-0.0797	-0.0779	-0.0813	-0.0805	-0.0788	-0.0887
<b>OF<sub>2</sub></b> Difluoro oxide	-0.2848	-0.2674	-0.2589	-0.2877	-0.2765	-0.2704	-0.2130
	-0.0767	-0.0751	-0.0727	-0.0767	-0.0756	-0.0735	-0.0680
	-0.0665	-0.0643	-0.0621	-0.0667	-0.0656	-0.0636	-0.0580
<b>HO<sub>F</sub></b> Hypofluoro acid	-0.1314	-0.1286	-0.1239	-0.1306	-0.1309	-0.1257	-0.1190
	-0.0727	-0.0753	-0.0698	-0.0731	-0.0747	-0.0700	-0.0610
	0.6816	0.6303	0.6448	0.6715	0.6383	0.6429	0.6420
<b>H<sub>2</sub>O</b> Water	0.6514	0.6089	0.6125	0.6482	0.6140	0.6197	0.6450
	0.6689	0.6125	0.6279	0.6591	0.6254	0.6313	0.6570
	0.7277	0.6907	0.6952	0.7268	0.6958	0.7011	0.7180
<b>H<sub>2</sub>S</b> Hydrogen sulfide	0.2048	0.1149	0.1288	0.2228	0.1523	0.1895	0.1950
	0.2600	0.1920	0.2021	0.2616	0.2122	0.2369	0.2090
	0.4168	0.3577	0.3717	0.4231	0.3818	0.4050	0.3550
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Methylenecyclopropane	-0.0692	-0.0785	-0.0691	-0.0722	-0.0762	-0.0686	-0.0672
	-0.0229	-0.0266	-0.0233	-0.0239	-0.0260	-0.0233	-0.0231
	0.0277	0.0219	0.0247	0.0270	0.0235	0.0268	0.0244
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b> Cyclopropene	-0.1547	-0.1563	-0.1441	-0.1559	-0.1568	-0.1457	-0.1492
	-0.0940	-0.1034	-0.1004	-0.0957	-0.0989	-0.0969	-0.0897
	0.0545	0.0424	0.0456	0.0523	0.0451	0.0498	0.0536
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N</b> Aziridine	-0.0402	-0.0494	-0.0387	-0.0432	-0.0465	-0.0356	-0.0422
	0.0280	0.0148	0.0244	0.0258	0.0190	0.0269	0.0229
	0.0556	0.0451	0.0503	0.0535	0.0477	0.0517	0.0539
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b> Oxirane	-0.0988	-0.1023	-0.0924	-0.1014	-0.1031	-0.0932	-0.0946
	0.0206	0.0066	0.0161	0.0185	0.0113	0.0181	0.0189
	0.0345	0.0267	0.0312	0.0331	0.0284	0.0319	0.0318

<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S</b> Thiirane	-0.0282 -0.0142 0.0495	-0.0313 -0.0266 0.0430	-0.0250 -0.0179 0.0458	-0.0287 -0.0164 0.0486	-0.0305 -0.0211 0.0448	-0.0231 -0.0110 0.0475	-0.0242 -0.0159 0.0487
<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b> Cyclopropenone	-0.3113 -0.1011 -0.0100	-0.3019 -0.0982 -0.0139	-0.2987 -0.0953 -0.0104	-0.3121 -0.1025 -0.0112	-0.3004 -0.0993 -0.0137	-0.3006 -0.0979 -0.0103	-0.2900 -0.0963 -0.0121
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Methyl cyclopropene	-0.0822 -0.0277 0.0197	-0.0924 -0.0312 0.0138	-0.0800 -0.0283 0.0162	-0.0858 -0.0279 0.0189	-0.0935 -0.0302 0.0156	-0.0818 -0.0276 0.0184	-0.0813 -0.0261 0.0166
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Cyclobutene	-0.0695 -0.0535 -0.0171	-0.0738 -0.0609 -0.0230	-0.0666 -0.0558 -0.0186	-0.0718 -0.0557 -0.0175	-0.0736 -0.0583 -0.0227	-0.0668 -0.0544 -0.0188	-0.0663 -0.0516 -0.0219
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b> Oxetane	-0.0767 -0.0424 -0.0043	-0.0756 -0.0482 -0.0159	-0.0701 -0.0407 -0.0075	-0.0772 -0.0446 -0.0076	-0.0780 -0.0488 -0.0137	-0.0735 -0.0411 -0.0065	-0.0747 -0.0429 -0.0073
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> Methylenecy clobutane	-0.0340 -0.0227 -0.0174	-0.0414 -0.0262 -0.0196	-0.0344 -0.0226 -0.0164	-0.0361 -0.0237 -0.0177	-0.0406 -0.0256 -0.0196	-0.0342 -0.0227 -0.0170	-0.0320 -0.0218 -0.0184
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O</b> Cyclobutanone	-0.0902 -0.0347 -0.0265	-0.0920 -0.0380 -0.0279	-0.0871 -0.0357 -0.0257	-0.0926 -0.0352 -0.0268	-0.0920 -0.0369 -0.0279	-0.0890 -0.0344 -0.0261	-0.0740 -0.0325 -0.0279
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> β- propiolactone	-0.0823 -0.0370 -0.0306	-0.0878 -0.0399 -0.0322	-0.0826 -0.0370 -0.0302	-0.0846 -0.0381 -0.0308	-0.0867 -0.0394 -0.0322	-0.0831 -0.0370 -0.0305	-0.0758 -0.0356 -0.0319
<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Diketene	-0.1189 -0.0346 -0.0161	-0.1214 -0.0355 -0.0179	-0.1163 -0.0339 -0.0163	-0.1207 -0.0350 -0.0163	-0.1205 -0.0353 -0.0174	-0.1178 -0.0339 -0.0160	-0.1091 -0.0324 -0.0169

## ESTADÍSTICAS

ERROR MEDIO	-0.0094	-0.0091	-0.0041	-0.0103	-0.0070	-0.0033
ERROR PORCENTUAL	0.1130	0.1365	0.0676	0.1280	0.1061	0.0529
DESV. ESTÁNDAR	0.0559	0.0156	0.0242	0.0528	0.0187	0.0202
COEF. CORRELACIÓN	0.9991	0.9990	0.9985	0.9993	0.9989	0.9987
PENDIENTE	0.9085	1.0088	1.0244	0.9126	1.0156	1.0124

Tabla A-3 Cálculo del tensor rotacional empleando el conjunto de bases aug-cc-pVQZ

MOLÉCULA	ADFT-GIAO			RI-DFT-GIAO			VALOR EXPERIMENTAL
	VWN	OLYP	OPBE	VWN	OLYP	OPBE	
CO	-0.2901	-0.2863	-0.2906	-0.2905	-0.2872	-0.2923	-0.2689
CS	-0.3024	-0.2900	-0.2960	-0.3011	-0.2918	-0.2979	-0.2702
CSe	-0.2747	-0.2603	-0.2644	-0.2732	-0.2637	-0.2666	-0.2431
HC <sup>15</sup> N	-0.1057	-0.1054	-0.1077	-0.1073	-0.1054	-0.1078	-0.0904
FC <sup>15</sup> N	-0.0511	-0.0498	-0.0485	-0.0510	-0.0499	-0.0485	-0.0504
CIC <sup>15</sup> N	-0.0418	-0.0420	-0.0409	-0.0415	-0.0415	-0.0402	-0.0412
BrC <sup>15</sup> N	-0.0349	-0.0353	-0.0341	-0.0346	-0.0349	-0.0337	-0.0325
OCS	-0.0304	-0.0307	-0.0291	-0.0304	-0.0307	-0.0291	-0.0288
OC <sup>34</sup> S	-0.0299	-0.0301	-0.0286	-0.0298	-0.0302	-0.0286	-0.0282
O <sup>13</sup> CS	-0.0303	-0.0305	-0.0290	-0.0302	-0.0306	-0.0290	-0.0287
<sup>15</sup> NNO	-0.0779	-0.0787	-0.0759	-0.0778	-0.0784	-0.0756	-0.0761
<sup>14</sup> NNO	-0.0807	-0.0815	-0.0786	-0.0806	-0.0812	-0.0783	-0.0789
OC <sup>80</sup> Se	-0.0215	-0.0216	-0.0203	-0.0214	-0.0219	-0.0205	-0.0195
OC <sup>76</sup> Se	-0.0217	-0.0218	-0.0205	-0.0216	-0.0221	-0.0206	-0.0197
HCP	-0.0520	-0.0494	-0.0500	-0.0527	-0.0494	-0.0501	-0.0430
DCP	-0.0444	-0.0423	-0.0429	-0.0450	-0.0422	-0.0429	-0.0353
HBS	-0.0481	-0.0436	-0.0430	-0.0494	-0.0453	-0.0453	-0.0414
FCCH	-0.0079	-0.0081	-0.0061	-0.0082	-0.0085	-0.0064	-0.0077
<sup>35</sup> CICCH	-0.0078	-0.0086	-0.0067	-0.0078	-0.0083	-0.0063	-0.0063
<sup>37</sup> CICCH	-0.0076	-0.0084	-0.0065	-0.0076	-0.0081	-0.0061	-0.0060
<sup>79</sup> BrCCH	-0.0057	-0.0064	-0.0047	-0.0056	-0.0064	-0.0047	-0.0040
<sup>81</sup> BrCCH	-0.0056	-0.0063	-0.0047	-0.0056	-0.0064	-0.0047	-0.0039
<sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	0.5168	0.4653	0.4703	0.5143	0.4758	0.4858	0.5000
	0.5795	0.5278	0.5331	0.5816	0.5388	0.5513	0.5630
CHF <sub>3</sub>	-0.0358	-0.0370	-0.0346	-0.0374	-0.0378	-0.0363	-0.0359
	-0.0340	-0.0335	-0.0324	-0.0338	-0.0336	-0.0325	-0.0310
CH <sub>3</sub> <sup>14</sup> NC	-0.0616	-0.0636	-0.0612	-0.0619	-0.0634	-0.0609	-0.0546
	0.3377	0.2637	0.2807	0.3256	0.2744	0.2933	0.3100
CH <sub>3</sub> C <sup>15</sup> N	-0.0341	-0.0377	-0.0358	-0.0343	-0.0367	-0.0346	-0.0317
	0.3654	0.2891	0.3035	0.3534	0.3038	0.3223	0.3100
CH <sub>3</sub> C <sup>14</sup> N	-0.0362	-0.0398	-0.0379	-0.0364	-0.0388	-0.0367	-0.0338
	0.3654	0.2891	0.3035	0.3534	0.3038	0.3223	0.3100

<b>CD<sub>3</sub>C<sup>14</sup>N</b>	-0.0340 0.1828	-0.0370 0.1447	-0.0353 0.1519	-0.0342 0.1769	-0.0361 0.1520	-0.0343 0.1613	-0.0315 0.3100
<b>CH<sub>3</sub>F</b>	-0.0635 0.3033	-0.0657 0.2239	-0.0593 0.2456	-0.0644 0.2847	-0.0668 0.2356	-0.0605 0.2512	-0.0620 0.2650
<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	-0.0174 0.3236	-0.0217 0.2654	-0.0172 0.2781	-0.0173 0.3153	-0.0198 0.2698	-0.0141 0.2877	-0.0165 0.3050
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> Methyl butadiene	-0.0671 -0.0331 0.0124	-0.0669 -0.0346 0.0076	-0.0629 -0.0322 0.0098	-0.0688 -0.0343 0.0118	-0.0681 -0.0351 0.0090	-0.0654 -0.0333 0.0113	-0.0621 -0.0339 0.0080
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b> Acrolein	-0.6290 -0.0599 -0.0058	-0.5850 -0.0584 -0.0088	-0.5762 -0.0573 -0.0064	-0.6339 -0.0603 -0.0064	-0.5919 -0.0593 -0.0081	-0.5975 -0.0588 -0.0057	-0.5512 -0.0567 -0.0080
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b> Propene	-0.0884 -0.0423 0.0145	-0.0980 -0.0449 0.0072	-0.0869 -0.0410 0.0113	-0.0937 -0.0437 0.0136	-0.0972 -0.0454 0.0097	-0.0916 -0.0424 0.0139	-0.0789 -0.0424 0.0107
<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b> Propynal	-0.6053 -0.0446 -0.0142	-0.5668 -0.0422 -0.0153	-0.5648 -0.0418 -0.0134	-0.6072 -0.0448 -0.0146	-0.5700 -0.0427 -0.0149	-0.5740 -0.0424 -0.0133	-0.5530 -0.0400 -0.0150
<b>CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub></b> Methoxy methane	-0.0209 -0.0199 -0.0055	-0.0415 -0.0236 -0.0100	-0.0258 -0.0197 -0.0056	-0.0261 -0.0217 -0.0071	-0.0401 -0.0238 -0.0104	-0.0224 -0.0207 -0.0069	-0.0214 -0.0210 -0.0093
<b>CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub></b> dimethyl sulfane	-0.0197 -0.0075 0.0027	-0.0277 -0.0112 -0.0028	-0.0188 -0.0082 0.0012	-0.0208 -0.0076 0.0020	-0.0288 -0.0090 -0.0014	-0.0148 -0.0055 0.0036	-0.0193 -0.0083 -0.0003
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b> Acetaldehyde	-0.3958 -0.0811 -0.0243	-0.3805 -0.0800 -0.0284	-0.3654 -0.0778 -0.0247	-0.4017 -0.0815 -0.0248	-0.3821 -0.0803 -0.0273	-0.3798 -0.0791 -0.0238	-0.3609 -0.0731 -0.0245
<b>H<sub>2</sub>CO</b> Formaldehyde	-3.3229 -0.2354 -0.1003	-2.9601 -0.2335 -0.1059	-2.9436 -0.2311 -0.0914	-3.2791 -0.2364 -0.1022	-2.9566 -0.2325 -0.1053	-2.9654 -0.2326 -0.0934	-2.9017 -0.2243 -0.0994
<b>H<sub>2</sub>CS</b> Thioformalde hyde	-6.1320 -0.1403 -0.0255	-5.5258 -0.1360 -0.0336	-5.3878 -0.1328 -0.0241	-6.1465 -0.1414 -0.0252	-5.4558 -0.1370 -0.0285	-5.4672 -0.1366 -0.0183	-5.6202 -0.1337 -0.0239
<b>HCOOH</b> Formic acid	-0.3001 -0.0945 -0.0254	-0.2951 -0.0921 -0.0288	-0.2908 -0.0911 -0.0261	-0.3026 -0.0944 -0.0258	-0.2903 -0.0930 -0.0276	-0.2922 -0.0920 -0.0254	-0.2797 -0.0903 -0.0270

<b>HCONH<sub>2</sub></b> Formamide	-0.3159 -0.0661 -0.0078	-0.3047 -0.0650 -0.0119	-0.2985 -0.0633 -0.0086	-0.3180 -0.0665 -0.0084	-0.3028 -0.0660 -0.0106	-0.3035 -0.0642 -0.0077	-0.2843 -0.0649 -0.0117
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Glycoaldehyde	-0.1272 -0.0782 -0.0137	-0.1280 -0.0747 -0.0168	-0.1208 -0.0733 -0.0143	-0.1325 -0.0790 -0.0147	-0.1330 -0.0763 -0.0169	-0.1266 -0.0755 -0.0143	-0.1239 -0.0726 -0.0178
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Methyl formate	-0.1303 -0.0403 -0.0119	-0.1325 -0.0421 -0.0165	-0.1254 -0.0398 -0.0138	-0.1333 -0.0413 -0.0130	-0.1334 -0.0421 -0.0158	-0.1284 -0.0405 -0.0133	-0.1267 -0.0391 -0.0168
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> Ketene	-0.4045 -0.0342 -0.0243	-0.4857 -0.0363 -0.0285	-0.4795 -0.0331 -0.0263	-0.4006 -0.0346 -0.0246	-0.4701 -0.0363 -0.0275	-0.4314 -0.0330 -0.0251	-0.4182 -0.0356 -0.0238
<b>CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b> Difluoro methane	-0.0693 -0.0402 -0.0401	-0.0786 -0.0406 -0.0404	-0.0656 -0.0385 -0.0381	-0.0808 -0.0415 -0.0407	-0.0862 -0.0421 -0.0412	-0.0769 -0.0397 -0.0395	-0.0725 -0.0411 -0.0398
<b>F<sub>2</sub>CO</b> Carbonic difluoride	-0.0776 -0.0603 -0.0326	-0.0756 -0.0585 -0.0325	-0.0742 -0.0574 -0.0312	-0.0779 -0.0605 -0.0326	-0.0764 -0.0592 -0.0325	-0.0751 -0.0582 -0.0312	-0.0747 -0.0568 -0.0328
<b>HFCO</b> Formyl fluoride	-0.4668 -0.0807 -0.0366	-0.4584 -0.0787 -0.0391	-0.4548 -0.0778 -0.0362	-0.4695 -0.0808 -0.0373	-0.4516 -0.0793 -0.0382	-0.4547 -0.0786 -0.0363	-0.4227 -0.0771 -0.0371
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F</b> Fluoro ethene	-0.1778 -0.0549 -0.0015	-0.1794 -0.0541 -0.0068	-0.1698 -0.0525 -0.0035	-0.1838 -0.0552 -0.0023	-0.1797 -0.0552 -0.0052	-0.1788 -0.0534 -0.0023	-0.1533 -0.0526 -0.0037
<b>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub></b> 1,1-difluoro ethene	-0.0496 -0.0444 -0.0110	-0.0490 -0.0450 -0.0130	-0.0460 -0.0433 -0.0111	-0.0512 -0.0449 -0.0115	-0.0512 -0.0454 -0.0128	-0.0490 -0.0433 -0.0111	-0.0466 -0.0421 -0.0119
<b>CHFCHF</b> cis-difluoro ethene	-0.1090 -0.0314 -0.0149	-0.1104 -0.0302 -0.0167	-0.1032 -0.0292 -0.0144	-0.1117 -0.0318 -0.0156	-0.1129 -0.0314 -0.0165	-0.1065 -0.0307 -0.0147	-0.1015 -0.0296 -0.0158
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F</b> fluoro ethane	-0.0197 -0.0089 0.0320	-0.0232 -0.0142 0.0109	-0.0204 -0.0112 0.0225	-0.0200 -0.0100 0.0219	-0.0223 -0.0135 0.0087	-0.0195 -0.0101 0.0210	-0.0197 -0.0124 0.0185
<b>C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub></b> trifluoro ethene	-0.0537 -0.0332 -0.0167	-0.0536 -0.0324 -0.0172	-0.0507 -0.0310 -0.0161	-0.0551 -0.0335 -0.0169	-0.0552 -0.0334 -0.0173	-0.0527 -0.0319 -0.0162	-0.0503 -0.0321 -0.0170

<b>SO<sub>2</sub></b> Sulfur dioxide	-0.6987	-0.7079	-0.7162	-0.7048	-0.7079	-0.7197	-0.6043
	-0.1238	-0.1223	-0.1208	-0.1243	-0.1237	-0.1229	-0.1163
	-0.0827	-0.0813	-0.0796	-0.0832	-0.0821	-0.0804	-0.0887
<b>OF<sub>2</sub></b> Difluoro oxide	-0.2841	-0.2698	-0.2610	-0.2880	-0.2777	-0.2714	-0.2130
	-0.0765	-0.0755	-0.0730	-0.0767	-0.0757	-0.0736	-0.0680
	-0.0662	-0.0650	-0.0626	-0.0667	-0.0658	-0.0638	-0.0580
<b>HOF</b> Hypofluoro acid	-0.1309	-0.1298	-0.1250	-0.1307	-0.1313	-0.1261	-0.1190
	-0.0728	-0.0756	-0.0703	-0.0731	-0.0749	-0.0702	-0.0610
	0.6778	0.6338	0.6457	0.6708	0.6381	0.6422	0.6420
<b>H<sub>2</sub>O</b> Water	0.6492	0.6114	0.6128	0.6491	0.6150	0.6204	0.6450
	0.6626	0.6148	0.6239	0.6583	0.6249	0.6304	0.6570
	0.7254	0.6921	0.6949	0.7266	0.6955	0.7008	0.7180
<b>H<sub>2</sub>S</b> Hydrogen sulfide	0.1965	0.0979	0.1166	0.2117	0.1397	0.1777	0.1950
	0.2535	0.1782	0.1921	0.2531	0.2029	0.2278	0.2090
	0.4119	0.3456	0.3631	0.4164	0.3741	0.3977	0.3550
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Methylenecyclopropane	-0.0686	-0.0778	-0.0664	-0.0721	-0.0762	-0.0687	-0.0672
	-0.0226	-0.0266	-0.0227	-0.0239	-0.0261	-0.0233	-0.0231
	0.0277	0.0221	0.0252	0.0269	0.0233	0.0265	0.0244
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b> Cyclopropene	-0.1541	-0.1565	-0.1449	-0.1558	-0.1571	-0.1460	-0.1492
	-0.0943	-0.1033	-0.1001	-0.0959	-0.0991	-0.0971	-0.0897
	0.0539	0.0427	0.0457	0.0522	0.0449	0.0496	0.0536
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N</b> Aziridine	-0.0386	-0.0484	-0.0375	-0.0431	-0.0465	-0.0357	-0.0422
	0.0294	0.0160	0.0255	0.0258	0.0188	0.0266	0.0229
	0.0570	0.0464	0.0527	0.0534	0.0476	0.0516	0.0539
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b> Oxirane	-0.0974	-0.1010	-0.0907	-0.1014	-0.1032	-0.0934	-0.0946
	0.0227	0.0097	0.0195	0.0184	0.0111	0.0178	0.0189
	0.0361	0.0284	0.0339	0.0331	0.0283	0.0318	0.0318
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S</b> Thiirane	-0.0276	-0.0340	-0.0267	-0.0288	-0.0309	-0.0235	-0.0242
	-0.0148	-0.0290	-0.0209	-0.0172	-0.0222	-0.0122	-0.0159
	0.0495	0.0427	0.0457	0.0484	0.0445	0.0472	0.0487
<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b> Cyclopropenone	-0.3119	-0.2979	-0.2957	-0.3126	-0.3010	-0.3012	-0.2900
	-0.1013	-0.0976	-0.0947	-0.1025	-0.0995	-0.0981	-0.0963
	-0.0100	-0.0138	-0.0103	-0.0112	-0.0136	-0.0103	-0.0121
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Methyl cyclopropene	-0.0826	-0.0923	-0.0803	-0.0859	-0.0938	-0.0823	-0.0813
	-0.0275	-0.0311	-0.0284	-0.0279	-0.0302	-0.0276	-0.0261
	0.0196	0.0139	0.0159	0.0188	0.0155	0.0183	0.0166



<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Cyclobutene	-0.0682	-0.0721	-0.0647	-0.0718	-0.0738	-0.0671	-0.0663
	-0.0523	-0.0589	-0.0537	-0.0556	-0.0585	-0.0546	-0.0516
	-0.0166	-0.0229	-0.0183	-0.0174	-0.0226	-0.0188	-0.0219
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b> Oxetane	-0.0759	-0.0749	-0.0686	-0.0771	-0.0778	-0.0734	-0.0747
	-0.0411	-0.0469	-0.0392	-0.0445	-0.0490	-0.0413	-0.0429
	-0.0024	-0.0136	-0.0056	-0.0074	-0.0136	-0.0064	-0.0073
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> Methylenecyclobutane	-0.0334	-0.0426	-0.0345	-0.0361	-0.0409	-0.0345	-0.0320
	-0.0222	-0.0259	-0.0225	-0.0237	-0.0257	-0.0228	-0.0218
	-0.0173	-0.0194	-0.0165	-0.0177	-0.0197	-0.0170	-0.0184
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O</b> Cyclobutanone	-0.0895	-0.0921	-0.0841	-0.0928	-0.0922	-0.0892	-0.0740
	-0.0343	-0.0374	-0.0352	-0.0352	-0.0370	-0.0344	-0.0325
	-0.0264	-0.0276	-0.0255	-0.0268	-0.0279	-0.0261	-0.0279
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> $\beta$ -propiolactone	-0.0815	-0.0855	-0.0810	-0.0847	-0.0869	-0.0833	-0.0758
	-0.0367	-0.0384	-0.0366	-0.0381	-0.0394	-0.0370	-0.0356
	-0.0303	-0.0316	-0.0297	-0.0309	-0.0322	-0.0306	-0.0319
<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Diketene	-0.1182	-0.1203	-0.1144	-0.1207	-0.1206	-0.1180	-0.1091
	-0.0345	-0.0353	-0.0338	-0.0350	-0.0354	-0.0340	-0.0324
	-0.0161	-0.0178	-0.0162	-0.0163	-0.0175	-0.0161	-0.0169

## ESTADÍSTICAS

ERROR MEDIO	-0.0095	-0.0088	-0.0035	-0.0106	-0.0073	-0.0035
ERROR PORCENTUAL	0.1139	0.1318	0.0615	0.1323	0.1092	0.0561
DESV. ESTÁNDAR	0.0551	0.0155	0.0242	0.0536	0.0183	0.0190
COEF. CORRELACIÓN	0.9991	0.9990	0.9986	0.9993	0.9989	0.9989
PENDIENTE	0.9098	1.0087	1.0260	0.9109	1.0164	1.0122

Tabla A-4 Cálculo del tensor rotacional empleando el conjunto de bases aug-cc-pV5Z

MOLÉCULA	ADFT-GIAO			RI-DFT-GIAO			VALOR EXPERIMENTAL
	VWN	OLYP	OPBE	VWN	OLYP	OPBE	
CO	-0.2893	-0.2868	-0.2911	-0.2905	-0.2875	-0.2926	-0.2689
CS	-0.3029	-0.2906	-0.2965	-0.3019	-0.2925	-0.2988	-0.2702
CSe	-0.2750	-0.2611	-0.2640	-0.2735	-0.2639	-0.2668	-0.2431
HC <sup>15</sup> N	-0.1052	-0.1041	-0.1064	-0.1072	-0.1054	-0.1079	-0.0904
FC <sup>15</sup> N	-0.0510	-0.0500	-0.0486	-0.0510	-0.0499	-0.0485	-0.0504
CIC <sup>15</sup> N	-0.0419	-0.0422	-0.0411	-0.0417	-0.0417	-0.0404	-0.0412
BrC <sup>15</sup> N	-0.0348	-0.0351	-0.0341	-0.0346	-0.0348	-0.0337	-0.0325
OCS	-0.0305	-0.0308	-0.0292	-0.0304	-0.0308	-0.0291	-0.0288
OC <sup>34</sup> S	-0.0299	-0.0302	-0.0286	-0.0299	-0.0302	-0.0286	-0.0282
O <sup>13</sup> CS	-0.0303	-0.0307	-0.0290	-0.0303	-0.0306	-0.0290	-0.0287
<sup>15</sup> NNO	-0.0778	-0.0788	-0.0759	-0.0778	-0.0784	-0.0757	-0.0761
<sup>14</sup> NNO	-0.0805	-0.0816	-0.0786	-0.0806	-0.0812	-0.0783	-0.0789
OC <sup>80</sup> Se	-0.0215	-0.0217	-0.0203	-0.0214	-0.0218	-0.0204	-0.0195
OC <sup>76</sup> Se	-0.0217	-0.0219	-0.0205	-0.0216	-0.0220	-0.0206	-0.0197
HCP	-0.0525	-0.0487	-0.0495	-0.0529	-0.0495	-0.0502	-0.0430
DCP	-0.0449	-0.0417	-0.0425	-0.0452	-0.0423	-0.0430	-0.0353
HBS	-0.0465	-0.0428	-0.0410	-0.0493	-0.0452	-0.0452	-0.0414
FCCH	-0.0080	-0.0081	-0.0059	-0.0082	-0.0085	-0.0064	-0.0077
<sup>35</sup> CICCH	-0.0082	-0.0089	-0.0069	-0.0081	-0.0085	-0.0065	-0.0063
<sup>37</sup> CICCH	-0.0080	-0.0087	-0.0067	-0.0079	-0.0083	-0.0063	-0.0060
<sup>79</sup> BrCCH	-0.0057	-0.0065	-0.0047	-0.0056	-0.0063	-0.0046	-0.0040
<sup>81</sup> BrCCH	-0.0057	-0.0065	-0.0047	-0.0056	-0.0063	-0.0046	-0.0039
<sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	0.5177 0.5803	0.4660 0.5263	0.4754 0.5358	0.5143 0.5818	0.4755 0.5386	0.4853 0.5510	0.5000 0.5630
CHF <sub>3</sub>	-0.0359 -0.0338	-0.0356 -0.0334	-0.0345 -0.0323	-0.0374 -0.0338	-0.0378 -0.0335	-0.0363 -0.0325	-0.0359 -0.0310
CH <sub>3</sub> <sup>14</sup> NC	-0.0613 0.3311	-0.0639 0.2749	-0.0610 0.2920	-0.0619 0.3254	-0.0634 0.2735	-0.0610 0.2921	-0.0546 0.3100
CH <sub>3</sub> C <sup>15</sup> N	-0.0336 0.3662	-0.0370 0.2989	-0.0349 0.3149	-0.0343 0.3533	-0.0367 0.3031	-0.0347 0.3214	-0.0317 0.3100
CH <sub>3</sub> C <sup>14</sup> N	-0.0357 0.3662	-0.0392 0.2988	-0.0370 0.3150	-0.0364 0.3533	-0.0388 0.3031	-0.0367 0.3214	-0.0338 0.3100

<b>CD<sub>3</sub>C<sup>14</sup>N</b>	-0.0336 0.1833	-0.0364 0.1495	-0.0346 0.1577	-0.0342 0.1768	-0.0361 0.1517	-0.0343 0.1609	-0.0315 0.3100
<b>CH<sub>3</sub>F</b>	-0.0631 0.3100	-0.0648 0.2455	-0.0583 0.2586	-0.0643 0.2849	-0.0669 0.2352	-0.0606 0.2506	-0.0620 0.2650
<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	-0.0169 0.3252	-0.0221 0.2774	-0.0173 0.2867	-0.0175 0.3147	-0.0199 0.2686	-0.0142 0.2864	-0.0165 0.3050
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> Methyl butediene	-0.0662 -0.0328 0.0126	-0.0656 -0.0336 0.0085	-0.0614 -0.0317 0.0105	-0.0689 -0.0342 0.0126	-0.0681 -0.0351 0.0090	-0.0654 -0.0333 0.0112	-0.0621 -0.0339 0.0080
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b> Acrolein	-0.6224 -0.0595 -0.0053	-0.5763 -0.0581 -0.0088	-0.5624 -0.0571 -0.0060	-0.6329 -0.0603 -0.0064	-0.5908 -0.0592 -0.0081	-0.5964 -0.0587 -0.0057	-0.5512 -0.0567 -0.0080
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b> Propene	-0.0844 -0.0417 0.0152	-0.0895 -0.0434 0.0083	-0.0794 -0.0402 0.0128	-0.0934 -0.0437 0.0136	-0.0969 -0.0453 0.0096	-0.0914 -0.0423 0.0138	-0.0789 -0.0424 0.0107
<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b> Propynal	-0.6030 -0.0445 -0.0141	-0.5618 -0.0421 -0.0153	-0.5562 -0.0415 -0.0132	-0.6074 -0.0449 -0.0146	-0.5695 -0.0427 -0.0149	-0.5742 -0.0424 -0.0134	-0.5530 -0.0400 -0.0150
<b>CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub></b> Methoxy methane	-0.0203 -0.0188 -0.0051	-0.0361 -0.0224 -0.0086	-0.0216 -0.0188 -0.0049	-0.0257 -0.0217 -0.0070	-0.0399 -0.0238 -0.0103	-0.0222 -0.0207 -0.0069	-0.0214 -0.0210 -0.0093
<b>CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub></b> dimethyl sulfane	-0.0186 -0.0076 0.0029	-0.0301 -0.0115 -0.0027	-0.0197 -0.0090 0.0010	-0.0213 -0.0080 0.0016	-0.0292 -0.0093 -0.0017	-0.0153 -0.0058 0.0032	-0.0193 -0.0083 -0.0003
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b> Acetaldehyde	-0.3907 -0.0803 -0.0232	-0.3730 -0.0791 -0.0280	-0.3579 -0.0766 -0.0234	-0.4012 -0.0814 -0.0248	-0.3816 -0.0802 -0.0272	-0.3793 -0.0790 -0.0238	-0.3609 -0.0731 -0.0245
<b>H<sub>2</sub>CO</b> Formaldehyde	-3.3081 -0.2341 -0.0986	-2.9650 -0.2330 -0.1091	-2.9271 -0.2300 -0.0929	-3.2764 -0.2362 -0.1021	-2.9530 -0.2324 -0.1054	-2.9613 -0.2325 -0.0935	-2.9017 -0.2243 -0.0994
<b>H<sub>2</sub>CS</b> Thioformalde hyde	-6.1100 -0.1386 -0.0256	-5.5705 -0.1352 -0.0349	-5.3829 -0.1305 -0.0244	-6.1678 -0.1411 -0.0262	-5.4657 -0.1365 -0.0294	-5.4662 -0.1362 -0.0192	-5.6202 -0.1337 -0.0239
<b>HCOOH</b> Formic acid	-0.3000 -0.0944 -0.0252	-0.2921 -0.0921 -0.0287	-0.2867 -0.0910 -0.0258	-0.3029 -0.0944 -0.0258	-0.2907 -0.0930 -0.0276	-0.2925 -0.0919 -0.0254	-0.2797 -0.0903 -0.0270

<b>HCONH<sub>2</sub></b> Formamide	-0.3144	-0.3028	-0.2919	-0.3183	-0.3031	-0.3041	-0.2843
	-0.0660	-0.0648	-0.0631	-0.0664	-0.0660	-0.0642	-0.0649
	-0.0076	-0.0117	-0.0082	-0.0084	-0.0105	-0.0077	-0.0117
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Glycoaldehyde	-0.1268	-0.1280	-0.1200	-0.1325	-0.1331	-0.1267	-0.1239
	-0.0776	-0.0745	-0.0725	-0.0789	-0.0762	-0.0754	-0.0726
	-0.0133	-0.0167	-0.0140	-0.0147	-0.0169	-0.0143	-0.0178
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Methyl formate	-0.1297	-0.1301	-0.1237	-0.1333	-0.1334	-0.1284	-0.1267
	-0.0400	-0.0408	-0.0392	-0.0414	-0.0421	-0.0405	-0.0391
	-0.0119	-0.0161	-0.0134	-0.0131	-0.0158	-0.0134	-0.0168
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> Ketene	-0.4256	-0.5027	-0.4987	-0.4033	-0.4736	-0.4343	-0.4182
	-0.0341	-0.0360	-0.0328	-0.0347	-0.0363	-0.0331	-0.0356
	-0.0242	-0.0282	-0.0257	-0.0247	-0.0276	-0.0252	-0.0238
<b>CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b> Difluoro methane	-0.0700	-0.0770	-0.0654	-0.0808	-0.0864	-0.0768	-0.0725
	-0.0401	-0.0403	-0.0382	-0.0414	-0.0420	-0.0397	-0.0411
	-0.0399	-0.0401	-0.0379	-0.0407	-0.0411	-0.0395	-0.0398
<b>F<sub>2</sub>CO</b> Carbonic difluoride	-0.0776	-0.0756	-0.0741	-0.0779	-0.0764	-0.0752	-0.0747
	-0.0604	-0.0586	-0.0573	-0.0605	-0.0593	-0.0582	-0.0568
	-0.0325	-0.0325	-0.0312	-0.0326	-0.0324	-0.0312	-0.0328
<b>HFCO</b> Formyl fluoride	-0.4668	-0.4551	-0.4513	-0.4698	-0.4520	-0.4552	-0.4227
	-0.0805	-0.0787	-0.0776	-0.0807	-0.0793	-0.0785	-0.0771
	-0.0363	-0.0386	-0.0360	-0.0372	-0.0382	-0.0363	-0.0371
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F</b> Fluoro ethene	-0.1771	-0.1745	-0.1674	-0.1837	-0.1791	-0.1784	-0.1533
	-0.0545	-0.0537	-0.0516	-0.0551	-0.0550	-0.0533	-0.0526
	-0.0012	-0.0060	-0.0024	-0.0024	-0.0052	-0.0023	-0.0037
<b>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub></b> 1,1-difluoro ethene	-0.0494	-0.0486	-0.0459	-0.0512	-0.0511	-0.0488	-0.0466
	-0.0446	-0.0449	-0.0432	-0.0449	-0.0454	-0.0433	-0.0421
	-0.0108	-0.0128	-0.0108	-0.0115	-0.0128	-0.0111	-0.0119
<b>CHFCHF</b> cis-difluoro ethene	-0.1097	-0.1103	-0.1032	-0.1118	-0.1129	-0.1065	-0.1015
	-0.0312	-0.0301	-0.0290	-0.0318	-0.0313	-0.0306	-0.0296
	-0.0147	-0.0165	-0.0141	-0.0156	-0.0165	-0.0147	-0.0158
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F</b> fluoro ethane	-0.0193	-0.0226	-0.0197	-0.0200	-0.0223	-0.0194	-0.0197
	-0.0084	-0.0131	-0.0103	-0.0100	-0.0135	-0.0101	-0.0124
	0.0322	0.0166	0.0259	0.0219	0.0087	0.0209	0.0185
<b>C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub></b> trifluoro ethene	-0.0537	-0.0535	-0.0508	-0.0550	-0.0551	-0.0526	-0.0503
	-0.0332	-0.0326	-0.0312	-0.0335	-0.0333	-0.0318	-0.0321
	-0.0166	-0.0172	-0.0159	-0.0169	-0.0173	-0.0162	-0.0170

<b>SO<sub>2</sub></b> Sulfur dioxide	-0.6856	-0.6932	-0.7037	-0.6895	-0.6938	-0.7056	-0.6043
	-0.1240	-0.1225	-0.1211	-0.1243	-0.1237	-0.1229	-0.1163
	-0.0848	-0.0837	-0.0815	-0.0854	-0.0841	-0.0824	-0.0887
<b>OF<sub>2</sub></b> Difluoro oxide	-0.2836	-0.2687	-0.2611	-0.2878	-0.2775	-0.2712	-0.2130
	-0.0763	-0.0752	-0.0729	-0.0766	-0.0757	-0.0735	-0.0680
	-0.0660	-0.0647	-0.0624	-0.0666	-0.0658	-0.0638	-0.0580
<b>HOF</b> Hypofluoro acid	-0.1303	-0.1300	-0.1251	-0.1305	-0.1312	-0.1260	-0.1190
	-0.0719	-0.0751	-0.0694	-0.0729	-0.0748	-0.0701	-0.0610
	0.6818	0.6389	0.6555	0.6708	0.6382	0.6421	0.6420
<b>H<sub>2</sub>O</b> Water	0.6493	0.6122	0.6182	0.6496	0.6156	0.6209	0.6450
	0.6611	0.6172	0.6286	0.6580	0.6244	0.6298	0.6570
	0.7256	0.6916	0.6984	0.7266	0.6957	0.7008	0.7180
<b>H<sub>2</sub>S</b> Hydrogen sulfide	0.1925	0.1118	0.1344	0.2002	0.1279	0.1663	0.1950
	0.2538	0.1913	0.2124	0.2448	0.1945	0.2197	0.2090
	0.4139	0.3570	0.3813	0.4109	0.3682	0.3921	0.3550
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Methylenecy clopropane	-0.0659	-0.0724	-0.0632	-0.0719	-0.0760	-0.0684	-0.0672
	-0.0216	-0.0246	-0.0212	-0.0239	-0.0260	-0.0233	-0.0231
	0.0286	0.0231	0.0267	0.0268	0.0232	0.0264	0.0244
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b> Cyclopropene	-0.1541	-0.1560	-0.1443	-0.1559	-0.1571	-0.1460	-0.1492
	-0.0934	-0.1021	-0.0984	-0.0958	-0.0990	-0.0971	-0.0897
	0.0536	0.0435	0.0464	0.0521	0.0447	0.0494	0.0536
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N</b> Aziridine	-0.0363	-0.0425	-0.0332	-0.0428	-0.0463	-0.0355	-0.0422
	0.0314	0.0223	0.0280	0.0258	0.0188	0.0265	0.0229
	0.0593	0.0496	0.0549	0.0536	0.0478	0.0518	0.0539
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b> Oxirane	-0.0958	-0.0978	-0.0883	-0.1012	-0.1031	-0.0932	-0.0946
	0.0250	0.0158	0.0224	0.0185	0.0112	0.0179	0.0189
	0.0382	0.0312	0.0359	0.0333	0.0285	0.0320	0.0318
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S</b> Thiirane	-0.0256	-0.0322	-0.0250	-0.0288	-0.0310	-0.0235	-0.0242
	-0.0131	-0.0221	-0.0157	-0.0183	-0.0232	-0.0132	-0.0159
	0.0509	0.0440	0.0470	0.0483	0.0444	0.0471	0.0487
<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O</b> Cyclopropen one	-0.3109	-0.2952	-0.2933	-0.3127	-0.3010	-0.3012	-0.2900
	-0.1014	-0.0976	-0.0946	-0.1026	-0.0995	-0.0981	-0.0963
	-0.0098	-0.0130	-0.0097	-0.0111	-0.0135	-0.0102	-0.0121
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Methyl cyclopropene	-0.0817	-0.0907	-0.0778	-0.0866	-0.0940	-0.0824	-0.0813
	-0.0271	-0.0306	-0.0278	-0.0282	-0.0302	-0.0275	-0.0261
	0.0196	0.0146	0.0164	0.0189	0.0154	0.0183	0.0166

<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b> Cyclobutene	-0.0675	-0.0694	-0.0635	-0.0717	-0.0738	-0.0670	-0.0663
	-0.0512	-0.0548	-0.0521	-0.0554	-0.0582	-0.0544	-0.0516
	-0.0151	-0.0209	-0.0165	-0.0172	-0.0224	-0.0186	-0.0219
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b> Oxetane	-0.0741	-0.0732	-0.0673	-0.0770	-0.0777	-0.0733	-0.0747
	-0.0390	-0.0427	-0.0372	-0.0444	-0.0489	-0.0412	-0.0429
	-0.0012	-0.0088	-0.0034	-0.0074	-0.0136	-0.0065	-0.0073
<b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b> Methylenecyclobutane	-0.0303	-0.0422	-0.0300	-0.0362	-0.0409	-0.0345	-0.0320
	-0.0215	-0.0262	-0.0214	-0.0236	-0.0257	-0.0227	-0.0218
	-0.0167	-0.0201	-0.0155	-0.0178	-0.0197	-0.0170	-0.0184
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O</b> Cyclobutanone	-0.0868	-0.0880	-0.0802	-0.0928	-0.0922	-0.0893	-0.0740
	-0.0339	-0.0357	-0.0344	-0.0352	-0.0370	-0.0344	-0.0325
	-0.0259	-0.0268	-0.0249	-0.0268	-0.0279	-0.0261	-0.0279
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> $\beta$ -propiolactone	-0.0812	-0.0836	-0.0799	-0.0846	-0.0868	-0.0833	-0.0758
	-0.0368	-0.0383	-0.0363	-0.0381	-0.0394	-0.0370	-0.0356
	-0.0300	-0.0315	-0.0294	-0.0309	-0.0322	-0.0306	-0.0319
<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b> Diketene	-0.1176	-0.1172	-0.1127	-0.1207	-0.1205	-0.1179	-0.1091
	-0.0344	-0.0349	-0.0334	-0.0350	-0.0353	-0.0340	-0.0324
	-0.0158	-0.0176	-0.0158	-0.0163	-0.0174	-0.0161	-0.0169

## ESTADÍSTICAS

ERROR MEDIO	-0.0086	-0.0076	-0.0017	-0.0109	-0.0074	-0.0036
ERROR PORCENTUAL	0.1040	0.1138	0.0355	0.1352	0.1114	0.0577
DESV. ESTÁNDAR	0.0530	0.0136	0.0241	0.0546	0.0173	0.0184
COEF. CORRELACIÓN	0.9992	0.9992	0.9987	0.9994	0.9990	0.9990
PENDIENTE	0.9129	1.0024	1.0270	0.9091	1.0158	1.0131

## Apéndice B

### Matriz Z en MOLDEN

El punto de partida para realizar cálculos de propiedades moleculares, es obtener la geometría molecular del sistema, La geometría puede especificarse mediante las coordenadas cartesianas ( $x, y$  y  $z$ ) de los átomos con respecto a un sistema de referencia cualquiera. Por ejemplo, la molécula de agua está formada por tres átomos, al escribir sus coordenadas se obtendrán 9 valores que se representan en la tabla B-1.

*Tabla B-1 Coordenadas cartesianas de la molécula de agua.*

Átomo	x	y	z
O	0.000	0.000	0.000
H	0.757	0.586	0.000
H	-0.757	0.586	0.000

Dicha geometría molecular o distribución espacial determina muchas de las propiedades del sistema, se obtiene por cualquiera de los tres métodos [27] mencionados a continuación:

- 1) Coordenadas cartesianas
- 2) Coordenadas internas
- 3) A través de una interfaz gráfica.

La generación de coordenadas cartesianas de manera manual sólo se cumple para pequeñas moléculas. Cabe señalar, que la geometría se toma a partir de fuentes externas, tales como una estructura de rayos X.

Por otro lado, la obtención de las coordenadas internas, tales como longitudes de enlaces y ángulos formados por los átomos, son relativamente sencillos, incluso para moléculas grandes [27].

Una interfaz gráfica es valiosa, ayuda para utilizar el método denominado matriz-Z, en donde se determina la distancia del enlace que une a dos átomos, así como el ángulo formado por tres átomos y su ángulo de torsión formado por cuatro átomos (ángulo diedro).

Para describir la molécula del agua H<sub>2</sub>O mediante sus coordenadas internas, se construirá una matriz-Z que concentrará todos los valores de la molécula.

*Tabla B-2. Coordenadas internas de la molécula de agua*

Átomo	Elemento	Átomo de enlace	Distancia de enlace	Átomo con el que se forma el ángulo	Ángulo
1	O				
2	H	1	0.958		
3	H	1	0.958	2	104.5

Como se observa en la matriz-Z de la tabla A-1 obtenida de forma manual, el primer átomo no tiene parámetros, ya que se toma como origen, para especificar el segundo átomo sólo es necesario dar la distancia respecto del primero, para declarar el tercer átomo se especifica la distancia respecto del primero y el ángulo respecto del segundo.

Para la edición y construcción de la matriz-Z se cuenta con el paquetes computacionales para procesamiento de estructuras moleculares y electrónicas, en este caso se emplea el paquete conocido como MOLDEN, dentro de sus principales características es representar orbitales moleculares o densidad electrónica como gráficos de contorno o en 3D, animaciones de reacciones y vibraciones moleculares.



La energía potencial de una molécula depende de  $3N - 6$  variables, donde  $N$  es el número de átomos, por éste planteamiento matemático, se observa que al aumentar el número de átomos también aumenta el número de variables, esto genera sistemas muy complejos de resolver. No obstante, la energía potencial, también se puede determinar por las coordenadas internas o disposición relativa de sus enlaces, es decir mediante el método de matriz-Z, utilizando las distancias y los ángulos que forman los enlaces, así como por sus ángulos diedros.

Empleando el paquete MOLDEN, se detallará la construcción de moléculas de tipo lineal, planar, tetraédrica o angular, en el programa MOLDEN [77].

A manera de ejemplo se toma la molécula del agua, como primer paso:

- Se escribe el nombre de la molécula en MOLDEN, para generar el archivo.
- Se asigna nombre en la estación de trabajo de Linux, de la siguiente forma **H<sub>2</sub>O.pdb Molden**. En donde aparecerá un área gráfica y el área de control de Molden, como se muestra en la Figura B-1.

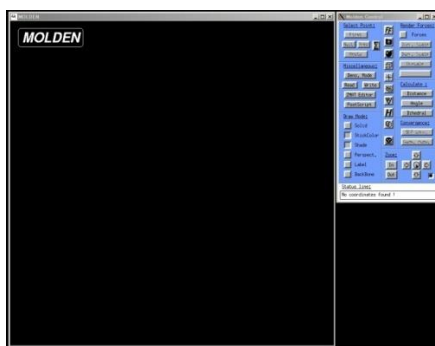


Figura B-1 Plataforma de MOLDEN

- Se abre el editor matriz-Z pulsando el botón **Editor ZMAT** y se escribe **Sí** para crear una nueva, como la mostrada en la Figura B-2.

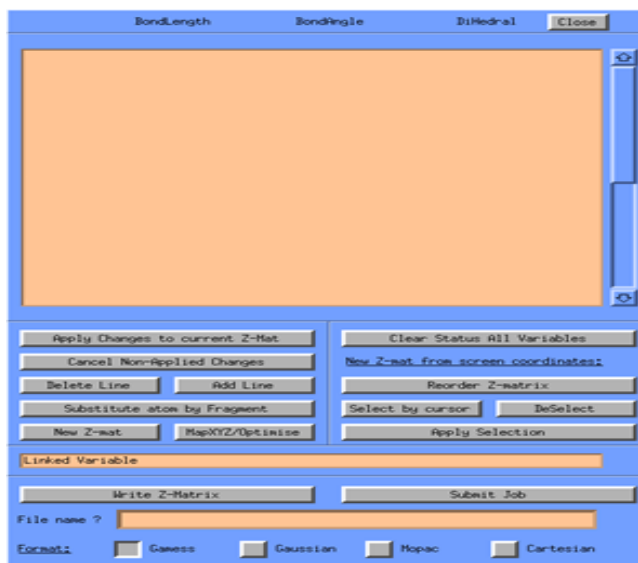


Figura B-2 Editor Matriz-Z

- Se pulsa el comando **Add Line** para crear una línea en la matriz-Z, como se observa en la Figura B-3

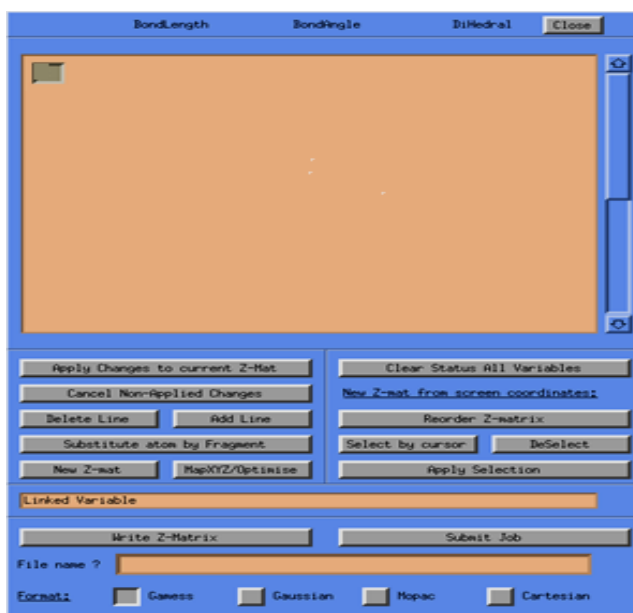


Figura B-3 Creación de primera línea de la matriz-Z

- Para iniciar a describir la matriz-Z de la molécula se agregar el átomo de oxígeno seleccionando el elemento de la tabla periódica que aparece al agregar la línea, Figura B-4.

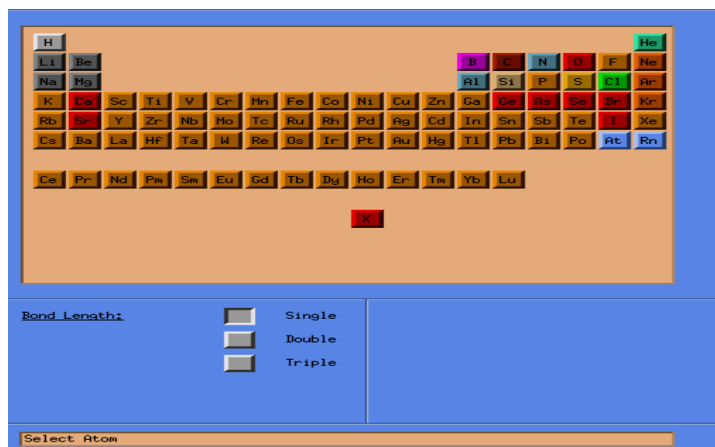


Figura B-4 Tabla periódica de los elementos

En la Figura B-5 se observa la primera línea con el átomo de oxígeno de la molécula del agua.



Figura B-5 Primera línea con el átomo de oxígeno.

- En la Figura B-6 se observa la inserción del segundo átomo, se pulsa el comando **Add Line**, primero se selecciona de la tabla el átomo y el tipo de enlace (sencillo, doble, triple), en automático se crean dos espacios en la misma línea donde se agrega el número del átomo con el que se enlaza y la longitud del enlace.



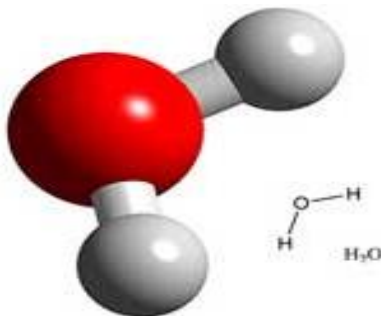
Figura B-6 Inserción del segundo átomo

- Para agregar el tercer átomo (Figura B-7), se sigue el mismo procedimiento, se pulsa el comando **Add Line** para crear otra línea, se agrega el tercer átomo y en automático se generan cuatro espacios, para ingresar el número de átomo con el que se enlaza, la longitud del enlace, el tercer átomo con el que forma un ángulo y el valor del ángulo.



*Figura B-7 Inserción del tercer átomo*

La Figura B-8 muestra la molécula del agua construida con el modelo de bolas y palos del programa MOLDEN, por las características del programa de visualización, la molécula se puede rotar, cambiar de aspecto, simular su dinámica, entre otros.



*Figura A-8 Molécula del agua en MOLDEN*

Para moléculas de más de 3 átomos, el ingreso a partir del cuarto átomo sigue el mismo proceso, creándose una línea con seis espacios por átomo, donde se ingresa: el número del átomo con el que se enlaza, la longitud de ese enlace, el número del átomo con el que forma un ángulo y el valor de ése ángulo, así como

el cuarto átomo con el que forma el ángulo de torsión o diedro y el valor del mismo, obteniendo la matriz de la Figura B-9.

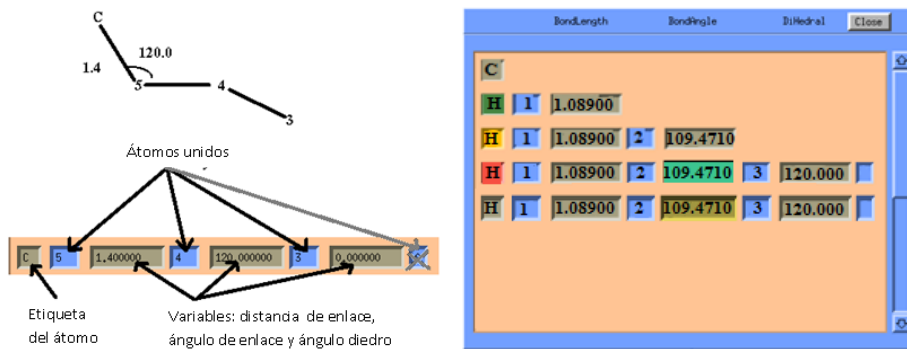


Figura B-9 Inserción de valores en MOLDEN a partir del cuarto átomo.

En el visualizador Molden, se pueden hacer modificaciones aún después de la construcción de la molécula, para ello se emplea el botón Reordenar Z-matriz, esto ayuda a lograr la simetría deseada o para eliminar átomos. Otra ventaja de Molden, es el realizar ajustes de longitudes de enlace y ángulos de enlace para reflejar la geometría local de la molécula.

Importante considerar que todos los ángulos de enlace deben tener un valor inferior a  $180^\circ$ , no así los ángulos diedros que pueden tener cualquier valor entre  $-360^\circ$  y  $+360^\circ$ .

En ocasiones para lograr la simetría de la molécula en la obtención de la matriz z, es necesario emplear átomos ficticios que faciliten la construcción de la misma, Figura A-11; esto se presentará principalmente para moléculas altamente simétricas o moléculas con grupos lineales.



Figura B-11 Matriz-Z de una molécula simétrica (HCN)

Una vez construida la matriz-Z, se manda llamar el archivo creado en MOLDEN desde deMon2k, con el nombre que se le ha asignado a la molécula, al mismo tiempo se crea un código de entrada o input como se muestra a continuación:

Vi:	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O_28
Title:	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O_28
Symmetry:	on
Basis:	aug-cc-pvdz
Auxis:	GEN-A2
Vxctype:	VWN auxis
Magnetizability:	
Geometry:	Z-matrix

## Anexos

### Presentaciones:

**Cartel:** CÁLCULO EFICIENTE DE LAS CONSTANTES DE ESPÍN-ROTACIÓN USANDO LA TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD AUXILIAR. Zuñiga-Gutierrez B. A.; Camacho-Gonzalez, M. A.; Simón-Bastida, P.; Bendaña-Castillo, A.; Calaminici, P.; Köster, A. M. XII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica 2013, Queretero, Qro. 13 al 16 de noviembre 2013.

**Cartel:** CÁLCULO EFICIENTE DE LAS CONSTANTES DE ESPÍN-ROTACIÓN USANDO LA TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD AUXILIAR. Zuñiga-Gutierrez B. A.; Camacho-Gonzalez, M. A.; Simón-Bastida, P.; Bendaña-Castillo, A.; Calaminici, P.; Köster, A. M. NANOCyTEC 2015, 4to. Congreso de Nanociencias y Tecnología, Queretero, Qro. 14 al 16 de octubre 2015.

**Cartel:** CÁLCULO EFICIENTE DEL TENSOR ROTACIONAL-G USANDO LA TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD AUXILIAR. Zuñiga-Gutierrez B. A.; Camacho-Gonzalez, M. A.; Simón-Bastida, P.; Bendaña-Castillo, A.; Calaminici, P.; Köster, A. M. XII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica 2013, Queretero, Qro. 13 al 16 de noviembre 2013.

**Cartel:** CÁLCULO EFICIENTE DEL TENSOR ROTACIONAL-G USANDO LA TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD AUXILIAR. Zuñiga-Gutierrez B. A.; Camacho-Gonzalez, M. A.; Simón-Bastida, P.; Bendaña-Castillo, A.; Calaminici, P.; Köster, A. M. NANOCyTEC 2015, 4to. Congreso de Nanociencias y Tecnología, Queretero, Qro. 14 al 16 de octubre 2015.

## Publicaciones

Zuñiga-Gutierrez B. A.; Camacho-Gonzalez, M. A.; Simón-Bastida, P.; Bendaña-Castillo, A.; Calaminici, P.; Köster, A. M. **Efficient Calculation of the Rotational  $g$  Tensor from Auxiliary Density Functional Theory.** The Journal of Physical Chemistry A. DOI: 10.1021/jp505169k.

Zuñiga-Gutierrez B. A.; Camacho-Gonzalez, M. A.; Simón-Bastida, P.; Bendaña-Castillo, A.; Calaminici, P.; Köster, A. M. **Efficient Calculation of Nuclear Spin-Rotation Constants from Auxiliary Density Functional Theory.** The Journal of Physical Chemistry A. DOI:10.1063/1.4929999