

CBPF-MO-001/89

VI^a ESCOLA LATINO-AMERICANA DE QUÍMICA TEÓRICA (ELAQT)
(Rio de Janeiro, CBPF, 11 a 17/09/1988)

Vol. 1

Conferências

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	1
PROGRAMA.....	3-8
1 M. GARCIA-SUCRE - Métodos de escalamiento real y complejo en átomos y moléculas.....	9-36
2 Renato CONTRERAS, Luis A. PADILLA, J.S. GÓMEZ and Arie AIZMAN - Local dielectric effects and the calculation of thermodynamic functions of ion solvation within a born continuum approach.....	37-59
3 Donald ELLIS - Bonding and interaction of molecules with surfaces.....	61-85
4 Jacob KATRIEL - Hund's rule.....	87-106
5 Ramon CARBÓ y Blanca CALABUIG - Proyecto para el desarrollo de um sistema de cálculo, basado en ordenadores tipo PC-compatible, para ser empleado en enseñanza e investigación de química teórica.....	107-31
6 Ramon CARBÓ y Blanca CALABUIG - Sobre las medidas de semejanza molecular: una conexión entre química cuantica e inteligencia artificial.....	133-49
7 José Manuel RIVEROS - Dinâmica e superfície de energia potencial de reações ion-molécula.....	151-59
8 Yvonne MASCARENHAS - Refinamento de estruturas cristalinas de macromoléculas e dinâmica molecular	161-92
9 Milan TRSIC - Método Hartree-Fock integral.....	193-97
10 Claudio COSTA NETO - Geoquímica orgânica teórica.....	199-202
11 Juan Jorge Parera LÓPEZ - Ocorrimento relativista de los niveles atómicos de energia.....	203-27
12 R.H. CONTRERAS, C.G. GIRIBET y M.C. RUIZ de AZÚA - El origen electrónico de los parámetros de RMN.....	229-77
13 R.A. BONHAM and R.S. BARBIERI - Some experimental aspects of electron correlation in molecules.....	279-94
LISTA DE PARTICIPANTES.....	295-99

APRESENTAÇÃO

A VI Escola Latino-Americana de Química Teórica teve lugar, de 11 a 17 de setembro de 1988, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, no Rio de Janeiro.

Agradecemos às entidades patrocinadoras do evento pelo apoio, bem como a presença e a compreensão de todos os participantes, em face das difíceis circunstâncias econômico-financeiras que enfrentaram.

A realização deste evento só foi viável devido à infraestrutura oferecida pelo CBPF, particularmente a Área de Publicações, cujos funcionários tornaram possível a presente publicação.

Neste primeiro volume, agrupamos todas as palestras proferidas na ELAQT. Os cursos aparecem no segundo e no terceiro volumes.

Myriam M. Segre de Giambiagi
pelo comitê Organizador

Programa

CURSOS

- I - Teoria de Espalhamento e Reações Químicas.
Aron Kuppermann, CALTECH, E.U.A..
- II - Fuerzas Intermoleculares.
Oswaldo Goscinski, Universidade de Uppsala, Suécia.
- III - Sur Quelques Concepts Fondamentaux Utilisés en Chimie Quantique.
Alexandre Laforgue, Universidade de Reims, França.
- IV - Métodos de cálculo e Computação em Química Teórica.
Alfredo Mayall Simas (coordenador, Univ. Fed. de Pernambuco), Luiz Carlos Gomide Freitas (Univ. Fed. de São Carlos), Sylvio Canuto (Univ. Fed. de Pernambuco), Marco Antonio Chaer Nascimento (Univ. Fed. do Rio de Janeiro) Yoshiyuki Hase (Univ. Est. de Campinas) e Fernando R. Ornellas (Univ. de São Paulo).

PALESTRAS

1. Métodos de Escalamiento Real y Complejo en Átomos y Moléculas.
Máximo Garcia Sucre, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela.
2. Modelos Teóricos para el Análisis de Reactividad Química en Fase Condensada.
Renato Contreras, Universidade do Chile, Chile.
3. Efectos Relativísticos en la Interacción entre Electrones Atómicos.
J.J. Parera, Universidade do Oriente, Cuba.
4. Técnicas de Inteligência Artificial y Química Cuántica.
Ramón Carbó, Universidade de Gerona, Espanha.
5. Dinâmica e Superfície de Energia Potencial de Reações Ion-Molécula.
José Manuel Riveros, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
6. El Origen Electrónico de los Parámetros de RMN.
Rubén Contreras, Universidade de Buenos Aires, Argentina.
7. Bonding and Interaction of Molecules with Surfaces.
Donald E. Ellis, Northwestern University, E.U.A..
8. Método Hartree-Fock Integral.
Milan Trsic, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
9. Geoquímica Orgânica Teórica.
Claudio Costa Neto, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
10. Hund's' Rule.
Jacob Katriel, Technion, Haifa, Israel.
11. Some Experimental Aspects of Electron Correlation in Molecules.
Russel Bonham, Indiana University, E.U.A..
12. Catálise Enzimática.
Ricardo Ferreira, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.

HORARIO DOS CURSOS E PALESTRAS - VI - ELAQT

	DOMINGO 11/09	SEGUNDA 12/09	TERÇA 13/09	QUARTA 14/09	QUINTA 15/09	SEXTA 16/09	SABADO 17/09
09:00		Kuppermann(I)	Kuppermann(I)	Kuppermann(I)	Gosciniak(II)	Gosciniak(II)	Gosciniak(II)
10:00					Sinas(IV)		
11:00		Suere(I)	Katriel(10)	Laforge(III)	Biveron(5) Moyne Mascarenhas	Miljan Trsic(8) Costa-Neto(9)	Buba Contreras(6) Bonham (11)
		Almoço	Almoço	Almoço	Almoço	Almoço	Almoço
15:00		Laforge(III)	Laforge(III)	Livre	Mesa Redonda	Sinas(IV)	Sinas(IV)
17:00	Abertura Coquetel	Resto Contreras(2)	Carbó(4)	Livre	Assembléia	Parera(3)	

VI^a ELAQT

O PROGRAMA SOFREU AS SEGUINTE MODIFICAÇÕES

2^a feira - 17:00 horas - Palestra de Donald Ellis em lugar do José Nelson Onuchic

5^a feira - 11:00 horas - Em lugar da palestra de Milan Trsic teremos YVONNE MASCARENHAS - "Refina_{mento} de estruturas cristalinas de macromoléculas e dinâmica molecular".

11:00 horas - Título da palestra de M. Riveros é: "Dinâmica e superfície de energia potencial de reações ión-molécula".

15:00 horas - Mesa Redonda. Moderadora: Heloisa Schor em lugar de Ricardo Ferreira

6^a feira - 11:00 horas - Acrescenta-se a palestra de Milan Trsic.

17:00 horas - Não tem palestra de Ricardo Ferreira.

Curso IV: Marçal de Oliveira Neto em lugar de Fernando Ornellas.

Myriam Segre de Giambiagi

Myriam Segre de Giambiagi

pelo Comitê Organizador da VI^a

Escola Latino Americana de Química Teórica.

COMITE ORGANIZADOR

Adalberto Fazzio, Instituto de Fisica, Universidade de São Paulo.

Alfredo Mayall Simas, Depto. de Quimica Fundamental, Univ. Fed. Pernambuco.

Fernando R. Ornellas, Instituto de Quimica, Universidade de São Paulo.

Heloisa H. R. Schor, Depto. de Quimica, Univ. Fed. Minas Gerais.

Marçal de Oliveira Neto, Depto. de Quimica, Univ. Fed. Brasilia.

Milan Trsic, Inst. de Fisica e Quimica de São Carlos, Univ. de São Paulo

Myriam Malvina Segre de Giambiagi, Centro Bras. de Pesquisas Fisicas.

PATROCINADORES

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).
- Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).
- Centro Latino Americano de Física (CLAF).
- Sociedade Brasileira de Física (SBF).
- Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).
- Fundação Banco do Brasil (FBB).
- Petróleo Brasileiro - Serviço de Desenvolvimento de Recursos Humanos (SEDES).
- Banco do Estado de São Paulo (BANESPA).
- Third World Academy of Sciences (TWAS).

**MÉTODOS DE ESCALAMIENTO REAL Y COMPLEJO EN ÁTOMOS
Y MOLÉCULAS**

por

M. GARCÍA-SUCRE

METODOS DE ESCALAMIENTO REAL Y COMPLEJO
EN ATOMOS Y MOLECULAS *

M. García-Sucre

Centro de Física,

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC),

Apartado 21827, Caracas 1020A, Venezuela

y

Facultad de Ciencias, Escuela de Química

Universidad Central de Venezuela (UCV),

Caracas 1051, Venezuela

Resumen

Se hace una revisión del método de escalamiento de parámetros moleculares. Se discuten en detalle ejemplos de escalamiento de la carga de los núcleos y de los electrones, de la masa de los núcleos y de los electrones, y de escalamiento real y complejo de las coordenadas. Se sugieren algunas vías prometedoras en este tipo de métodos.

*

Presentado en la VI Escuela Latino Americana de Química Teórica, Río de Janeiro, Brasil, 11-17 Septiembre, 1988.

I. INTRODUCCION.

Un sistema de N núcleos y n electrones viene caracterizado en mecánica cuántica no-relativista por un operador Hamiltoniano de la forma:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{Q_i}^2 + \sum_{j=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{q_j}^2 + V(q, Q), \quad (1)$$

donde M_i y Q_i denotan la masa y las coordenadas del i ésimo núcleo, m la masa del electrón, q las coordenadas electrónicas y $V(q, Q)$ la energía potencial de interacción entre las partículas cargadas del sistema. Los métodos de escalamiento de parámetros pueden ser vistos, desde un punto de vista general, como la sustitución en (1) de una o varias constantes (por ejemplo, la masa, la carga, el número de núcleos, etc.) o de una o varias variables (coordenadas nucleares, coordenadas electrónicas) por funciones de esas constantes o variables. Las transformaciones de ese tipo pueden simbolizarse en el operador H_T transformado que se obtiene a partir de H sustituyendo x por $f_x(x)$, donde x puede ser N , n , M_i , m , Z_i , e , \hbar , Q_i y q_j . Las funciones f_N , f_n , etc. pueden ser reales o complejas.

Para aclarar en poco la transformación $H \rightarrow H_T$ daremos los siguientes ejemplos:

1) El escalamiento de la carga nuclear considerado por Wilson¹ consiste en suponer que las funciones $f_x(x)$ son iguales a la identidad excepto aquellas que correspon-

den a las cargas de los núcleos, las cuales se transforman por medio de un parámetro multiplicativo igual para todos ellos, es decir: $f_{Z_i}(Z_i) = \lambda Z_i$ para $i = 1, N$. El interés de este tipo de escalamiento lo veremos en la próxima sección.

2) La llamada rotación compleja² consiste en transformar las coordenadas (sean estas electrónicas o nucleares) de acuerdo a la relación $f_r(r) = e^{i\theta} r$ y considerar todas las demás funciones f_x iguales a la función identidad. Este tipo de escalamiento ha resultado útil en el tratamiento de proce sos donde interviene el espectro continuo de los sistemas considerados. Algunas propiedades y aplicaciones de este ti po de escalamiento serán examinados en la Sec. IV.

Las funciones f_x dependen en general de uno o más pará metros, es decir:

$$f_x(x) = f_x(x ; a_1, a_2, \dots, a_n). \quad (2)$$

De manera que dado el Hamiltoniano H y las funciones f podremos caracterizar completamente cualquier escalamiento co mo una trayectoria en un espacio de parámetros, tal que cada dimensión de este espacio corresponda a uno de los pará metros que aparezcan en alguna de las funciones f_x . Un pun to de dicho espacio puede especificarse por medio de un vec tor

$$O = (a_0, a_1, a_n; b_1, b_2, \dots, b_2; \dots). \quad (3)$$

Los parámetros $a_i (i=1, N)$, podrían corresponder a la función $f_{Z_k}(Z_k)$ que transforma la carga del núcleo k del sistema, y los parámetros $b_j (j=1, 2)$ a la función $f_m(m)$ que transforma la masa m del electrón, etc. El espacio de parámetros tendrá una sola dimensión en el caso del escalamiento de Wilson¹, ya que en ese caso las únicas funciones que no son diferentes de la identidad son las funciones $f_{Z_i} (i=1, N)$, y todas ellas modifican la carga de los núcleos por medio del mismo parámetro multiplicativo λ : $f_{Z_i}(Z_i; \lambda) = \lambda Z_i (i=1, N)$. Esta es una transformación lineal en λ y las trayectorias a lo largo de esta única dimensión corresponden a variaciones de λ . Por otro lado, en el caso de la rotación compleja usual², la función $f_r = f_r(r; \theta) = e^{i\theta} r$ no es lineal en el parámetro θ , aunque un espacio de parámetros de una sola dimensión es en este caso suficiente. Por último, en la Sec. IV discutiremos una generalización de la rotación compleja usual, la cual es de la forma $f_r = f_r(r; c_1, c_2, \dots) = e^{i\theta(r)} r$, donde los parámetros c_1, c_2, \dots caracterizan la función θ de r . En este último caso, la función f_r no es lineal en r y, además, el espacio de parámetros correspondiente tiene tantas dimensiones como parámetros c_1, c_2, \dots sean necesarios para caracterizar a la función $\theta(r)$.

Es claro que solo algunos puntos del espacio de parámetros corresponden a sistemas reales. Sin embargo, los puntos que corresponden a sistemas ficticios pueden ser de interés físico por dos razones. Una, porque algunos de esos

sistemas ficticios constituyen modelos aproximados de sistemas moleculares de gran utilidad y uso frecuente⁹. Dos, porque una vez resuelta la ecuación de Schrodinger para un punto x_0 del espacio de parámetros, entonces las propiedades de escalamiento de parámetros moleculares permiten, en principio, obtener el espectro de energías para cualquier otro sistema, tal que el punto que le corresponde en el espacio de parámetros caiga en alguna trayectoria (tratable matemáticamente) que pase por x_0 . Ejemplo de estas dos propiedades aparecerán a lo largo de las secciones subsiguientes.

II) ESCALAMIENTO DE LA CARGA DE LOS NUCLEOS Y DE LOS ELECTRONES.

El teorema de Hellmann - Feynman diferencial^{10,11}

$$\frac{\partial E_m(\alpha)}{\partial \alpha} = \int d\mathbf{q}d\mathbf{Q} \psi_m^*(\mathbf{q},\mathbf{Q};\alpha) \frac{\partial H(\alpha)}{\partial \alpha} \psi_m(\mathbf{q},\mathbf{Q};\alpha) \quad , \quad (4)$$

y el teorema integral^{10,11}

$$\Delta E_{ab}^{jK} = S^{-1} \int d\mathbf{q}d\mathbf{Q} \psi_j(\mathbf{q},\mathbf{Q};\alpha) \Delta H_{ab} \psi_k(\mathbf{q},\mathbf{Q};\alpha) \quad , \quad (5)$$

permiten conectar propiedades de sistemas moleculares correspondientes a puntos diferentes del espacio de parámetros. En la ecuación (4) α es un parámetro o bien una función de \mathbf{q}

parámetros que sean componentes del vector σ dado por la ec. (3).

En la ec. (5) las funciones ψ_j y ψ_k deben ser reales, S es la integral de recubrimiento

$$S = \int dq dQ \psi_j(q, Q; \alpha) \psi_k(q, Q; \alpha) \quad (6)$$

y

$$\Delta H_{ab} = H(\alpha_b) - H(\alpha_a) \quad (7)$$

Consideremos el caso particular en el que α sea un parámetro de escalamiento de la carga nuclear igual para todos los núcleos. En ese caso la ec. (4) nos permite escribir¹²

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_m(\alpha)}{\partial \alpha} = & 2\alpha \sum_{\gamma < \delta} Z_\gamma Z_\delta e^2 \int dQ dQ_\delta \frac{1}{r_{\gamma\delta}} \rho_m^{\gamma\delta}(Q_\gamma, Q_\delta; \alpha) \\ & \sum_\gamma^N \sum_{i=1}^m Z_\gamma e^2 \int dq_i dQ \frac{1}{r_{\gamma i}} \rho_m^{\gamma i}(q_i, Q_\gamma; \alpha) \end{aligned} \quad (8)$$

En la ec. (8) $r_{\gamma\delta}$ y $r_{\gamma i}$ son respectivamente la distancia entre los núcleos γ y δ , de cargas $Z_\gamma e$ y $Z_\delta e$ y la distancia entre el núcleo γ y el electrón i . Además las funciones que aparecen en la ec. (8) vienen dadas por

$$\rho_m^{\gamma\delta}(Q_\gamma, Q_\delta; \alpha) \equiv \int dQ'' \psi_m^*(q, Q; \alpha) \psi_m(q, Q; \alpha) \quad (9)$$

y

$$\rho_m^{\gamma i}(q_i, Q_\gamma; \alpha) \equiv \int dq' dQ' \psi_m^*(q, Q; \alpha) \psi_m(q, Q; \alpha) \quad (10)$$

Las doble primas que aparecen en la ec. (9) denotan que en esa expresión la integración se hace sobre todas las variables electrónicas q y sobre los nucleares Q , excepto aquellas que corresponden a los núcleos γ y δ . En la ec. (10) la doble prima denota que la integración allí se hace sobre las variables electrónicas, excepto las coordenadas del electrón i , y las variables nucleares, excepto las coordenadas del núcleo γ . Si ahora tenemos además en cuenta que las distancias $r_{\gamma\delta}$ y $r_{\gamma i}$ que aparecen en la ec. (8) dependen únicamente de las coordenadas espaciales de las partículas consideradas, es decir que son independientes de los índices γ , δ e i , podemos escribir

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_m(\alpha)}{\partial \alpha} = & \int dv dv' \frac{1}{r} [2\alpha \rho_m^{NN}(x, y, z, x', y', z'; \alpha) \\ & - \rho_m^{eN}(x, y, z, x', y', z'; \alpha)] \quad , \quad (11) \end{aligned}$$

donde

$$dv = dx dy dz$$

$$r = \left[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2 \right]^{1/2} ,$$

$$\rho_m^{NN}(x, y, z, x', y', z'; \alpha) = \sum_{\gamma < \delta} Z_\gamma Z_\delta e^2 \rho_m^{\gamma\delta}(Q_\gamma, Q_\delta; \alpha) \quad (12)$$

y

$$\rho_m^{eN}(x, y, z, x', y', z'; \alpha) = \sum_{i, \gamma} Z_\gamma e^2 \rho_m^{i\gamma}(q_i, Q_\gamma; \alpha) \quad (13)$$

Las funciones ρ_m^{NN} y ρ_m^{eN} son tales que

$$\rho_m^{NN}(x, y, z, x', y', z'; \alpha) \, dv \, dv'$$

y

$$\rho_m^{eN}(x, y, z, x', y', z'; \alpha) \, dv \, dv'$$

nos dan el producto de la distribución de carga en el volumen dv en la vecindad del punto x, y, z por la distribución de carga en el volumen dv' en la vecindad del punto x', y', z' , debido a los núcleos del sistema en el caso de $\rho_m^{NN} \, dv \, dv'$, y debido a la distribución de los electrones en dv y de los núcleos en dv' en el caso de $\rho_m^{eN} \, dv \, dv'$; todo ello cuando el sistema se encuentra en su estado m .

A partir de la ec. (11) obtenemos inmediatamente¹²

$$E_m(1) = E_m(0) + \int_0^1 d\alpha \int dv dv' \frac{1}{r} \left[2\alpha \tilde{\rho}_m^{NN}(x, y, z, x', y', z'; \alpha) - \tilde{\rho}_m^{eN}(x, y, z, x', y', z'; \alpha) \right] ; (14)$$

La energía $E_m(1)$ corresponde al sistema físico bajo consideración en su estado m , y la energía $E_m(0)$ es la energía del sistema ficticio que se obtiene "apagando" la carga de todos los núcleos del sistema. Si m corresponde al estado fundamental, entonces $E_m(0)=0$ (en la convención usual de interacción electrostática) ya que si $\alpha=0$ los núcleos se comportan como partículas con la misma masa que los núcleos físicos, pero sin carga, y así los electrones y los núcleos se distribuirán en un volumen infinito con una probabilidad igual de encontrarse en cualquier punto del espacio. En ese caso los valores promedios de los términos de interacción electrostática entre los electrones y entre los electrones y los núcleos tienden a cero, y el valor promedio de los términos de energía cinética también tienden a cero porque estamos considerando el estado fundamental y las condiciones frontera de anulación de la función de onda se van al infinito. Curiosamente en la convención en que $E_0(0)=0$ también se cumplirá que $E_m(0)=0$ para aquellos estados excitados ligados mtales que las funciones de onda ψ_m dependan de α de forma continua. En ese caso se cumplirá el teorema del virial y

como los valores promedio de los términos de energía potencial de interacción electrostática tienden a cero cuando $\alpha \rightarrow 0$, también lo harán los valores promedio de los términos de energía cinética para esos estados m .

La ec. (14) es una generalización de la relación obtenida por Wilson¹ para el caso de núcleos fijos, de acuerdo a la cual la energía del estado fundamental de una molécula se puede expresar en términos de una función densidad que depende de cuatro variables, tres de ellas coordenadas espaciales, y una el parámetro de escalamiento de la carga nuclear. En el caso de la ec. (14), vemos que la energía de cualquier estado m tal que las funciones de onda ψ_m correspondan a estados ligados para cualquier valor de α entre 0 y 1, la energía se puede expresar en términos de siete variables, seis de ellas espaciales, y la otra el parámetro α ¹².

Una expresión exacta para la energía de una molécula con núcleos fijos fue obtenida por Politzer y Parr¹³ haciendo uso de la expresión de Wilson para la energía¹ y de una función de apantallamiento ϕ_γ para cada núcleo de la molécula¹³

$$\phi_\gamma(r_\gamma, \alpha) = \frac{r_\gamma V(r_\gamma, \alpha)}{\alpha z_\gamma}$$

En esta expresión $V(r_\gamma, \alpha)$ es el potencial electrostático

co total que producen en el punto r_γ , medido desde el núcleo γ , las partículas de la molécula. La función $\phi_\gamma(r_\gamma, \alpha)$ puede verse como el apantallamiento del núcleo γ producido por las restantes partículas cargadas del sistema. La energía del estado fundamental de la molécula se puede escribir en términos de las funciones ϕ_γ bajo la forma¹³

$$E = \sum_{\gamma=1}^N Z_\gamma^2 \int_0^1 \alpha \phi'_{\gamma,0} d\alpha \quad , \quad (15)$$

donde $\phi'_{\gamma,0}$ es la derivada de la función de apantallamiento ϕ_γ con respecto a r_γ evaluada sobre el núcleo γ . La ec. (15) ha sido interpretada como la expresión de la energía de una molécula como suma de términos atómicos¹³. Esto es cierto sólo como primera aproximación, pues cada función $\phi'_{\gamma,0}$ ($\gamma=1, N$) contiene información de toda la molécula a pesar de estar evaluada en el correspondiente núcleo γ de uno de los átomos de la molécula.

A partir de la ec. (15) ha sido propuesta una aproximación simple de la energía que con un error promedio de alrededor de 2% reproduce los resultados conocidos¹⁴⁻¹⁸. Estos resultados muestran el interés tanto cualitativo como cuantitativo de expresiones del tipo dado en la ec. (15), la cual se obtiene haciendo uso del escalamiento de la carga nuclear. Por otro lado, recientemente ha sido mostrado que expresiones de este tipo pueden obtenerse aún en el caso en que se elimine la restricción de núcleos fijos y se permita

que los núcleos se muevan cuanticamente¹⁹. Otra aplicación del escalamiento de la carga nuclear con núcleos fijos fue realizada por Goscinski y Siegbahn al problema de los desplazamientos ESCA y al Espectro Electrónico Auger de moléculas²⁰.

El escalamiento de la carga nuclear y electrónica ha sido usado para calcular la energía del estado fundamental^{13, 21}, las energías de ionización²² y las afinidades electrónicas de átomos²². Una manera de ver este tipo de aplicaciones es partiendo del Hamiltoniano²²

$$H_n(\eta, \lambda, \alpha) = T_N + \sum_{i=1}^{n+1} T_{ei} + e^2 \eta \left[- \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_{iN}} + \lambda \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \alpha \left(- \frac{1}{r_{n+1, N}} + \lambda \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_{i, n+1}} \right) \right] \quad (16)$$

donde los parámetros η , α y λ son tales que η es un parámetro multiplicativo que controla el valor de todo el potencial, λ el peso relativo de los términos de interacción electrón-electrón, η α el del término de interacción del núcleo con un electrón singularizado y η λ α el de ese electrón con el resto de los electrones. Por medio de la transformación de coordenada $r \rightarrow \eta r$ podemos ver que

$$H(\eta, \lambda, \alpha) = \eta^2 H(\lambda, \alpha) \quad (17)$$

donde $H(\lambda, \alpha) \equiv H(1, \lambda, \alpha)$. Por lo tanto también tenemos

$$E(\eta, \lambda, \alpha) = \eta^2 \epsilon(\lambda, \alpha) \quad (18)$$

donde $E(\eta, \lambda, \alpha)$ y $\epsilon(\lambda, \alpha)$ son respectivamente autovalores de los Hamiltonianos $H(\eta, \lambda, \alpha)$ y $H(\lambda, \alpha)$.

El teorema del virial nos da directamente²²

$$\epsilon(\lambda, \alpha) = \frac{e^2}{2} (\lambda f + \lambda \alpha \xi - \alpha \gamma - g), \quad (19)$$

$$\text{donde } f = \sum_{i < j}^m \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle, \quad \xi = \sum_{i=1}^m \left\langle \frac{1}{r_{n+1, i}} \right\rangle, \quad g = \sum_{i=1}^m \left\langle \frac{1}{r_{iN}} \right\rangle,$$

y $\gamma = \left\langle \frac{1}{r_{n+1, N}} \right\rangle$. Por otro lado, el teorema de Hellmann-Feynman^{4, 5}, ec. (4), nos permite escribir²²:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = e^2 (f + \alpha \xi) \quad (20)$$

y

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = e^2 (\lambda \xi - \gamma) \quad (21)$$

De las últimas tres ecuaciones se deduce inmediatamente que²²

$$-\frac{\partial}{\partial \lambda} [\alpha + \gamma - \lambda (f + \alpha \xi)] = 2 (f + \alpha \xi) \quad (22)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} [g + \alpha \gamma - \lambda (f + \alpha \xi)] = 2 (\gamma - \lambda \xi) \quad . \quad (23)$$

Si tomamos $\alpha=0$ en las ecs. (19), (20) y (22) obtenemos respectivamente²¹

$$\epsilon(\lambda, 0) = \frac{e^2}{2} (\lambda f_n - g_n) \quad , \quad (24)$$

$$\frac{\partial \epsilon(\lambda, 0)}{\partial \lambda} = e^2 f_n \quad (25)$$

y

$$\frac{\partial g_n}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial f_n}{\partial \lambda} - f_n \quad . \quad (26)$$

Esta última ecuación establece una relación exacta entre los valores promedio de los términos de interacción electrón-núcleo y electrón-electrón para un átomo de n electrones²¹.

Si integramos la ec. (25) obtenemos la relación

$$\epsilon(\lambda, 0) = \epsilon(0, 0) + e^2 \int_0^\lambda d\lambda' f_n(\lambda'), \quad (27)$$

la cual, teniendo en cuenta que para un átomo de carga nuclear Z los parámetros n y λ toman los valores $n=Z$ y

$\lambda = \frac{1}{Z}$, nos permite escribir a partir de la ec. (18):

$$E_n = E_n^* + Z^2 e^2 \int_0^{1/Z} d\lambda' f_n(\lambda') \quad , \quad (28)$$

donde $E_n^* = -\frac{e^2}{2} g_n(0) Z^2$ es la energía de un átomo hidrogenoide de n electrones. Haciendo un desarrollo en serie

$$f_n(\lambda) = A_n + B_n \lambda + C_n \lambda^2 + \dots \quad , \quad (29)$$

las ecs. (26) y (28) nos dan para la energía

$$E_n = -\frac{e^2}{2} (Z^2 g_n(0) - 2ZA_n - B_n - \frac{2}{3Z} C_n) \quad , \quad (30)$$

donde $g_n(0)$ y A_n pueden ser calculados exactamente haciendo uso de funciones hidrogenoides ya que estos términos corresponden a un átomo en el que la interacción electrón-electrón ha sido "apagada". En la Ref. (21) se usó una expresión del tipo de la ec. (30), despreciando el término en C_n y ajustando el término B_n , y se obtuvo un acuerdo mejor que 0,5% para los 190 átomos e iones correspondientes a $2 \leq Z \leq 20$ y $2 \leq n \leq z$. En la Ref. (22) se incluyó el término en C_n para el cálculo de las energías de ionización - δE_n por medio de la expresión

$$\delta E_n = -\frac{e^2}{2} (Z^2 \delta g_n(0) - 2Z\delta A_n - \delta B_n - \frac{2}{3Z} \delta C_n) \quad , \quad (31)$$

donde $\delta E_n = E_n - E_{n-1}$, $\delta g_n(o) = g_n(o) - g_{n-1}(o)$, etc. Ajustando los términos δB_n y δC_n se obtuvieron las energías de ionización que han sido medidas experimentalmente hasta ahora en sistemas atómicos con $2 \leq n \leq 92$, con un error promedio menor de 5%. Estos resultados abren la posibilidad de refinar estos modelos, incluyendo la estructura de spin de los sistemas atómicos, de manera de poder predecir energías de ionización y afinidades electrónicas que no han sido medidas todavía. Por último, haciendo uso de las ecs. (22) y (23) y de expresiones de interpolación que conectan sistemas de n y $n+1$ electrones²², se pueden deducir expresiones aproximadas simples para $g_n(o)$, A_n , B_n y C_n como funciones del número de electrones n .

III) ESCALAMIENTO DE LA MASA

Aquí nos referiremos a escalamientos de la masa tanto de los núcleos²³ como de los electrones.^{23,24} Para tratar el caso de los núcleos, comencemos por considerar la ecuación

$$H \psi_n(q, Q; g(\mu)) = E_k(g(\mu)) \psi_k(q, Q; g(\mu)), \quad (32)$$

donde H es el Hamiltoniano total del sistema dado por la ec. (1) y $g(\mu)$ es una función de μ que multiplica a todas las masas de los núcleos de acuerdo a $f_{M_1}(M_1) = g(\mu) M_1$. Por otra parte, todas las demás funciones $f_X(X)$ consideradas en la introducción son iguales a la identidad en el caso de la ec. (32)

Dada la importancia de la aproximación de Born-Oppenheimer

lo primero que uno puede preguntarse es hacia que ecuación tiende la ec. (32) cuando $g(\mu) \rightarrow \infty$, es decir cuando el sistema tiene núcleos de masa infinita. El problema es un poco delicado, porque a pesar de que todos los factores $\hbar^2/2g(\cdot)M_1$ que entran en los términos de energía cinética de H tiende a cero cuando $g(\mu) \rightarrow \infty$, los factores $V_{Q_1}^2 \psi_n(q, Q; g(\mu))$ pueden tender a infinito cuando $g(\mu) \rightarrow \infty$. Se puede demostrar que si $g(\mu)$ tiende a infinito más rápidamente que μ^3 , entonces las autofunciones ψ_k de la ec.(32) cumplen con²³

$$\lim_{\mu \rightarrow \infty} \psi_k(q, Q; g(\mu)) = \phi_k^{B.O.}(q; Q) \prod_{i=1}^N \delta(Q_i - Q_i^{ok}), \quad (33)$$

donde las funciones $\phi_k^{B.O.}(q; Q)$ satisfacen la ecuación electrónica de la aproximación de Born-Oppenheimer³

$$[H - T_N] \phi_k^{B.O.}(q; Q) = U_k(Q) \phi_k^{B.O.}(q; Q). \quad (34)$$

En el lenguaje del espacio de parámetros, las ecs. (33) y (34) quieren decir que trayectorias en este espacio donde varía μ , son tales que en el hiperplano $\mu = \infty$ se encuentran los sistemas ficticios con sus núcleos en posiciones fijas.

Las Ecs.(4) y (32) nos permiten escribir

$$\frac{\partial E_n(g(\mu))}{\partial g(\mu)} = - \frac{1}{g(\mu)} \int dx dy dz \rho_k^{T_N}(x, y, z; g(\mu)), \quad (35)$$

donde

$$\rho_k^{T_N}(x, y, z; g(\mu)) = \sum_{i=1}^N \int dq dQ' \psi_k^* \left[- \frac{\hbar^2}{2g(\mu)M_1} V_{Q_1}^2 \right] \psi_k. \quad (36)$$

La prima en el signo integral y la coordenada Q simboliza que son integradas las coordenadas de todas las partículas excepto aquellas del núcleo i . De acuerdo a la ec. (36) la función $\rho_k^{TN}(x,y,z;g(\mu))$ es la densidad de energía cinética nuclear en el punto x,y,z que producen los núcleos del sistema cuando este se encuentra en su estado k . Integrando la ec. (35) obtenemos²³

$$E_k(1) - E_k(\infty) = - \int_{\infty}^1 \frac{dg(\mu)}{g(\mu)} \int dx dy dz \rho_k^{TN}(x,y,z;g(\mu)). \quad (37)$$

En esta ecuación $E_n(1)$ es la energía exacta de la molécula cuando esta se encuentra en su estado k . Por otra parte, si $g(\mu)$ tiende a infinito más rápidamente que μ^3 , entonces $E_k(\infty)$ será la energía de la misma molécula con sus núcleos fijos cuando la misma es descrita por la función de onda que aparece en el lado derecho de la ec. (33).

De la ec. (37) se desprende que la diferencia $E_k(1) - E_k(\infty)$ entre la energía exacta y la que corresponde a la molécula con núcleos fijos no es simplemente la integral sobre todo el espacio de la función de densidad nuclear exacta ρ_k^{TN} con $g(\mu) = 1$. La multiplicación de la función ρ_k^{TN} por $\frac{1}{g(\mu)}$ y la integración sobre $g(\mu)$ entre ∞ y 1 tiene precisamente en cuenta la adaptación de las distribuciones de probabilidad de los electrones y de los núcleos a la aparición de los momentos lineales de los núcleos cuando pasamos de $g(\mu) = \infty$ a $g(\mu) = 1$. Esta operación tiene en cuenta entonces lo que

suele llamarse en la terminología de la aproximación de Born-Oppenheimer las correcciones no-adiabáticas.³

Ahora analizaremos un ejemplo de escalamiento de la masa de los electrones para una molécula en el modelo de núcleos fijos. Para ello partimos de la ecuación electrónica^{3,23}

$$H^{B.O}(g(\lambda)) \phi_k(q; Q; g(\lambda)) = U_k(Q; g(\lambda)) \phi_k(q, Q; g(\lambda)), \quad (38)$$

donde

$$H^{B.O}(g(\lambda)) = \sum_{i=1}^n - \frac{\hbar^2}{2g(\lambda)_m} \nabla_{q_i}^2 + v(q, Q). \quad (39)$$

Este Hamiltoniano no contiene términos de energía cinética nuclear. A partir del teorema de Hellmann-Feynman diferencial para núcleos fijos^{4,5}, el cual tiene la misma forma que la ec. (4), llegamos fácilmente a la relación²³

$$\frac{\partial U_k(Q; \lambda)}{\partial \lambda} = - \frac{d \ln g(\lambda)}{d \lambda} T_k^g(Q; \lambda), \quad (40)$$

donde

$$T_k^g(Q; \lambda) = \int dq \phi_k^*(q; Q; g(\lambda)) \sum_{i=1}^n - \frac{\hbar^2}{2g(\lambda)_m} \nabla_{q_i}^2 \phi_k(q; Q; g(\lambda)) \quad (41)$$

es la energía cinética promedio de los electrones de masa $g(\lambda)_m$ cuando el sistema se encuentra en el estado k .

Por otro lado, el teorema del virial para núcleos fijos²⁵ nos dice que

$$T_k^g(Q; \lambda) = -U_k^g(Q; \lambda) - Q \left[\frac{\partial U_k^g(Q; \lambda)}{\partial Q} \right], \quad (42)$$

donde $U_k^g(Q; \lambda) \equiv U_k(Q; g(\lambda))$. De las ecs. (40) y (42) se tiene la ecuación²³

$$-Q \frac{\partial U_k^g(Q; \lambda)}{\partial Q} + \left[\frac{d \ln g(\lambda)}{d\lambda} \right]^{-1} \frac{\partial U_k^g(Q; \lambda)}{\partial \lambda} = U_k^g(Q; \lambda) \quad (43)$$

que conecta los parámetros Q y λ . Supongamos ahora que tengamos la solución de la ec.(38) para un valor particular λ_0 y λ . Veremos que a partir de la ec.(43) podremos obtener $U_k^g(Q; \lambda)$ para cualquier valor de λ si tenemos $U_k^g(Q; \lambda_0)$. Para ello observemos que la ec. (43) se puede resolver por el método de las curvas características²⁶, de acuerdo al cual la ec. (43) es equivalente al sistema de ecuaciones

$$\frac{dQ}{dr} = -Q, \quad \frac{d\lambda}{dr} = \lambda \quad \text{y} \quad \frac{dU_k^g}{dr} = U_k^g, \quad (44)$$

habiendo tomado $g(\lambda) = \lambda$. Del sistema de ecuaciones (44) se obtiene inmediatamente

$$Q = Ae^{-r}, \quad \lambda = Be^r \quad \text{y} \quad U_k^g = Ce^r. \quad (45)$$

Ahora imponemos que la solución pase por la curva inicial²³

$$A = \phi(t) = t, \quad B = \psi(t) = \lambda_0 \quad \text{y} \quad C = X(t) = U_k^g(t; \lambda_0). \quad (46)$$

Se puede demostrar fácilmente que si $\lambda_0 \neq 0$ la solución que pasa por la curva definida en (46) es única.^{23,26}

Finalmente, las ecs. (45) y (46) permiten escribir la solución de la ec. (43):

$$U_k^g(Q; \lambda) = U_k^g\left(Q \frac{\lambda}{\lambda_0}; \lambda_0\right) \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (47)$$

Esta ecuación nos permite obtener el espectro de potenciales electrónicos de un sistema cuyos "electrones" tienen masa λm a partir de los potenciales electrónicos $U_k^g(Q; \lambda_0)$ de un sistema para el cual $\lambda = \lambda_0$. La ecuación (47) ilustra un caso típico de una propiedad enunciada en la introducción, según la cual si conocemos el espectro de un sistema para un punto λ_0 de una trayectoria en el espacio de parámetros, entonces conoceremos todos los espectros de los sistemas tales que caigan sobre trayectorias que pasen por λ_0 . En particular, la ec. (47) puede usarse para obtener relaciones simples de la posición de equilibrio, las constantes de fuerzas y las energías de ionización entre sistemas moleculares electrónicos y sistemas mesónicos con núcleos fijos.²³

IV ESCALAMIENTO DE LAS COORDENADAS

Consideraremos dos tipos de escalamiento de coordenadas. El escalamiento con un parámetro multiplicativo real σ de las coordenadas r ²⁵, es decir que se considera la transformación $r \rightarrow \sigma r$, y el escalamiento complejo $r \rightarrow e^{i\theta} r$.²

El primer caso ha resultado particularmente útil en re-

lación al teorema del virial para moléculas,²⁵ métodos variacionales (véase la Ref. (25) y las que allí se citan), y el concepto de fuerza en moléculas.^{5,6,27-29}

En relación a este último concepto, se obtiene para una molécula diatómica cuyos núcleos ocupan sucesivas posiciones fijas, la relación⁶

$$F_{z,1} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R^2} - \frac{e^2}{2} \int dx dy dz \tilde{f} \rho(x, y, z) \quad (48)$$

con

$$\tilde{f} = \frac{Z_1}{r_1^2} \cos \theta_1 + \frac{Z_2}{r_2^2} \cos \theta_2 \quad .$$

En la ec. (48) R es la distancia internuclear entre los núcleos de carga $Z_1 e$ y $Z_2 e$, r_1 y r_2 son las distancias del punto (x, y, z) del espacio físico a los núcleos, y los ángulos θ_1 y θ_2 son definidos por (r_1, R) y (r_2, R) . La función $\rho(x, y, z)$ que aparece en la ec. (48) es la densidad electrónica en el punto (x, y, z) . Una de las ventajas de la ec. (48) es que permite una descripción intuitiva del enlace químico que se puede representar en el espacio físico^{6,27,28}, pues el enlace químico es descrito en este modelo por el signo que toma la función \tilde{f} en las distintas regiones del espacio.^{6,27,28} El resultado expresado en la ec. (48) ha sido generalizado de dos maneras. La primera, describiendo cuánticamente tanto a los electrones como a todos los núcleos menos uno.²⁹ Entonces se puede definir las componentes de la fuerza que actúa sobre este núcleo que ocupa sucesivas posiciones fijas y que proviene de la distribu-

ción probabilística cuántica de todas las demás partículas del sistema.²⁹ La segunda, describiendo cuánticamente los electrones y todos los núcleos del sistema. De esa forma se logró describir el efecto que tiene el movimiento nuclear en las regiones de enlace y antienlace²⁹ definidas a partir de la función de la ec.(48), es decir el efecto que tiene el movimiento nuclear en el enlace químico descrito en el marco del modelo de Berlín.^{6,29.}

Veamos ahora brevemente el escalamiento complejo $r \rightarrow e^{i\theta} r$ ^{2,30} En este tipo de escalamiento el Hamiltoniano total de un sistema molecular dado en la ec. (1) se transforma en

$$H(\theta) = - e^{-2i\theta} \left[\sum_{i=1}^N - \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{Q_i}^2 + \sum_{j=1}^N - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{q_j}^2 \right] + e^{-i\theta} V(q, Q) \quad (49)$$

El operador dado en la ec.(49) no es Hermitico y por lo tanto sus autovalores pueden ser complejos. Se ha demostrado que la parte real y la parte imaginaria de los autovalores de $H(\theta)$ se estabilizan en ciertos valores de θ ^{2,30} Esos valores estabilizados son tales que la parte real nos da la posición de la línea de un estado metaestable, y la parte imaginaria la anchura de la línea o el [tiempo de vida]⁻¹ del estado en cuestión.^{2,30} Uno de los puntos claves de este método es que con la transformación $r \rightarrow r e^{i\theta}$, las funciones de onda del continuo que correspondan a resonancias, las cuales son exponencialmente divergentes³⁰ (y por lo tanto no normalizables) se transforman

en funciones normalizables cuando θ supera el valor de cierto ángulo crítico θ_c que depende del estado considerado.^{2,30} Por lo tanto, por medio de este tipo de método las técnicas variacionales usuales para estados ligados de sistemas moleculares se pueden extender al tratamiento de estados resonantes.³⁰ Puede decirse que este tipo de métodos parece particularmente prometedor para el tratamiento de procesos dependientes del tiempo en moléculas.² Por último, recientemente se ha demostrado que el método llamado del potencial óptico³¹ para el tratamiento de resonancias, el cual consiste en agregar al potencial una componente imaginaria, es equivalente a un escalamiento complejo $r \rightarrow e^{i\theta(r)} r$, donde $\theta(r)$ es una función de r .^{32,33}

V) CONCLUSION

En las secciones anteriores hemos visto una variedad de ejemplos que muestran el interés del método de escalamiento de parámetros. La diversidad de problemas que pueden ser abordados con este tipo de métodos, así como la potencia de algunas técnicas computacionales que se han desarrollado para algunos escalamientos, hace que podamos verlos como muy prometedores para ulteriores desarrollos de la química cuántica.

REFERENCIAS

- 1) E.B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys. 36, 2232 (1962); S.T. Epstein, A.C. Hurley, R.E. Wyatt y R.G. Parr, J. Chem. Phys. 47, 1275 (1967); M. García Sucre e I. Reif, Acta Cient. Venez. 32, 193 (1981).
- 2) Véase W.P. Reinhardt, Ann. Rev. Phys. Chem. 33, 223 (1982) y las referencias que allí aparecen.
- 3) M. Born y J.R. Oppenheimer, Ann Physik (Leipzig) 84, 457 (1927); M. Born, Nach. Ges. Wiss. Goettingen, Math. Phys. Kl. 1. Fachgruppe 2 (1951); M. García Sucre, F. Goychman y R. Lefebvre, Phys. Rev. A2, 1738 (1970).
- 4) H. Hellmann, Einführung in die Quantum Chemie (Deuticke, Leipzig, 1939), p. 285.
- 5) R.P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- 6) T. Berlin, J. Chem. Phys. 19, 208 (1951).
- 7) S.T. Epstein, J. Chem. Phys. 46, 571 (1967).
- 8) S.T. Epstein, en The Force Concept in Chemistry, B.M. Deb, Ed. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1981) pp. 1-38.
- 9) R.G. Parr, J. Chem. Phys. 40, 3726 (1964).
- 10) J.W. Richardson y A.K. Pack, J. Chem. Phys. 41, 897 (1964).
- 11) H. Kim y R.G. Parr, J. Chem. Phys. 41, 2892 (1964).
- 12) M. García-Sucre, J. Chem. Phys. 65, 280 (1976).
- 13) P. Politzer y R.G. Parr, J. Chem. Phys. 61, 4258 (1974).
- 14) P. Politzer, J. Chem. Phys. 64, 4239 (1976).

- 15) K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 66, 375 (1977).
- 16) P. Politzer, J. Chem. Phys, 69, 491 (1978).
- 17) P. Politzer, J. Chem. Phys, 70, 1067 (1979).
- 18) P. Politzer, J. Chem. Phys, 80, 380 (1984).
- 19) M. García-Sucre, Int. J. Quantum Chemistry (en prensa).
- 20) O. Goscinski y J. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 48, 568 (1977).
- 21) I. Reif, R. Medina, M. Salazar y M. García-Sucre, J. Chem. Phys 81, 1906 (1984).
- 22) M. García-Sucre, R. Medina, I. Reif y G. J. Mata, Int. J. Quantum Chemistry, 19, 349 (1986).
- 23) M. García-Sucre, J. Chem. Phys, 67, 579 (1977).
- 24) T. Koga y M. Morita, Theoret. Chim. Acta (Berl), 59, (1981).
- 25) P.O. Lowdin, J. Mol. Spectrosc. 8, 46 (1959).
- 26) R. Courant y D. Hilbert, Methods of Mathematical Physics (Interscience, New York, 1962), Vol II, pp. 62-69.
- 27) B.M. Deb, Rev. Mod. Phys. 45, 22 (1973)
- 28) A.S. Banzai y B.M. Deb, Rev. Mod. Phys. 53, 95 (1981)
- 29) M. García-Sucre, A. Dohnert, A. Lo Russo e I. Reif, J. Chem. Phys. 80, 805 (1984); A. Dohnert, J. Chem. Phys. 82, 4221 (1985).
- 30) Véanse los artículos que aparecieron en Proc. 1978 Sanibel Workshop Complex Scaling, Int. J. Quantum Chem. 14, 343-542 (1978).
- 31) G. Jolicard y E. J. Austin, Chem. Phys. Letts, 121, 106,

- (1985); M. García-Sucre y R. Lefebvre, J. Chem. Phys. 85, 4753 (1986).
- 32) M. García-Sucre y R. Lefebvre, Int. J. Quantum Chem 20, 541 (1986), y las referencias que allí aparecen.
- 33) R. Lefebvre y M. García-Sucre, en "Stochasticity and Intramolecular Redistribution of Energy", R. Lefebvre y S. Mukamel Eds. (Reidel, 1987).

**LOCAL DIELECTRIC EFFECTS AND THE CALCULATION OF THERMODYNAMIC
FUNCTIONS OF ION SOLVATION WITHIN A BORN
CONTINUUM APPROACH**

by

Renato CONTRERAS, Luis A. PADILLA, J.S. GÓMEZ
and Arie AIZMAN

LOCAL DIELECTRIC EFFECTS AND THE CALCULATION OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF
ION SOLVATION WITHIN A BORN CONTINUUM APPROACH*

By

Renato Contreras, Luis A. Padilla and J.S. Gómez
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla
653, Santiago, Chile.

and

Arie Aizman
Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad Técnica Federico
Santa María, Casilla 110-V, Valparaíso, Chile.

ABSTRACT

The reaction field theory of continuum solvent effects is used to introduce dielectric saturation effects to provide the local reaction field model (LRF). The model is built up from classic electrostatics. It is shown that the introduction of dielectric saturation allows a partition of the solvent polarization vector, which becomes essential to define a complete picture of thermodynamics of ion solvation. The quantum mechanical implementation of the model is discussed in detail. As an illustration of the reliability of this approach, the thermodynamic functions of solvation of some ammonium ions in water are calculated and compared with experimental data.

*Palestra proferida em espanhol.

Introduction

The definition of solvation energy in quantum-chemical methods is usually based on a simplified description of the solute-solvent system. Therefore, the identification of the solvation energy contribution in the formal expression of the total energy of this model system, can be either difficult or inconsistent with the nature of the solvation process.

Within the discrete or supermolecule (SM) approach for example, where the solvent is represented by a finite number of molecules, the solvation energy is equated to the solute-solvent interaction energy. However, this identification is conceptually erroneous since this calculated energy corresponds to an enthalpic rather than to a free energy change. The temperature averaging effects of the liquid state, (which are responsible for the entropy variation in the solvation process), are not explicitly included in this type of calculation (1-3). It is particularly confusing then, when for instance, a graduate student is confronted with the task of obtaining theoretical estimates of experimental thermodynamic properties (like pKa), from a SM type of calculation. The relevant quantity in chemical equilibrium is the free energy change of the system, whereas the actual calculated property corresponds to an enthalpic change. In spite of the numerical results, it is clear that such a procedure can be misleading. The only solution to this problem is to complement the SM approach with simulation techniques of the liquid state, such as Monte Carlo calculations (4-5).

Another relevant approach for the calculation of solvation energies are the, so called, continuum models. In these models, the solvent is represented by a dielectric polarizable medium characterized by its dielectric constant (6-8), and the solute-solvation interaction is described by means of the reaction field (RF) theory.

This second approach has, from a thermodynamic point of view, similar flaws as the SM method since it does not provide

a complete physical picture of the solvation process. However, as will be discussed in the following sections, the inclusion of local dielectric effects in these continuum models, permit a separation of the temperature dependent contribution, allowing a coherent definition of the free energy, enthalpy and entropy of solvation. A detailed treatment of this problem will be presented for the case of a monoatomic ion and generalized later to molecules. The Quantum Mechanical implementation of the model to molecules will also be briefly discussed and numerical examples will be given.

Basic Electrostatics

a) Definition of the Born electrostatic solvation energy

In RF models, the properties of the solute-solvent system are usually expressed as a function of the electric properties of the solute. Lets consider a monoatomic ion of radius r_A and charge $+Q_0$ as a simple chemical solute.

If only electrostatic forces are taken into account, we may represent the ion as a rigid sphere $S(O, r_A)$ with the net charge Q_0 uniformly distributed on its surface. In Born formalism, the solvated ion is viewed as this rigid sphere immersed in a continuum dielectric medium characterized by its macroscopic dielectric constant ϵ_m . The model is shown in figure 1.

Under these assumptions, it seems natural to define the solvation energy as the difference between the self energy of $S(O, r_A)$ in the presence of the dielectric and in vacuum as follows:

$$\Delta E_{\text{solv}} = E(\epsilon_m) - E(\epsilon_0) \quad (1)$$

The electrostatic self-energies $E(\epsilon_m)$ and $E(\epsilon_0)$ are given by the work required to charge $S(O, r_A)$ in the presence of the dielectric and in vacuum respectively (7, 8):

$$E(\epsilon_m) = \frac{1}{2}(Q_0/\epsilon_0 * r_A) \quad (2)$$

$$E(\epsilon_0) = \frac{1}{2}(Q_0/\epsilon_0 * r_A) \quad (3)$$

Substitution of Equations 2 and 3 into Equation 1 leads to the well known Born formula for the solvation energy:

$$\Delta E_{\text{solv}} = \frac{1}{2}(1-1/\epsilon) Q_0^2/r_A \quad (4)$$

where $\epsilon = \epsilon_m/\epsilon_0$, is the effective dielectric constant of the medium. This expression can also be derived from a charging process of $S(O, r_A)$ in vacuum and in the presence of the dielectric (9).

The definition of the electrostatic solvation energy introduced above contains the following relevant approximations:

- i. it neglects the variation of the ionic radius when passing from gas to solution phase (electrostriction).
- ii. it does not take into account the work required to form the cavity within the dielectric (cavitation energy).
- iii. it neglects the variation of the dielectric constant value from the bulk region, i.e. the region not affected by the presence of the ion surface (dielectric saturation).

Approximation i. and ii. are numerical effects on the calculation of ΔE_{solv} . However, the neglect of dielectric saturation effects (approximation iii) preclude a complete physical interpretation of the thermodynamics of ion solvation since it does not distinguish, as will be shown later, between temperature dependent and temperature independent effects.

b) Calculation of the electrostatic solute-solvent interaction energy

A better understanding of the limitations of Born formalism can be achieved if we analyze the solvation problem in a more general RF framework.

A common approximation in these models consist in assuming that the presence of the charge distribution polarizes the medium. We may then express the total energy of the ion in solution $E(\epsilon)$ as

$$E(\epsilon) = E(\epsilon_0) + E_{I-S}(\epsilon) + E_S^{\text{pol}}(\epsilon) \quad (5)$$

Where $E(\epsilon_0)$ is the energy of the ion in vacuum, $E_{I-S}(\epsilon)$ is the interaction energy between the solute and the solvent and E_S^{pol} is the polarization energy of the solvent under the influence of the solute (note that the cavitation energy is not considered in this expression). The solvation energy is expressed as the difference of the total energy of the ion in solution and the self energy in vacuum

$$\Delta E_{\text{solv}}(\epsilon) = E(\epsilon) - E(\epsilon_0) = E_{I-S}(\epsilon) + E_S^{\text{pol}}(\epsilon) \quad (6)$$

A meaningful comparison of Eq 6 and Eq 4 can be made if we now calculate the electrostatic solute-solvent interaction energy produced by a RF potential consistent with Born approximations.

The polarization of the medium by the solute may be reduced to the creation, at the surface of $S(0, r_a)$, of a polarization charge distribution which we shall refer as "polarization charges" (7-9). The polarization charges may be determined from the electrostatic potential $V(\epsilon)$ produced by the solvated ion. If we now neglect dielectric saturation effects and assume a unique effective dielectric constant characterizing the medium, the electrostatic potential $V(\epsilon)$ has the simple form

$$V(\epsilon) = \frac{Q_0}{\epsilon \cdot r_A} \quad (7)$$

The same potential may be created from the interaction between the source and the polarization charges in vacuum, Q_0 and $Q^{Pol}(\epsilon)$ respectively,

$$V(\epsilon) = \frac{Q_0 + Q^{Pol}(\epsilon)}{r_A} \quad (8)$$

From Equations 7 and 8, the following expression for the polarization charges is obtained.

$$Q^{Pol}(\epsilon) = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)Q_0 \quad (9)$$

The RF potential is then given by

$$V_R(\epsilon) = \frac{Q^{Pol}}{r_A} = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{Q_0}{r_A} \quad (10)$$

$V_R(\epsilon)$ is the fundamental quantity of the RF theory: the electrostatic solute-solvent interaction energy, $E_{I-S}(\epsilon)$, is directly obtained from it according to expression 11

$$E_{I-S} = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{Q_0^2}{r_A} \quad (11)$$

It is easy to verify that

$$\Delta E_{Solv} = \frac{1}{2} E_{I-S} \quad (12)$$

and

$$E_S^{Pol} = -\frac{1}{2} E_{I-S} \quad (13)$$

Thermodynamic Aspectsa) The Problem

Equation 5 contains several relevant aspects. First, it is rather clear that the identification of the solvation energy with the solute-solvent interaction energy, an assumption made in all SM calculations, is incorrect. However, the most useful aspect of partition 5 is that it may be used as a starting point for the discussion of the thermodynamic aspect of the ion solvation problem. It is well known that the solvation energy, as given by the Born formula, represents the electrostatic free energy variation of the solute-solvent system when the solute is isothermally inserted into the solvent (7-10). We can use this result and write:

$$\Delta E_{\text{solv}}(\epsilon) = E_{\text{I-S}}(\epsilon) + E_{\text{s}}^{\text{POL}}(\epsilon) = \Delta H_{\text{solv}} - T\Delta S_{\text{solv}}$$

Since $E_{\text{I-S}}$ is consistent with an enthalpy change it is tempting to identify the solvent polarization energy with the entropic contribution to the solvation free energy. However such identification is erroneous since we are not distinguishing between the temperature dependent and temperature independent contributions to the polarization vector. In fact it is the neglect of dielectric saturation effects that makes this distinction impossible.

In order to clarify this point let us consider the different solvation shells that a ion could bind in solution due to the presence of the electric potential (i.e. the reaction field) Q_0/r_a . We expect a somewhat rigid first shell configuration (depending on the q/r ratio). The solvent molecules in the first solvation shell are then mainly influenced by the reaction field and almost independent of thermal agitation effects (dielectric "saturation effect"). This effect cause the dielectric constant to show a value drastically smaller than the bulk value (11). The polarization of the region is then only dependent of electronic contributions.

The second solvation shell is formed vis a vis a new solute defined by the ion and the first solvation shell, so that a new electric potential $q/r^* < q/r$ is displayed in the system, and so on.

As a result, thermal agitation effects become increasingly important. The polarization induced in the solvent region beyond the first solvation shells is expected to be dominated by the temperature induced motion and only weakly dependent of the reaction field, and then only orientational in nature.

Dielectric saturation effects can then provide a basis for distinguishing the temperature dependent part of the solute solvent interactions. The above argument is also consistent with Marcus theory of polarization in which the total polarization vector is expressed as a sum of the electronic and orientational components.

b) Introduction of local dielectric effects

The introduction of dielectric saturation effects may be done following a similar procedure to that used to derive the RF expression of the solvation energy presented in the previous section. The continuum is now partitioned into concentric shells characterized by a region where a local dielectric constant ϵ_L is defined, and a region characterized by a bulk dielectric constant ϵ_B (see Fig. 2). From this model we may solve the corresponding Laplace equation to obtain the RF potential expression (12):

$$V_R(\epsilon_L, \epsilon_B) = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon_L}\right) \frac{Q_0}{r_A} - \left(\frac{1}{\epsilon_L} - \frac{1}{\epsilon_B}\right) \frac{Q_0}{r_A + R_S} = V_R^i + V_R^e \quad (15)$$

which represents the reaction field potential created by the polarization charges induced at the surfaces $S(0, r_A)$ and $S(0, r_A + R_S)$. These polarization charges are given by:

$$Q_i^{Pol}(\epsilon_L, Q_0) = \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L}\right) Q_0 \quad (16)$$

and

$$Q_e^{Pol}(\epsilon_L, \epsilon_B, Q_0) = -\left(\frac{1}{\epsilon_L} - \frac{1}{\epsilon_B}\right) Q_0 \quad (17)$$

respectively. This procedure allow us to separate the RF potential into two contributions: one coming from the internal polarization charge distribution, $Q_i^{Pol}(\epsilon_L, Q_0)$, induced in the local region, and

the external polarization charge distribution, $Q_e^{pol}(\epsilon_L, \epsilon_B, Q_0)$, induced in the bulk region.

The next step in this procedure, is to build the solute-solvent electrostatic interaction energy:

$$\Delta E_{I-S}(\epsilon_L, \epsilon_B, Q_0) = Q_0 \left[\frac{1}{R} + \frac{e}{R} \right] \quad (18)$$

and from Equations 13, 15 and 18 we obtain the following expression for the solvent polarization energy:

$$E_S^{pol}(\epsilon_L, \epsilon_B, Q_0) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L} \right) \frac{Q_0^2}{\epsilon_A} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_L} - \frac{1}{\epsilon_B} \right) \frac{Q_0^2}{\epsilon_A + R_S} \quad (19)$$

Equation 19 shows that the solvent polarization contribution is the sum of two terms: the first represents the polarization of the solvent in the first solvation shell region. This term is expected to be highly influenced by the reaction field and almost independent of the temperature induced effects due to the coupling with the thermostat. In other words, this is the non equilibrium part of the solvent polarization component. The second term of Equation 19 corresponds to the polarization of the solvent molecules beyond the influences of dielectric saturation effects (i.e. the bulk solvent). These solvent molecules are on the contrary, almost free of the influence of the RF and more sensitive to the temperature-induced effects. We immediately see that this is the contribution which should be related to the solvation entropy changes. In summary, the introduction of dielectric saturation effects into the RF treatment of solvation results in a useful partition of the total solvent polarization vector which entails a more realistic description of the entropy of solvation. Furthermore, as it will be shown in a next section, the solvation free energies are also significantly improved in both atomic and molecular systems. The complete thermodynamic picture is then obtained from the following expressions.

$$\Delta E_{Solv}(\epsilon_L, \epsilon_B, Q_0) = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L} \right) \frac{Q_0^2}{\epsilon_A} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_L} - \frac{1}{\epsilon_B} \right) \frac{Q_0^2}{\epsilon_A + R_S} \quad (20)$$

and

$$\Delta S_{Solv} = - \frac{\partial \Delta E_{Solv}}{\partial T} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \epsilon_B(T)}{\partial T} \frac{Q_0^2}{\epsilon_A + R_S} \quad (21)$$

$$\Delta H_{\text{SOLV}}(\epsilon_L, \epsilon_B, Q_0) = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L}\right) \frac{Q_0^2}{r_A} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_L} - \frac{1}{\epsilon_B} + \frac{T \ln \epsilon_B}{2T}\right) \frac{Q_0^2}{r_A} + \bar{R}_S \quad (22)$$

Quantum Mechanical treatment of Solvation.

The calculation of electronic molecular properties using the standard methods of quantum chemistry is rather an easy task. This is true if we are dealing with those intrinsic properties of the isolated molecular system. However, the chemist is often confronted with problems where the molecular system he is interested in, contains specific interactions with the molecular environment (i.e. interaction with the solvent, interaction with radiation, etc.). In such a case, the standard quantum chemical methods are to be adapted for the particular problem under study.

There exist two ways to solve this problem. If the interaction with the molecular environment is weak, we may use perturbation theory to account for the interaction. A second, and the more current case, is when the interaction with the molecular environment is strong. In such a case, perturbation theory is not longer valid and the interaction contribution is to be included in the SCF procedure. Within this frame, the most relevant problem becomes the definition of a suitable Fock operator which takes into account the coupling of the molecular system with the environment.

In this paper, we present a very simple and useful methodology which allows the direct derivation of the Fock operator required for the SCF treatment of any molecular system in interaction with the medium. We further discuss the effect of a polarizable medium on the orbital energies as compared to the isolated molecular system.

The variational derivation of the Fock operator.

The application of the variational method within the frame of the reduced density operator formulation, consists in seeking the minimum of the total energy of the system E , by varying the one particle density matrix \hat{P}_1 under the condition

$$(23) \quad \hat{P}_1^2 = \lambda \hat{P}_1$$

Expression (23) guarantees that the variations are performed in the subspace of reduced density operators representable by a single Slater determinant. The optimum \hat{P}_1 operator is determined by the well known Lagrange multipliers technique. First, we construct the functional

$$(24) \quad L(\hat{P}_1) = E(\hat{P}_1) + \text{Tr} \hat{\Lambda} (\hat{P}_1^2 - \lambda \hat{P}_1)$$

where $\hat{\Lambda}$ is an operator whose elements are the Lagrange multipliers. We seek \hat{P}_1 in such a way that the first variation of $L(\hat{P}_1)$ vanishes:

$$(25) \quad \delta L(\hat{P}_1) = \text{Tr} \left(\frac{\partial E}{\partial \hat{P}_1} \delta \hat{P}_1 + \hat{\Lambda} \hat{P}_1 \delta \hat{P}_1 + \lambda \delta \hat{P}_1 \hat{P}_1 - \lambda \hat{\Lambda} \delta \hat{P}_1 \right) = 0$$

or

$$(26) \quad \text{Tr} \left(\frac{\partial E}{\partial \hat{P}_1} + \hat{\Lambda} \hat{P}_1 + \hat{P}_1 \hat{\Lambda} - \lambda \hat{\Lambda} \right) \delta \hat{P}_1 = 0$$

Since the $\delta \hat{P}_1$ variation is arbitrary, we have

$$(27) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \hat{P}_1} + \hat{\Lambda} \hat{P}_1 + \hat{P}_1 \hat{\Lambda} - \lambda \hat{\Lambda} \right) = 0$$

We may multiply eqn (27) by \hat{P}_1 on the left and on the right hand to obtain

$$(28) \quad \hat{P}_1 \frac{\partial E}{\partial \hat{P}_1} + \hat{P}_1 \hat{\Lambda} \hat{P}_1 + \hat{P}_1^2 \hat{\Lambda} - \lambda \hat{P}_1 \hat{\Lambda} = 0$$

and

$$(29) \quad \frac{\partial E}{\partial \hat{P}_1} \hat{P}_1 + \hat{\Lambda} \hat{P}_1^2 + \hat{P}_1 \wedge \hat{P}_1 - \lambda \hat{\Lambda} \hat{P}_1 = 0$$

Having in mind condition (23), Eqns (28) and (29) are easily converted into

$$(30) \quad \frac{\partial E}{\partial \hat{P}_1} \hat{P}_1 + \hat{P}_1 \wedge \hat{P}_1 = 0$$

and

$$(31) \quad \hat{P}_1 \frac{\partial F}{\partial \hat{P}_1} + \hat{P}_1 \hat{\Lambda} \hat{P}_1 = 0$$

respectively.

Finally, by subtracting eqns (30) and (31) we obtain

$$(32) \quad \left[\frac{\partial E}{\partial \hat{P}_1}, \hat{P}_1 \right] = 0$$

Eqn (32) together with condition (23), forms the well known Hartree Fock equations, which allow to obtain the molecular orbitals in a self consistent manner.

In order to prove this hypothesis; we start by writing the Hartree Fock equations in the following form.

$$(33) \quad \begin{aligned} [\hat{F}, \hat{P}] &= 0 \\ \hat{P}_1^2 &= \lambda \hat{P}_1 \end{aligned}$$

In fact, if we write

$$(34) \quad \hat{P}_1 = \lambda \sum_k \psi_k \langle \psi_k |$$

where ψ_k represents an spin orbital ($\lambda=1$) or a molecular orbital ($\lambda=2$), the commutator (33) becomes

$$(35) \quad \sum_k \hat{F} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| = \sum_l |\psi_l\rangle \langle \psi_l| \hat{F}$$

Multiplication of eqn (13) by $|\psi_i\rangle$ leads to

$$(36) \quad F |\psi_i\rangle = \sum_l \langle \psi_l | \hat{F} | \psi_i \rangle |\psi_l\rangle \quad ; \quad \forall i$$

It is always possible to choose a molecular orbital basis $\{|\bar{\psi}_l\rangle\}$ which diagonalizes \hat{F} by application of an orthogonal transformation on the $|\psi_l\rangle$ in such a way that \hat{P}_1 remains invariant. This particular basis is determined by the well known equations

$$(37) \quad \hat{F} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle$$

which are solved by iteration, because \hat{F} is defined as a function of \hat{P}_1 .

We have then shown that the system of equations given by expressions (33), corresponds to the well known Hartree Fock equations, which allow to minimize the electronic energy of the system. On the other hand, by a direct application of the variational method, we have deduced that minimization of E may be also done by eqn (32) together with condition (23). From the above argument, we may then conclude that the SCF procedure is correctly represented by both eqns (32) and (33). By equivalence of both formalism, we may finally write:

$$(38) \quad \hat{F} = - \frac{\partial E}{\partial \hat{P}_1}$$

Or in a more correct notation

$$(39) \quad \hat{F}_{\mu\nu} = \left[\frac{-\partial E}{\partial P_{\mu\nu}} \right]$$

if the LCAO representation of the molecular orbital is used:

$$(40) \quad |\psi_k\rangle = \sum_{\mu} c_{k\mu} |\chi_{\mu}\rangle$$

The relationship (38) is particularly useful if we are interested in solving a Hartree Fock problem for a molecule in interaction with an environment whose properties are determined by the charge distribution of the molecular system. That is, eqn (38) provides a very useful and general way to variationally derive the effective Fock operator required for the SCF treatment of any problem containing an interaction term which depends on \hat{P}_1 .

A. Application to the SCF treatment of solvation.

A particularly relevant problem where the variational definition of an effective Fock operator is required, is the case of a molecular system coupled with a polarized environment (i.e. the solvent effects). Being the solute-solvent interaction often modeled through the reaction field (RF) theory, the influence of the solvent on the molecular properties of the solute is always expressed as a function of the electronic density of the solvated system /8-12/.

Within the RF frame, the total free energy of the solute solvent system $E(\epsilon, P)$, is expressed as a function of the dielectric constant of the solvent and the one-particle density matrix P , as follows.

$$(41) \quad E(\epsilon, P) = E(1, P) + \Delta E_S(\epsilon, P)$$

where $E(1,P)$ is the total energy of the isolated molecular solute as calculated within the SCF approximation and $\Delta E_S(\epsilon,P)$ the correction term representing the solvation free energy. After developing the molecular orbitals $|\psi\rangle$ on the atomic orbitals $\{\chi_\mu, \chi_\nu, \dots\}$, we may use eqns (39) and (41) to obtain

$$(42) \quad [\hat{F}(\epsilon,P)]_{\mu\nu} = \frac{\partial E(\epsilon,P)}{\partial P_{\mu\nu}} = \hat{F}(1,P) + \Delta F(\epsilon,P)_{\mu\nu}$$

with

$$(43) \quad [\hat{F}(1,P)]_{\mu\nu} = \frac{\partial E(1,P)}{\partial P_{\mu\nu}}$$

the standard Fock operator of the isolated solute and

$$(44) \quad \Delta \hat{F}(\epsilon,P)_{\mu\nu} = \frac{\partial \Delta E_S(\epsilon,P)}{\partial P_{\mu\nu}}$$

Expressions (42)-(44) simply express two important features: a) the effective Fock operator required for the SCF treatment of solvation is obtained by adding to the standard Fock operator $\hat{F}(1,P)$, a correction term due to the presence of the solvent and b) the correction term $\Delta \hat{F}(\epsilon,P)$ is easily obtained by differentiation of the solvation term with respect to the electronic density of the solute. This result is not a trivial one, since an additional feature obtained by this procedure, is that simultaneously with the optimization of the total energy of the solute-solvent system, the optimization of the electron density of the solute in the field of the solvent is also achieved. The only problem to be solved, is the choice of a suitable model to represent the solvation energy.

The most simple model of solvation we may think, consists in taking the solvation energy of a molecular solute as a sum of Born like

contributions of each partially charged atom in its valence state plus the corresponding interatomic interaction terms. Mathematically, it is expressed as /10-12/.

$$(45) \quad \Delta E_S(\epsilon, P) = \frac{1}{2} \sum_A Q_A(P) \cdot [V_R(\epsilon, P)]_A$$

where

$$(46) \quad Q_A(P) = Z_A - \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \quad ; \quad \mu \in A$$

is the net charge of each A-center in the molecule with Z_A the net charge and $\sum_{\mu} P_{\mu\mu}$ the electron density on atom A. $[V_R(\epsilon, P)]_A$ is the reaction field potential created by the solvent at the atomic A-center.

If we further assume by simplicity the ZDO approximation, the correction term $\Delta F(\epsilon, P)$ becomes

$$(47) \quad [\Delta \hat{F}(\epsilon, P)]_{\mu\mu} = - \frac{\partial \Delta E_S(\epsilon, P)}{\partial P_{\mu\mu}} = - \frac{\partial \Delta E_S(\epsilon, P)}{\partial Q_A} \quad ; \quad \mu \in A$$

and

$$(48) \quad [\Delta \hat{F}(\epsilon, P)]_{\mu\nu} = 0$$

Having in mind equs (45) and (46), we may write

$$(49) \quad [\Delta F]_{\mu\mu} = - \frac{1}{2} \left[V_A + \sum_B Q_B(P) \left| \frac{\partial V_R(\epsilon, P)}{\partial Q_B} \right|_B \right] \quad ; \quad \mu \in A$$

The reaction field potential, within the Born formulation of solvation energy, is usually written as a function of the electron density of the solute as /10-12/

$$(50) \quad V_A = - \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \sum_B Q_B(P) \cdot \gamma_{AB}$$

where γ_{AB} are the solute-solvent interaction integrals. Combining eqns (49) and (50), we obtain,

$$(51) \quad \Delta F(\epsilon, P)_{\mu\mu} = - [V_R(\epsilon, P)]_A ; \mu \in A$$

Thus, as expected, the correction to the Fock operator is nothing but the reaction field potential acting on each atomic center of the solute molecule.

Equation (49) means that, in the presence of the solvent, each electron of the solute already under the influence of the nuclei and the other electrons, evolves in the potential field created by the polarized solvent. A very important consequence of this result, is that we may actually study, the influence of the solvent on each molecular orbital of the solvated solute.

Application to molecular ion solvation

We will illustrate the model by discussing the thermodynamic solvation functions of selected ammonium ions in water. The results are displayed in Table 1. Theoretical values obtained with normal reaction field (RF) model and reaction field including dielectric saturation (LRF) are compared with experimental data. The LRF model was implemented with a local dielectric constant $\epsilon_L = 5$ and the R_S parameter was taken as 2.8 \AA^0 (i.e. approximately equal to a water molecule diameter). From Table 1, it can be seen that the normal RF treatment systematically overestimates all thermodynamic functions of solvation. The inclusion of dielectric saturation effects brings the theoretical results closer to the experimental values. That is, the splitting of the solvent polarization in their electronic and orientational components has a significant influence on the calculated free energies of solvation. Furthermore it can be shown that the experimental values may be bounded in two different ways: by monitoring the local dielectric constant between the square of the refractive index (appr. = 1.8) and the observed IR value (5.0) or by considering one and two "solvation shells" ($2.8 < R_S < 5.6$).

Acknowledgments : This work was supported by FONDECYT (Project 493).

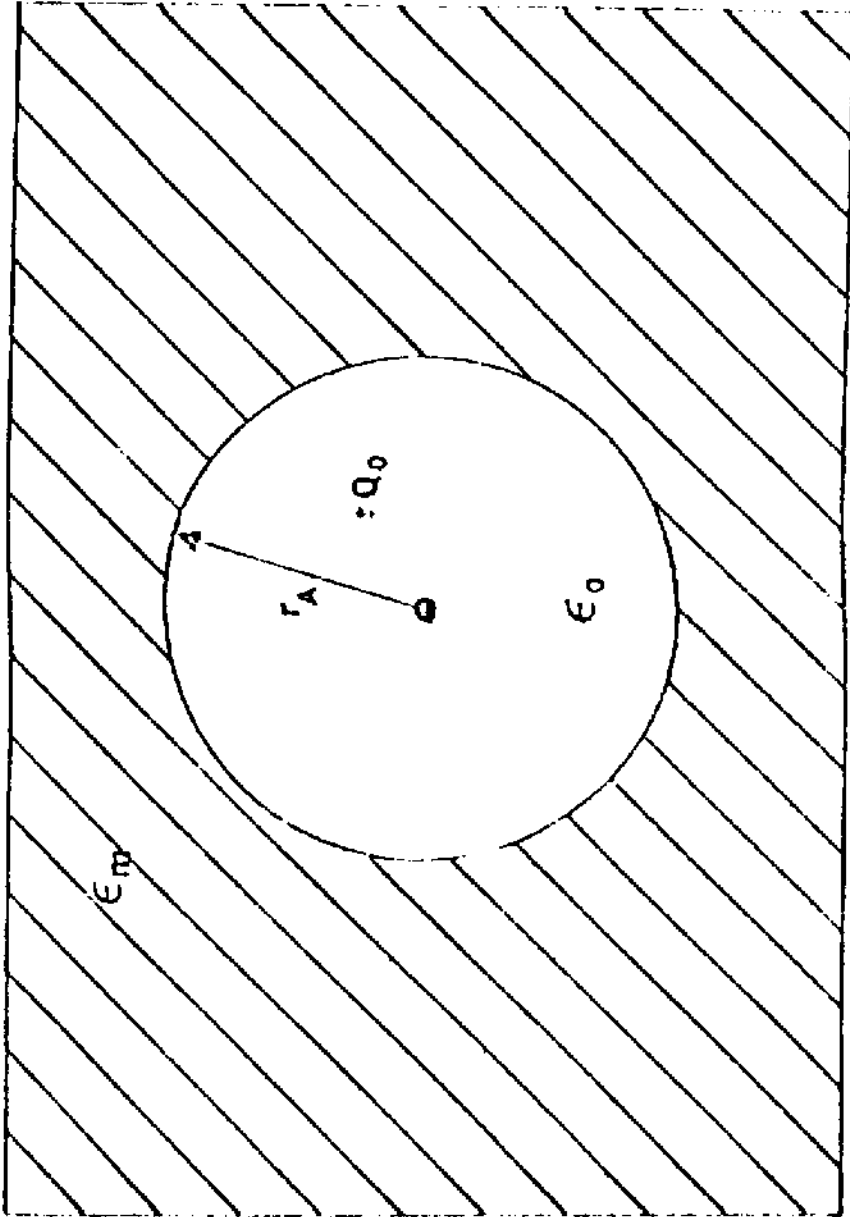


FIG 1 CONTEERAS

FIG 2 CONTRAS

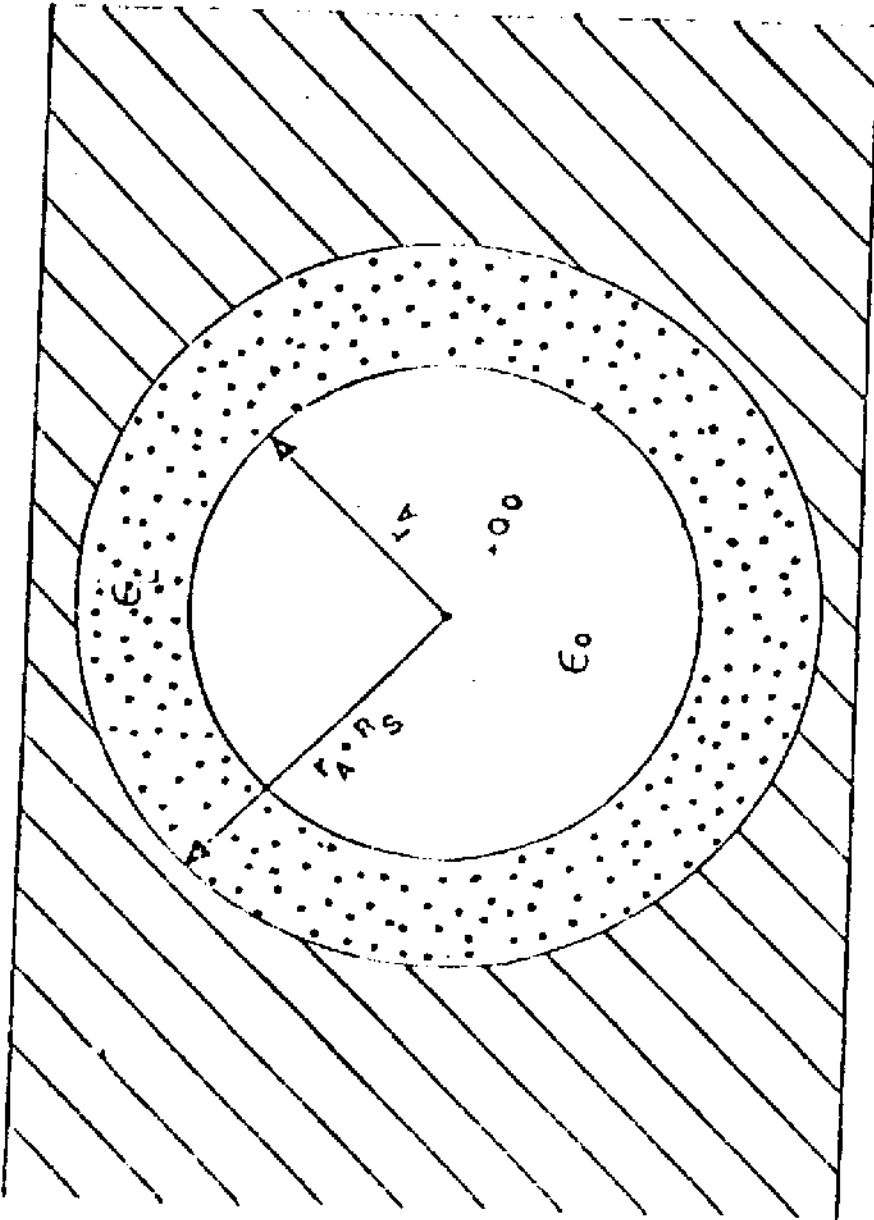


Table 1. Thermodynamic function of solvation of primary ammonium ions in water at 25°C. All values in Kcal/mol.

Ion/	Experimental ^{a)}			RF ^{b)}			LRF ^{c)}		
	-ΔG	-ΔH	-TΔS	-ΔG	-ΔH	-TΔS	-ΔG	-ΔH	-TΔS
NH ₄ ⁺	78.0	84.6	6.6	139.2	-	-	71.9	82.9	11.0
MeNH ₃ ⁺	67.7	75.4	7.7	135.1	-	-	61.8	71.8	10.0
EtNH ₃ ⁺	64.7	75.2	10.5	134.4	-	-	60.5	74.8	14.3
n-PrNH ₃ ⁺	63.0	74.2	11.2	134	-	-	58.8	74.0	15.2
n-BuNH ₃ ⁺	62.5	74.6	12.1	133.2	-	-	58.4	75.9	17.5

a) From reference (14)

b) Entropy values within the RF model can not be obtained. See text.

c) $\epsilon_L = 5.0$; $\epsilon_B = 78,5$ and $R_S = 2.80 \text{ \AA}^3$

Literature Cited

1. Pullman, A., Armbruster, A.M. Chem. Phys. Lett. 1975, 36; 558.
2. Claverie, P.; Daudey, J.P.; Langlet, J.; Pullman, B.; Piazzola, D. and Huron; M.J.J. Phys. Chem. 1978, 82, 405.
3. Kollman, P.; Johanson, S. and Ruthenberg S. Chem. Phys. Lett. 1974, 24, 199.
4. Schnuelle, G.W.; Swaninathan, S. and Beveridge, D.L. Theoret. Chim. Acta 1978, 48, 17.
5. Morris, G.P. and Cummings, P.T. Mol Phys. 1982, 29, 1653.
6. Klopman, G. Chem. Phys. Lett. 1967, 1, 200.
7. Constanciel, R. and Tapia, O. Theoretical Chim. Acta 1978, 48, 75.
8. Contreras R. and Aizman, A. Int. J. Quantum Chem. 1985, 27, 293
9. Constanciel, R. and Contreras, R. Theoret. Chim. Acta 1984, 65, 1.
10. Constanciel, R. Theoret. Chim. Acta 1986, 69, 505.
11. Stokes, R.H. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 979.
12. Contreras R. and Aizman A. Int. J. Quantum Chem. 1986, 20, 573.
13. Contreras, R. and Klopman, G. Can. J. Chem. 1985, 63, 1746.
14. Ave, D.H.; Webb, H.M. and Bowers, M.T. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 318.

BONDING AND INTERACTION OF MOLECULES WITH SURFACES

by

Donald E. ELLIS

**Northwestern University, Evanston, IL and
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro.**

**Presented at
VI^a Escola Latino Americana de Química Teórica
Rio de Janeiro
Setembro, 1988**

I OVERVIEW OF THEORY

In this lecture I intend to discuss some general features of bonding and interaction of molecules with surfaces. The geometry of surface complexes is sufficiently difficult and the interaction mechanisms are sufficiently subtle, that all possible theoretical models need to be exploited. We can begin outlining the capabilities of available approaches.

The problem of determining *electronic structure* can be attacked at several levels, including methods which may be roughly divided as ⁽¹⁾:

- i. Semiempirical-including Hückel molecular orbital theory, and parameter-fitting integral-truncation schemes such as INDO/MINDO/CNDO...
- ii. First principles-including self-consistent-field Hartree-Fock and Local Density approaches.
- iii. Explicitly Correlated-including Configuration Interaction, Generalized Valence Bond, Coupled Cluster Perturbation Theory, and Many Body Perturbation Theory.

It is to be expected that the simplest semiempirical theories will have widest applicability. With parameter fits based upon optical data and ionization potentials of free atoms and isolated molecules, one has a mechanism for extrapolation of single particle (orbital) properties to the molecule-surface environment. With less certainty, one may employ total energy approximations to try to predict the generally unknown minimum-energy geometries.

The first principles methods like Hartree Fock (HF) and local

Density (LD) typically require at least an order of magnitude greater computational effort, but are essentially free from arbitrary or fitted parameters. In traditional form HF models have been limited to relatively small clusters with light atoms, or crystals with high symmetry. However, the gradual development of effective core potentials has permitted the extension of HF to systems containing 3d-, 4d-, and 5d-transition metal atoms of vital interest in catalysis.

The LD theory, about which we will say more later, makes systematic approximations to the many-electron exchange and correlation problem.⁽²⁾ This approach bypasses the famous "N" problem" characteristic of N-electron HF and results in practical algorithms for which computational demands grow essentially as N^2 . For this reason, and its surprising overall accuracy LD models have dominated solid state and surface electronic structure studies in recent years.

Explicitly correlated models such as configuration interaction (CI) and generalized valence bond (GVB) work best when applied to describe specific and limited correlations among a subset of the chemically active electronic states of a surface cluster. The effort required to evaluate properties using these rigorous approaches rises as a very high power of N. Therefore it is essential to have a good intuition or external information in order to decide which configurations should be brought into play. The semiempirical model results, self-consistent-field predictions, and hints from experiment all can enter usefully in this selection.

Up to this point we have spoken about *static* properties, about electronic structures at $T = 0K$. However, the most interesting properties of surfaces and surface-adsorbate complexes require some interpretation of *dynamical* and *thermodynamic* structure. No truly satisfactory theory exists today for such complex systems, but classical and semiclassical methods have begun to play an important role. For gaining some understanding of statistical properties and thermodynamics the Monte Carlo Green's function and Molecular Dynamics approaches are turning out to be useful. To model the dynamics of surface diffusion and reaction paths, both semiclassical scattering and classical molecular dynamics have been employed with some success.

"Static" properties may describe events (optical absorption and emission, photoionization, electron scattering) which occur on a time scale, say 10^{-15} sec, for which the nuclei appear to be instantaneously at rest. The same terminology may also be applied to events on a long time scale, say $>10^{-9}$ sec, which average over nuclear motions. One of the features of surface chemistry and catalysis which makes the field so interesting is that all time-scales enter, from critical electron-transfer processes ($\sim 10^{-15}$ sec $\rightarrow \infty$) to atom turn-over rates on catalyst particles ($\sim 10^{-12}$ sec $\rightarrow \infty$). The chief link between static electronic structures and dynamical properties involving nuclear motion is found in the *potential energy surface* defined by a particular electronic state. Thanks to the large mass difference between electron and nucleus, the Born-Oppenheimer theorem shows that the motions can be approximately decoupled.

However, it is extremely tedious to generate relevant portions of the surface for even a "simple" adsorption process like CO on a Ni(hkl) surface. Thus innovative methods for treating the coupled electron-nuclear motion are urgently needed. Some recent time-dependent quantum simulation techniques look promising in this respect.

II IDEALIZED MODELS: TWO DIMENSIONAL PERIODICITY AND OVERLAYERS

The great successes of energy band theory in describing properties of bulk crystalline solids lead one to extend these methods to an idealized surface-layer model with two dimensional periodicity. Thus a starting model for a Ni(hkl) surface would consist of an appropriately cleaved nickel crystal filling half of space, say $z < 0$, and vacuum above. Here (hkl) denotes Miller indices specifying the surface normal relative to crystalline axes. In a sequential process we can imagine relaxation of surface layers along the z-direction, maintaining 2D periodicity in the (x,y) plane. Electron scattering data show that relaxations of a few per cent in the first few layers commonly occur. In more complicated systems surface reconstruction is observed, with steps, ledges, and corrugations enriching the surface topology and enlarging the surface-periodic unit cell.

For crystal surfaces which maintain this degree of periodicity, the electronic potential has a translational symmetry,

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r}_{\parallel}, z) = V(\vec{r}_{\parallel} + \vec{R}_{\parallel}, z) \quad (1)$$

which permits application of Bloch's theorem. In the Bloch representation the electronic states generate a 2D band structure.

The standard band structure techniques including, and not limited to

LAPW - linearized augmented plane wave

KKR - Korringa-Kohn-Rostoker Green's function

LCAO - linear combination of atomic orbitals

have all been adapted to the 2D geometry.

In the interior of the crystal, the potential and the electronic wave functions approach those of the bulk. The main interest centers on the transition region involving the first 2-3 layers and vacuum. In the simplest model possible the energy difference $\phi = V(z \rightarrow \infty) - E_f$ approximates the work function, or first ionization potential of the crystal surface. Here the Fermi energy E_f denotes the last occupied state (at $T=0$), or the midpoint of the Fermi-Dirac occupation-number curve ($T > 0$). Of particular interest for surface excitations and interactions with incoming molecules are evanescent states, states localized to the surface layers which decay both toward the interior and exterior of the crystal.

To construct a 2D model of chemisorption we now imagine an *overlayer* system, where the adsorbate forms a periodic structure commensurate with the crystal surface periodicity. It is possible to observe such commensurate systems, by careful vapor deposition under high vacuum. Since the different sizes and different bond structures of host lattice and adsorbate often

lead to a lower symmetry or larger cell than that implied by the (hkl) host structure, the notation of surface crystallography is more involved. For example $(2 \times 2)CO:Ni(100)$ corresponds to one half monolayer of carbon monoxide, doubling the size of the square (100) surface cell in both directions.

There are various observable effects of surface overlayers, many of which can be described in terms of modifications of the substrate surface potential. Charge transfer between incoming atoms/molecules and substrate produces a dipole layer which measurably alters the work function ϕ . Local changes in potential can be sensed spectroscopically through "chemical shifts" of ionization levels and absorption spectra. These surface chemical shifts can be of the order of 1 eV , and thus are easily detected. An adequate interpretation of the net effects on the electronic potentials after chemisorption, charge transfer, and possible lattice relaxation is less easy to obtain. (3)

Many traditional ideas of chemical bonding can be invoked to "explain" surface-complex phenomena. Most important among these are ideas connected with saturation of substrate "dangling bonds" and the resulting oxidation state of both substrate and adsorbate. One desires detailed information on the dissociation and recombination of molecular bonds, but in general the experimental data consist of such effects as the infra-red (IR) band shifts associated with particular vibrations. Thus if one sees an increase in the $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ CO bond stretch frequency, one supposes that the bond has become stronger (not necessarily true)

and that charge transfer from CO to host has taken place, and vice versa. Clearly it is a challenge to theory to provide sufficiently reliable tools to place the interpretation on a solid footing. We will have something more to say about the emerging role of X-ray absorption spectroscopy in this effort in a later section.

Among many important technical and practical consequences of molecule-surface interactions we mention the following:

- i. Oxidation and Corrosion-starting from observation and modelling of "simple" events like formation of oxygen monolayers on (hkl) transition metal surfaces, we can begin to build up an atomistic picture of the formation of oxide scales and processes of surface corrosion and passivation.
- ii. Catalysis - the widespread use of 4d- and 5d-metals in automotive catalysts to transform CO and NO into less noxious forms is the basis of a large chemical industry, where fundamental knowledge is being sought in order to reduce costs and improve efficiency.
- iii. Surface Electronic Properties-adsorption of Cs or other alkali metals on tungsten dramatically lowers the work function, leading to a useful thermionic electron source. Related applications to photovoltaic and photodissociation processes hold promise for efficient solar cells and for "clean" conversion of solar energy to stored chemical energy.

III CHEMISORPTION AND SURFACE CLUSTER MODELS

In the great majority of chemisorption events spatial periodicity is either absent or irrelevant. The relatively short range of chemical bonding interactions leads naturally to atomistic and surface cluster models. The simplest possible model consists of an atom in contact with a featureless substrate such as jellium. Here an atomic energy level E_i^0 will reappear as a broadened resonance, whose position E_i relative to E_f can be determined self-consistently along with the related charge transfer. This single atom model is obviously incomplete; the simple Lorentzian (or Gaussian) lineshape used does not correspond to density of states $N(E)$ seen in cluster and band structure approaches. When the model is extended to include explicit atom-atom interactions, the familiar *bonding*, *non-bonding*, and *antibonding* structures appear in $N(E)$. These structures can be compared with photoelectron (ultraviolet spectra: UPS or X-ray:XPS) data for occupied states and electron energy loss spectra (EELS) for vacant states in favorable cases.

In a typical recent application, a study of Pt atoms interacting with a γ - Al_2O_3 (110) surface was undertaken⁽⁴⁾. This case can serve as an example to illustrate general principles and problems encountered. γ -alumina is a frequently used catalyst support; due to the large number of Al^{3+} vacancies the structure is extremely variable and poorly characterized by experiment. In order to determine a plausible surface structure, Monte Carlo searches were carried out to find configurations of minimum energy, using Coulomb potentials to describe ion-ion interactions.

A reasonable (110) surface was thus obtained, and several "landing sites" for Pt atoms were identified.

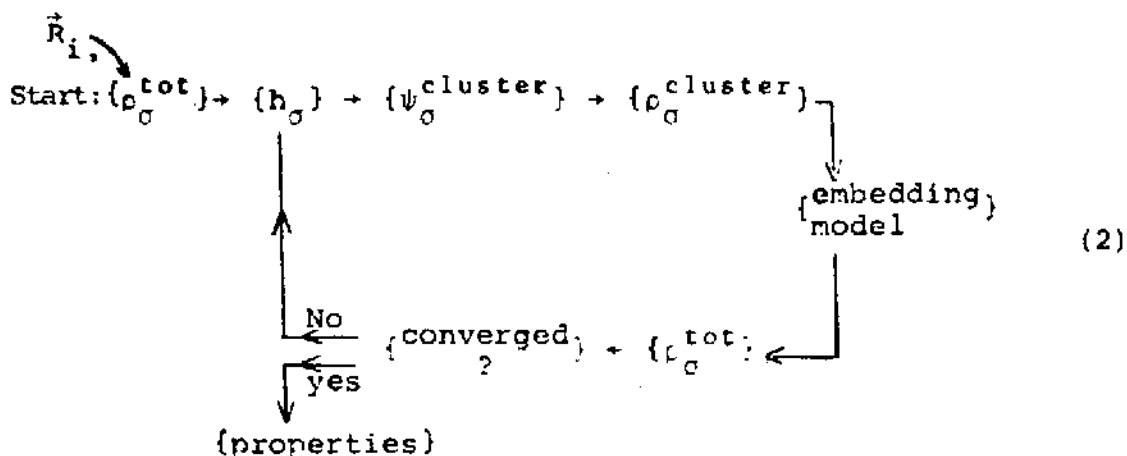
Next, a small cluster was selected for detailed quantum chemical calculations; e.g. $(PtAl_5O_9)$ with the remainder of the substrate treated as a "frozen environment". The results of such calculations using techniques described below can include:

- i. Effective atomic configurations for Pt and neighboring Al_2O_3 ions
- ii. Binding energy curves for approach of Pt to different sites; relative stability of different sites
- iii. Predicted UPS and XPS spectra via $N(E)$
- iv. Predicted IR and EELS data for Pt-substrate vibrations
- v. X-ray near edge absorption cross-sections (XANES) for comparison with synchrotron data.
- vi. Effective potentials for molecular dynamics modelling

The list of calculated and predicted properties can be extended further; the point to be made here is that a viable theory should be capable of describing a variety of data since otherwise it is difficult to verify specific structural and chemical models.

Surface cluster models of chemisorption can be constructed at all levels of sophistication: Hückel, HF, LD, GVB... in every case it is important to consider effects of the surrounding environment. Cluster embedding schemes have been developed which take cluster-environment interactions into account in an approximate manner.⁽⁵⁾ These schemes may be as simple as an array of point charges or as complicated as self-consistent

Green's functions for the cluster coupled to a host Green's function. Generally the embedding appears as a step in an iterative procedure; for example a LD scheme may appear as follows:



Here $\rho_{\sigma}^{\text{tot}}$, $\rho_{\sigma}^{\text{cluster}}$ represent total and cluster charge and spin densities, and h_{σ} , ψ_{σ} are spin-dependent Hamiltonian and wavefunctions. The effects of the embedding model in translating cluster densities into effective configurations and potentials, and assembling the host environment are critical to obtaining physically satisfactory results for clusters of moderate size. The single-particle self-consistent-field Hamiltonian can be written as

$$h_{\sigma}(c_{\uparrow}, c_{\downarrow}) = t + V_{\text{Coul}} + V_{\text{xc},\sigma} \quad (3)$$

where t is the kinetic energy operator, V_{Coul} is the electron and nuclear Coulomb potential and $V_{\text{xc},\sigma}$ is an approximate exchange and correlation potential. For HF models $V_{\text{xc},\sigma}$ represents exchange coupling between parallel-spin states only, while for LD

$$V_{xc,\sigma} = A \rho_{\sigma}^{1/3} (1 + f_{xc,\sigma}) \quad (4)$$

Here the coefficient A and function $f_{xc,\sigma}$ can be chosen from various many body approximations and numerical computations.

It is convenient to expand the cluster wavefunctions in an LCAO representation as

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\nu}^{\text{atoms}} \sum_{n\ell m}^{\text{states}} \phi_{n\ell m}^{\nu}(\vec{r}) C_{n\ell m}^{\nu}(\epsilon_i) \quad (5)$$

since the coefficients $\{C\}$ can be given a physical interpretation. Since the number of levels for a 10-20 atom cluster can be rather large, it is also very useful to develop the *local density of states* functions, defined by

$$N_{\Omega\ell}(\epsilon) = \sum_i^{\text{states}} \int_{\text{cluster}} P_{\Omega\ell}(\epsilon) |\psi_i|^2 d^3r \quad (6)$$

Here $P_{\Omega\ell}$ is a projection operator, selecting energy ϵ , a spatial volume Ω , and an angular momentum (about an atom within Ω) ℓ .

At the nonrelativistic LD level of theory the density functions with spin index σ

$$\rho_{\sigma} = \sum_i n_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}|^2 \quad (7)$$

are central to calculation of potentials and all derived properties such as the total energy. The occupation numbers $n_{i\sigma}$ are mostly commonly determined by Fermi-Dirac rules, but other schemes are used to generate specific multiplet structures and electronic excitations.

The so-called statistical total energy

$$E_{\text{tot}} = \sum_i n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \int \rho(\vec{r}) \{E_{\text{xc}}(\vec{r}) - V_{\text{xc}}(\vec{r})\} \quad (8)$$

contains a sum over single particle energies ϵ_i and corrections for electron-electron and nuclear-nuclear repulsion as well as an approximate exchange-correlation term. In practice, the binding energy $E_{\text{AB}} = E_{\text{tot}}(\text{A}) - E_{\text{tot}}(\text{B})$ is the chemically important quantity, which has to be calculated with considerable care to obtain cancellation of errors. It is a remarkable fact that Equ. 8, with all its implied approximations and averaging over states, is able to predict cohesion and geometries reasonably well for the entire range from small molecules to periodic solids. There are an insufficient number of precise calculations on surface complexes at present to be able to state the limits of accuracy on this theory. At the least we expect that HF and LD models will produce a good starting point (geometry and important configurations) for CI, GVB and MBPT refinements.

IV PROMISING DEVELOPMENTS

In this final section I would like to discuss briefly some promising developments in theoretical methodology which have importance for understanding surface-molecular structure; namely

- i. X-ray near edge absorption spectra (XANES)
- ii. Topological analysis of densities
- iii. Effective potentials for dynamical simulations

The XANES represent transitions from an initial core state to final states within ~ 100 eV of the absorption threshold. With available synchrotron radiation sources high resolution (~ 1 eV) data can be obtained for low surface coverage in a few seconds. By utilizing polarized X-rays the anisotropy of the specimen can be fully explored. In the dipole approximation the absorption cross-section appears as

$$\sigma_i(\omega) \sim \omega \sum_f |\langle \psi_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \vec{\mathbf{r}} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f) \quad (9)$$

where $(\hat{\mathbf{e}}, \hbar\omega)$ are polarization and energy of the absorbed photon and ψ_i, ψ_f are initial and final electronic states respectively. Measured peaks and modulation in $\sigma(\omega)$ reveal structure of unoccupied bound states and continuum states, which depend in turn upon the oxidation state of the emitting atom and its near-neighbor environment.

We may take as an example the L-edge XANES of Pt corresponding to

$$\begin{aligned} L_I: & \quad 2s_{1/2} \rightarrow |k, l\rangle \\ L_{II}: & \quad 2p_{1/2} \rightarrow \\ L_{III}: & \quad 2p_{3/2} \rightarrow \quad (\text{threshold } 11.564 \text{ KeV}) \end{aligned}$$

The combination of orbital-dipole selection rules with polarization direction permits a rather complete identification of features seen in $\sigma(\omega)$. Thus given a hypothesis about the local cluster composition and its geometry, and an initial match to the experimental absorption, it is possible to model changes in XANES resulting from chemical activity. This detailed mo-

delling requires a close collaboration between theorists and experimentalists, which is beginning to take place.⁽⁶⁾

The *topological analysis* of experimental and theoretical charge densities reflects a belief that much information can be extracted from ρ and its derivatives $\vec{\nabla}\rho, \nabla^2\rho, \dots$ in a form relatively free of particular theoretical approaches, orbital expansions and parametrization. In the hands of Bader and coworkers⁽⁷⁾, this technique has proved valuable in interpretation of bonding structures of organic and small molecules. At present there is considerable interest in extending this type of analysis to treat charge and spin densities of transition metal and metal-organic systems for which bonding mechanisms remain uncertain.

Some of the essential elements of this theory can be simply described. A *topological atom* consists of a subsystem bounded by a surface satisfying $\vec{n} \cdot \vec{\nabla}\rho = 0$. The energy of such atoms, which generally have an irregular shape, is well defined and has been shown to obey a Virial theorem. The *critical points* occur where $\vec{\nabla}\rho = 0$ and are characterized by (a,b) where a is the number of nonzero curvatures and b is the sum of their signs. A *bond line* is a line defined by two and only two gradient paths that originate at a $(3,-1)$ critical point. Each terminates at one of the neighboring nuclei belonging to atoms which share a common surface.

Gradient maps showing the flow lines of $\vec{\nabla}\rho$ form a useful adjunct to the familiar contour maps of ρ itself. The gradient flow lines form a radial set of uniform density for an isolated atom and become progressively deformed with approach of other

atoms and formation of bonds. As an example we briefly discuss the tetrahedral Ni_4 cluster and the "chemisorption" of H_2 on this cluster. (6)

Near the equilibrium bond length LD contour maps of ρ display a modest accumulation along interatomic axes forming six equivalent "bonds". Within LD theory there does not exist any unique partitioning of ρ or definition of bonding charge; for this reason the topological analysis could provide a new point of view. The gradient maps for Ni_4 show six equivalent bond lines which are slightly curved, lying on the faces of the tetrahedron. Unfortunately there does not as yet exist a satisfactory definition of bond energy in this model. Thus analysis of relative contributions of 3d and 4sp electrons to the calculated cohesion and interpretations in terms of localized charge concentrations can only be done on an *ad hoc* basis.

Nevertheless, when H_2 is brought into face, bridge, or "atop" chemisorption sites dramatic changes are seen in $\nabla\rho$ maps which invite further study. As H_2 approaches the Ni cluster nearby Ni-Ni bond lines abruptly disappear and new H-Ni bond lines appear. The connections between bond line existence/non existence, the energetics of chemisorption, and the known embrittlement of Ni and certain other metals remain obscure. Studies of the second derivatives of ρ show systematic features which may form the basis of a more quantitative analysis.

The need for better quantum mechanical methods capable of generating portions of interatomic potential surfaces has been mentioned previously. In the case of surface complexes parametrization of semiempirical models is very uncertain, and "magi-

-77-

cal" prescriptions may work better than straightforward application of two-body potentials in predicting surface structure, diffusion, reactivity, and thermodynamic properties. One promising approach to this problem is the Embedded Atom Method⁽⁸⁾, in which the interatomic potential energy is represented as

$$U = \sum_{i < j}^{\text{atoms}} \phi(R_{ij}) + \sum_i F(\rho_{h,i}) \quad (10)$$

Here ϕ is a two-body potential obtained either by fitting to experiment or by calculation on model systems, and $F(\rho)$ represents the embedding energy of an atom immersed in the host electron density ρ_h at position \vec{R}_i . This kind of mean-field approximation replaces the intractable problem of tracing dependence of U upon all interatomic coordinates with a simpler scheme which can be parametrized and used directly in simulations. This scheme is now becoming widely used in metallurgical studies, and shows good possibilities for description of overlayers and surface complexes.

For fcc metals and Ni in particular there exist sufficient data for generation of reasonable fits to ϕ and F ; however, the data are much more limited for bcc metals and hardly exist for multicomponent (even binary!) systems. It is clear that theoretical modelling will be of considerable importance in this area. As an example, we can mention LD calculations on transition metal clusters, including Ni, Fe, Pt and mixed Fe-Ni compositions.⁽⁹⁾ Theoretical pair potentials based on M_2 dimers are found to consistently overestimate such quantities as vacancy formation energies, even when known scaling laws are used to generate an embedding func

tion F giving the experimental bulk cohesion. The differences between ϕ -potentials obtained from M_2, M_3 , and M_4 clusters are not really very large; however the tetramer-based potentials are clearly superior for use in thermodynamic simulations. A major goal of present research is to obtain effective (ϕ, F) potentials for somewhat larger clusters which are themselves coupled to the substrate. In this way we may learn how the interatomic potentials vary as we pass from the close-packed bulk to the more open surface-layer environment, and then apply these lessons to the study of substrate-adsorbate dynamics.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported in part by the U.S. National Science Foundation, through the U.S.-Brazil collaborative program. DEE thanks Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas for its hospitality and use of facilities. The contributions of J.J. Low, J. Guo, H-P Cheng and G.L. Goodman are gratefully acknowledged.

FIGURE CAPTIONS

1. Partial density of states for (a) Pt 5d, (b) Pt 6spd; chemisorption on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110). (Ref. 4).
2. Charge density contours and gradient map for Ni_4 tetrahedral cluster. Plane contains two Ni atoms and bisects the bond connecting atoms above and below the plane (Ref. 6).
3. Geometrical and cluster size effects on XANES cross-sections: Pt L_{III} -edge for Pt_N clusters $N = 2, 4, 9, 13, 24$. The same potential-field is used in each case, so only geometrical effects appear. (Ref. 6).
4. Effective two-body potentials obtained from Pt_N $N = 2, 3, 4$ by local density nonrelativistic calculations. (Ref. 9).

Pt on γ - Al_2O_3
PARTIAL DENSITY OF STATES

Pt 6s + 6p + 6d

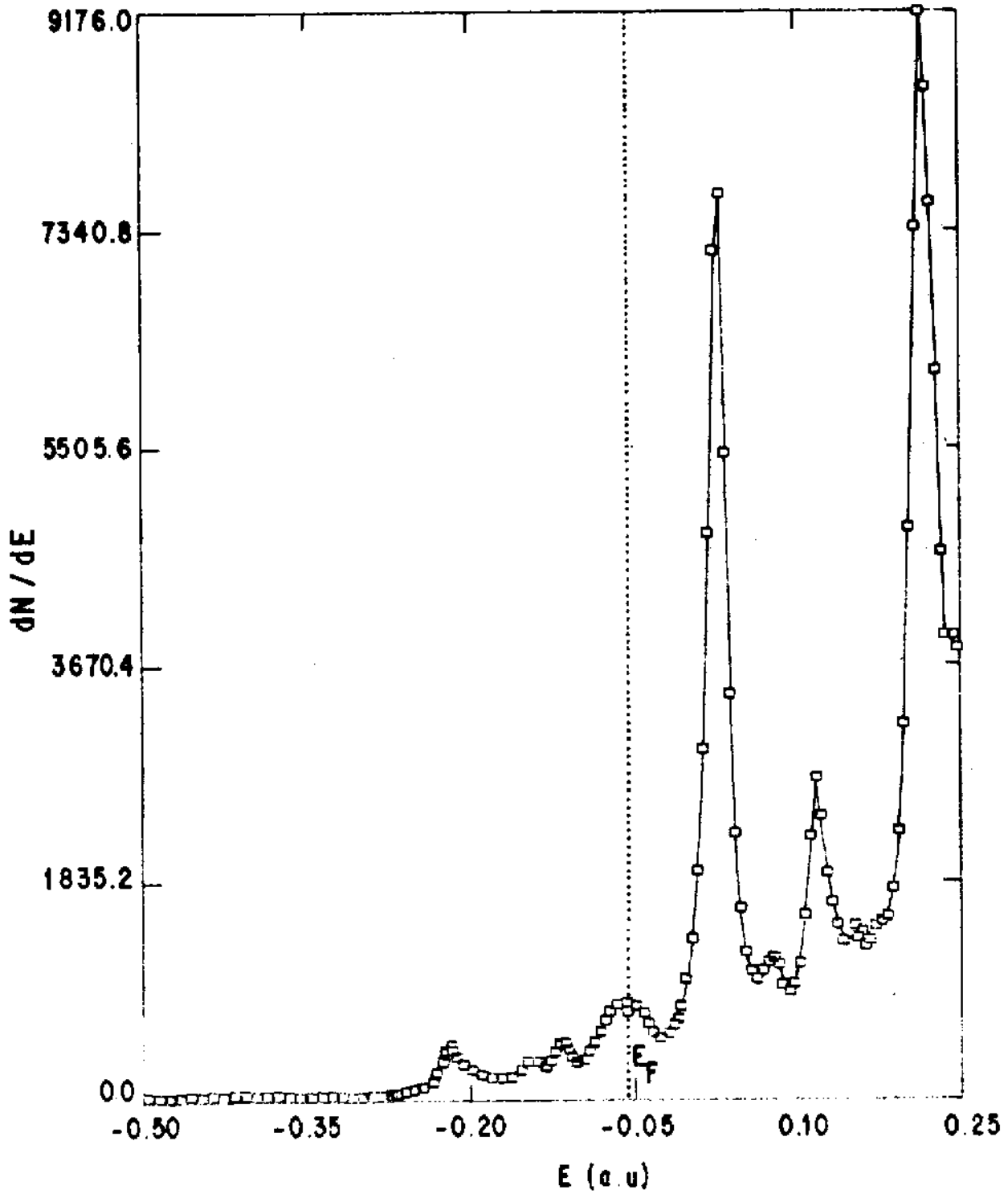


FIG. 1 (b)

Pt on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 PARTIAL DENSITY OF STATES
 Pt 5d

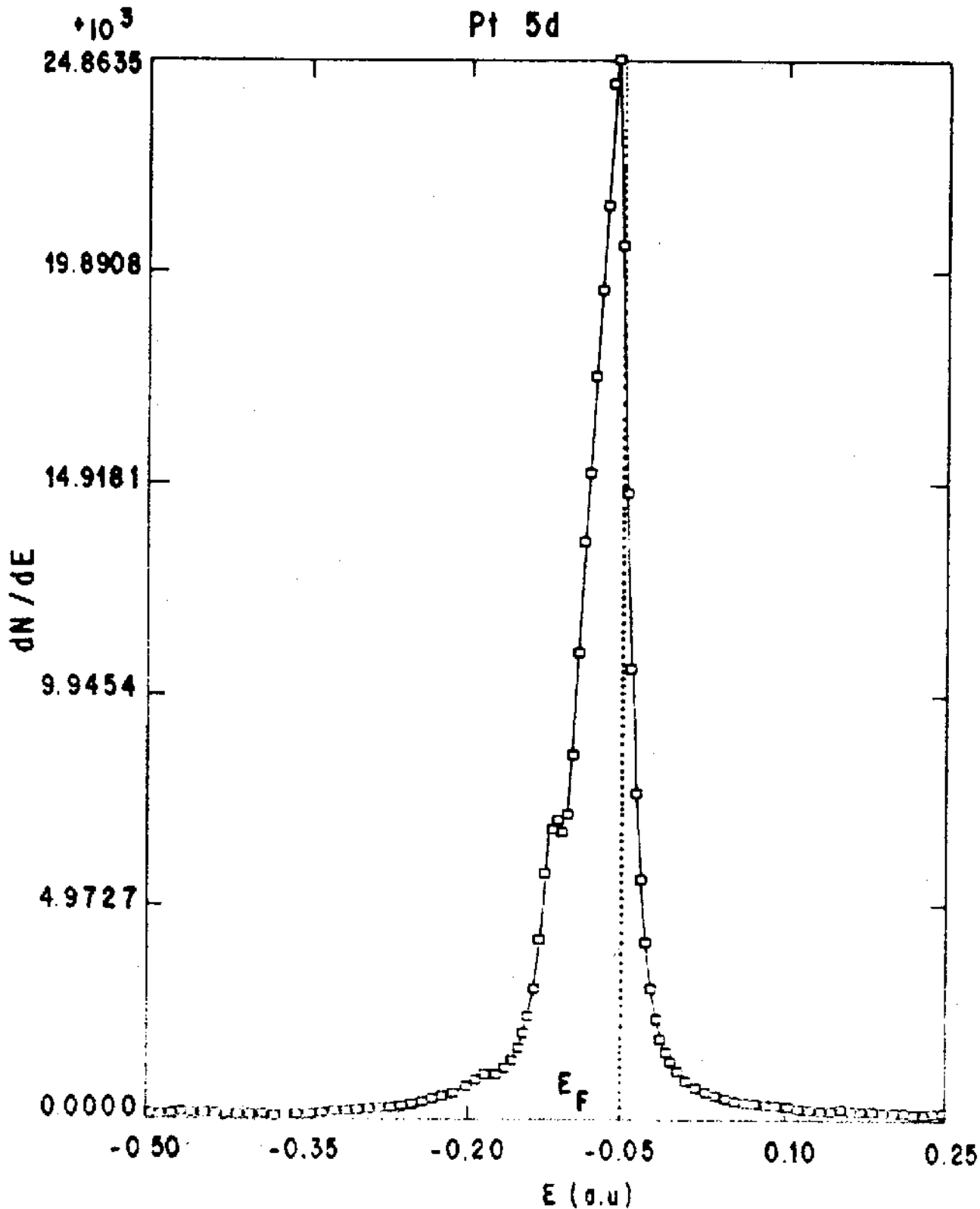


FIG. 1(a)

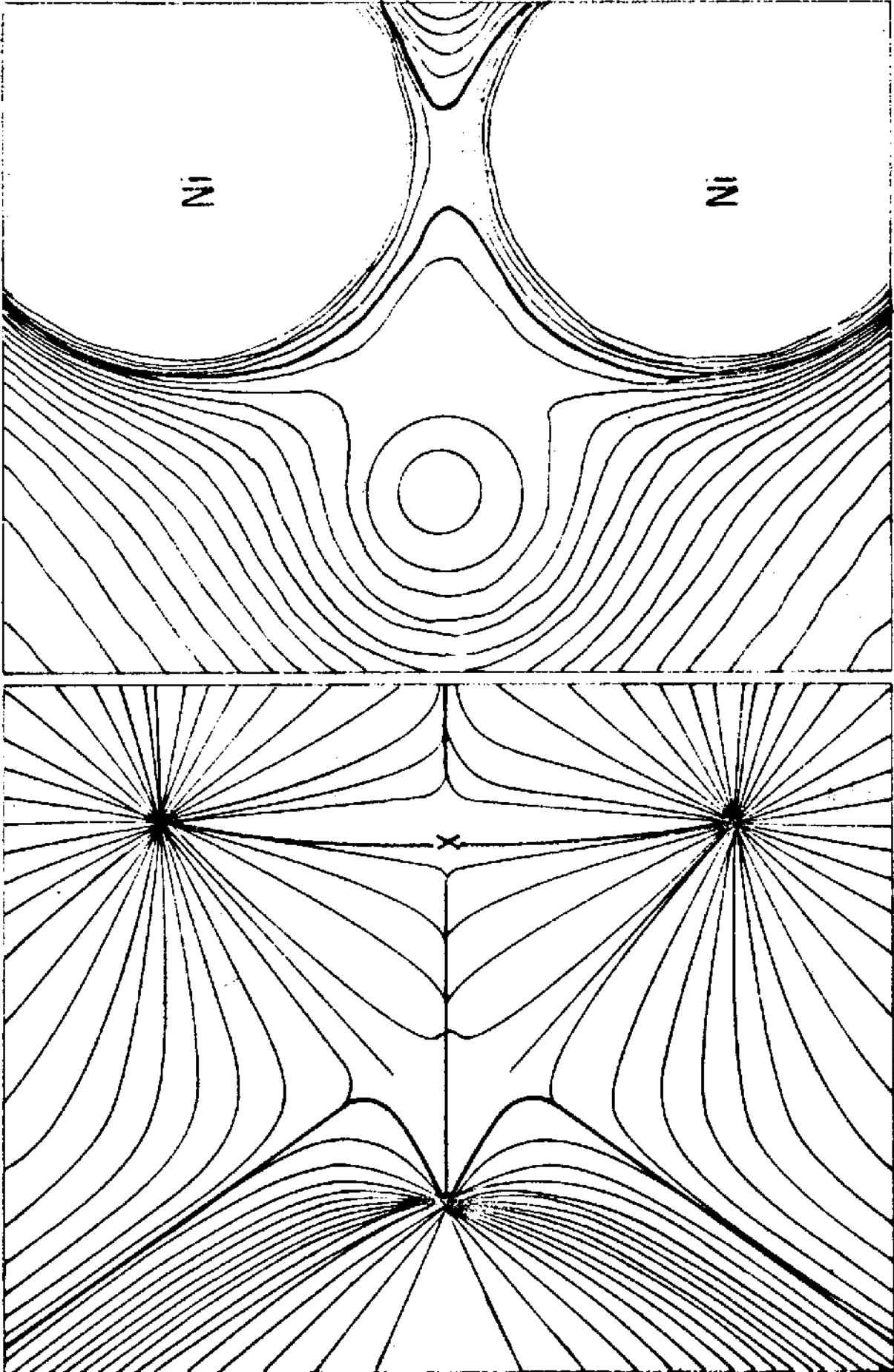


FIG. 2 ρ

$\Delta\rho$

uniform
offset
of σ
for easy
comparison

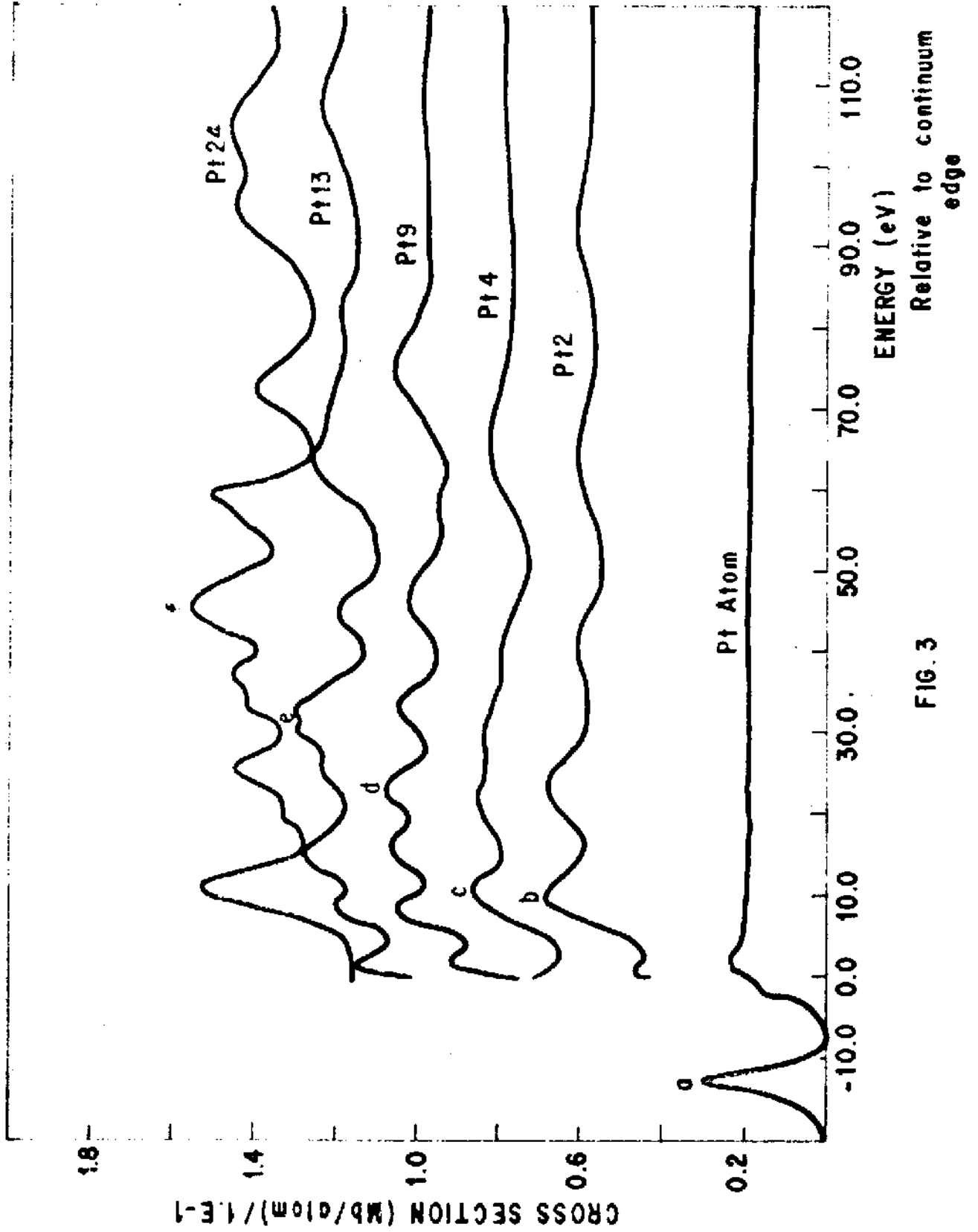


FIG. 3

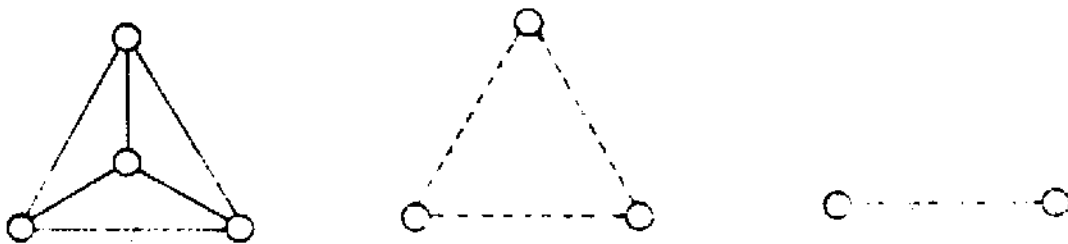
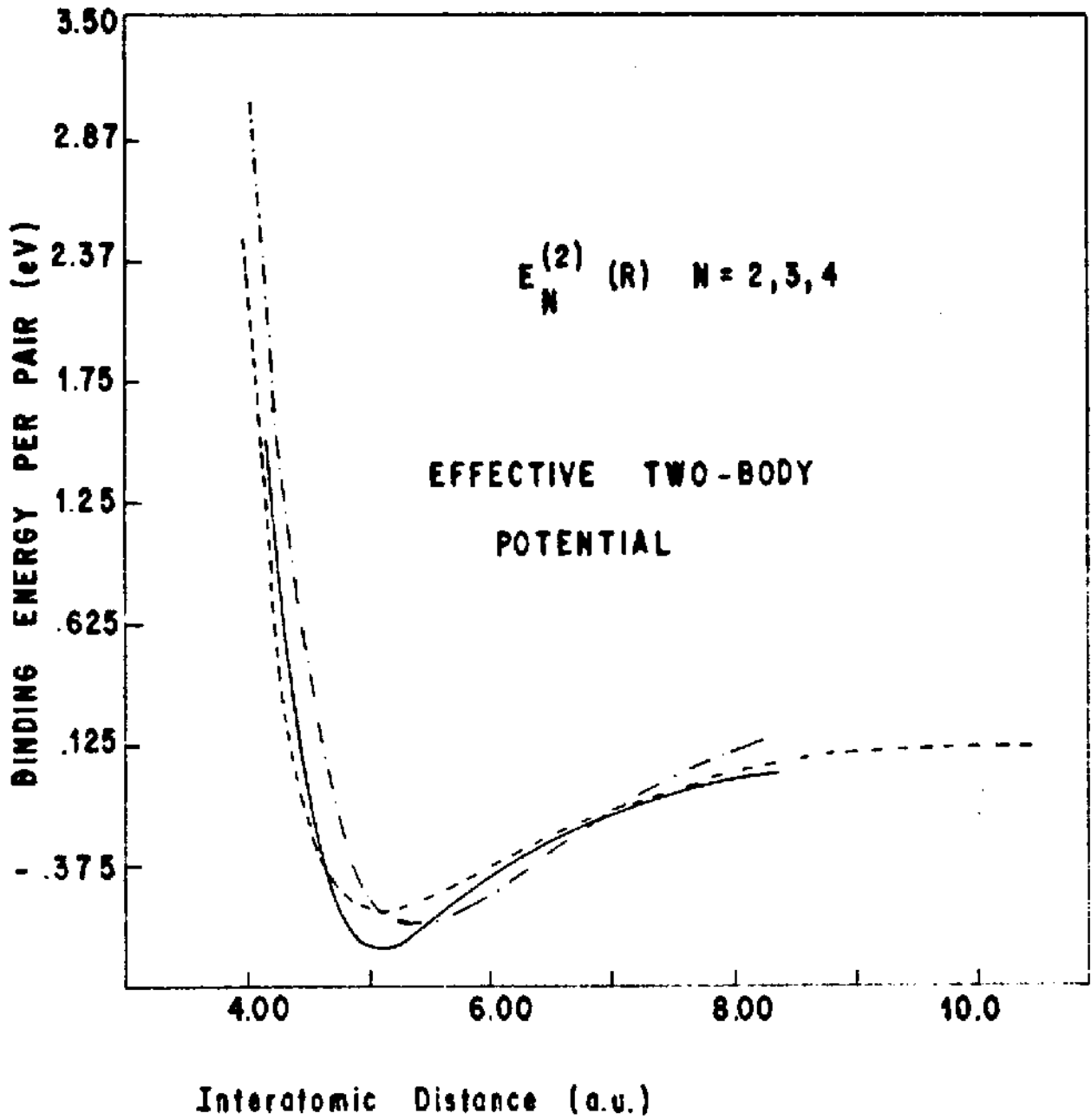


FIG. 4

REFERENCES

1. See for example, *Methods in Electronic Structure Theory*, ed. H.F. Schaefer III, (Plenum, New York, 1977); *Methods in Computational Molecular Physics*, eds. G.H.F. Diercksen and S. Wilson (Reidel, Boston, 1983).
2. For a review of methods and applications, see *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, eds. J.P. Dahl and J. Avery (Plenum, New York, 1984).
3. For a good introduction, see *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3B, eds. D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, New York, 1984).
4. J.J. Low and D.E. Ellis, *Mat. Res. Soc. Symp.* 22, (1988).
5. Some recent applications are given in D.E. Ellis, J. Guo and H.P. Cheng, *J. Phys. Chem.* 92, 3024 (1988) and references therein.
6. J. Guo, Ph.D. Thesis, Northwestern Univ. 1989 (unpublished); J. Guo, D.E. Ellis, P. McDougal and R.F.W. Bader (in preparation).
7. R.F.W. Bader, *Acc. Chem. Res.* 18, 9 (1985).
8. M.S. Daw and M.I. Baskes, *Phys. Rev.* B29, 6443 (1983).
9. H.P. Cheng, Ph. D. Thesis, Northwestern Univ., 1988 (unpublished); H.P. Cheng and D.E. Ellis (submitted).

HUND'S RULE*

by

Jacob KATRIEL

Department of Chemistry
Technion-Israel Institute
of Technology
32000 Haifa, Israel

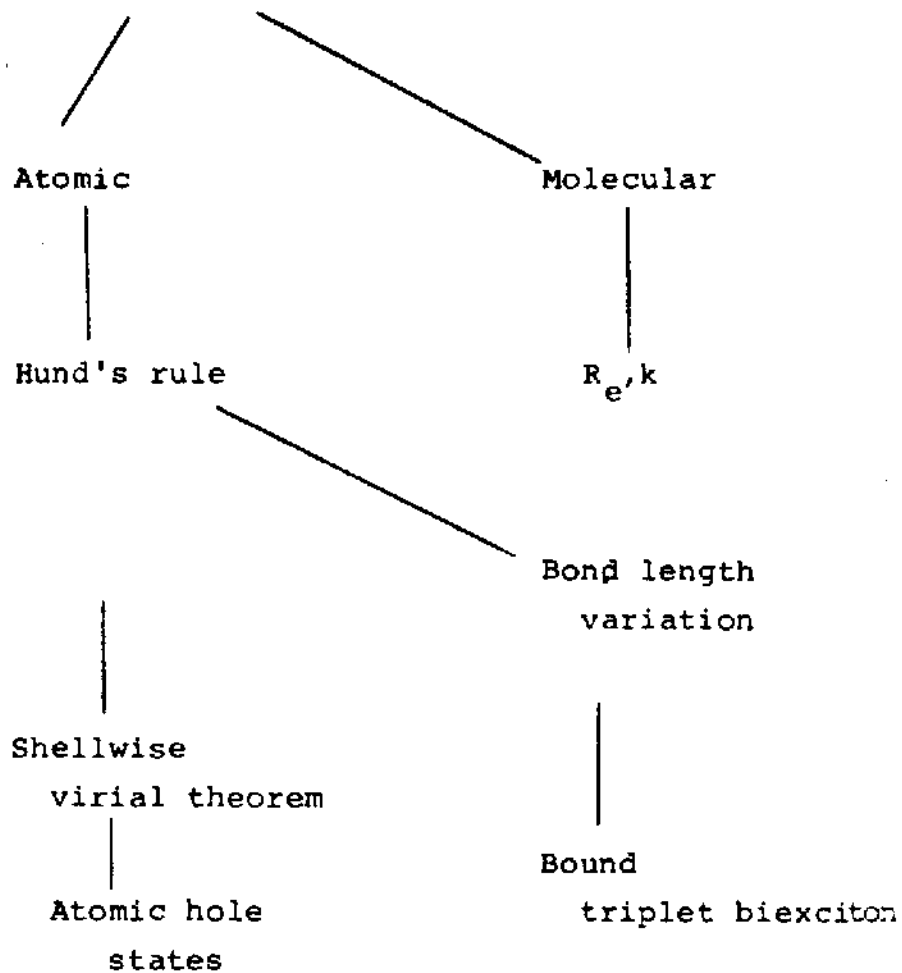
VI^a Escola Latino-Americana de Química Teórica

Rio de Janeiro 13.9.1988

*Datilografia das transparências.

Hellmann-Feynman Theorem

Virial Theorem



The Hellmann-Feynman theorem

$$H(\lambda)\psi(\lambda) = E(\lambda)\psi(\lambda)$$

$$H\psi' + H'\psi = E\psi' + E'\psi \quad (*)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi' \rangle + \langle \psi | H' | \psi \rangle &= \\ &= E \langle \psi | \psi' \rangle + E' \langle \psi | \psi \rangle \end{aligned}$$

$$E' = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle$$

$$\begin{aligned} H\psi'' + 2H'\psi' + H''\psi &= \\ &= E\psi'' + 2E'\psi' + E''\psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2\langle \psi | H' | \psi' \rangle + \langle \psi | H'' | \psi \rangle &= \\ &= 2E' \langle \psi | \psi' \rangle + E'' \end{aligned}$$

$$\text{From } (*): \quad (H' - E')\psi = (E - H)\psi'$$

$$\langle \psi | H' - E' | \psi' \rangle = \langle \psi' | E - H | \psi \rangle = 0$$

$$\implies \langle \psi | H'' | \psi \rangle > E''$$

SCALING:

$$x \frac{d}{dx} \psi = \lambda \psi$$

$$\frac{d\psi}{\psi} = \lambda \frac{dx}{x} \implies \psi = C \cdot x^\lambda$$

$$\phi(x) = \sum_{\lambda} C_{\lambda} x^{\lambda}$$

$$e^{\frac{\mu}{2}} \left(x \frac{d}{dx} + \frac{d}{dx} x \right) \phi(x) =$$

$$= e^{\frac{\mu}{2}} \sum_{\lambda} C_{\lambda} e^{\mu \lambda} x^{\lambda} = e^{\frac{\mu}{2}} \phi(e^{\mu} x)$$

HOMEWORK:

Find eigenstates of $\frac{d}{dx}$ and show that

$$e^{\alpha \frac{d}{dx}} f(x) = f(x + \alpha)$$

The virial theorem

$$H = \frac{p^2}{2m} + \zeta x^{\nu}$$

$$H\chi = E\chi$$

$$\tilde{\chi}(x) = n^{1/2} \chi(nx)$$

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\chi} | H | \tilde{\chi} \rangle = n^2 T + n^{-\nu} V$$

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial n} = 0 \implies 2n^{\nu+2} T = \nu V$$

$$n = 1: \quad 2T = \nu V$$

$$\text{Coulomb } \nu = -1: \quad 2T = -V$$

$$h \quad \nu = 2: \quad T = V$$

The molecular virial theorem:

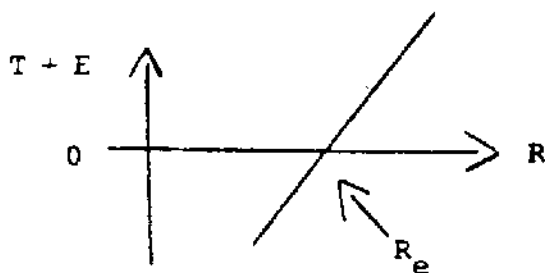
$$H(x, R) \chi(x, R) = E(R) \chi(x, R)$$

$$\tilde{\chi} = e^{\frac{\mu}{2} \left(x \frac{d}{dx} + \frac{d}{dx} x + R \frac{d}{dR} + \frac{d}{dR} R \right) \chi}$$

$$= \sqrt{\eta} \chi(\eta x, \eta R) \quad \eta = \ln \mu$$

$$\underbrace{2T + V}_{T + E} = - R \frac{dE}{dR}$$

$$= T + E$$



$$-\frac{1}{R} \frac{dT}{dR} \Big|_{R_e} = \frac{d^2 E}{dR^2} \Big|_{R_e} = k$$

He (1s, 2p) $^1, ^3P$:

$$^1\psi = \left[1s(1) \cdot 2p(2) + 2p(1) \cdot 1s(2) \right] (\alpha\beta - \beta\alpha)$$

$$^3\psi = \left[1s(1) \cdot 2p(2) - 2p(1) \cdot 1s(2) \right] \begin{cases} \alpha\alpha \\ (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \beta\beta \end{cases}$$

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}}$$

$$^1T = ^3T = -\frac{1}{2}(\langle 1s | \nabla^2 | 1s \rangle + \langle 2p | \nabla^2 | 2p \rangle)$$

$$^1L = ^3L = -Z(\langle 1s | \frac{1}{r} | 1s \rangle + \langle 2p | \frac{1}{r} | 2p \rangle)$$

$$^1C = J + K \quad ; \quad ^3C = J - K$$

$$J = \iint 1s^2(1) \frac{1}{r_{12}} 2p^2(2) \, dV_1 dV_2$$

$$K = \iint 1s(1) 2p(1) \frac{1}{r_{12}} 1s(2) 2p(2) \, dV_1 dV_2$$

$$E = T + L + C$$

$$3E < {}^3E, \quad \text{since} \quad {}^3C < {}^1C$$

However, the virial theorem is violated!

Scaling: $\eta = -\frac{V}{2T}$

$${}^3\eta = -\frac{L+{}^3C}{2T} \quad {}^1\eta = -\frac{L+{}^1C}{2T}$$

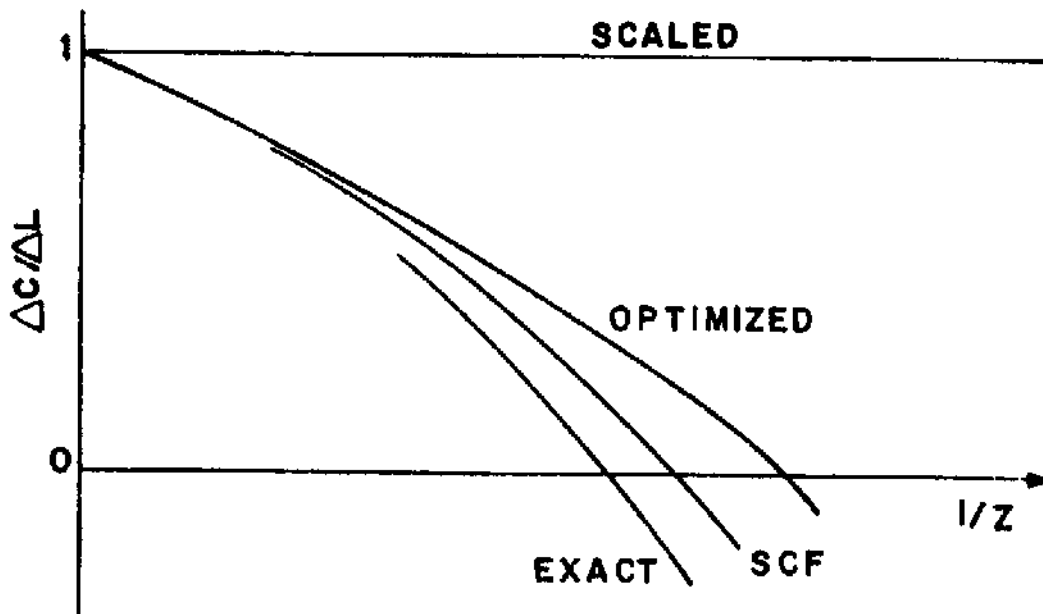
$$-(L + {}^3C) > -(L + {}^1C) \implies 3\eta > {}^1\eta$$

$$\frac{{}^3\bar{C} - {}^1\bar{C}}{{}^3\bar{L} - {}^1\bar{L}} = \frac{{}^3C \cdot {}^3\eta - {}^1C \cdot {}^1\eta}{L({}^3\eta - {}^1\eta)} = 1 - \left(\frac{2J}{-L}\right) < 1$$

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} \left(\frac{2J}{-L}\right) = 0 \quad ;$$

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} \frac{{}^3\bar{C} - {}^1\bar{C}}{{}^3\bar{L} - {}^1\bar{L}} = 1$$

-95-



$$\text{SCF: } \epsilon_{1s} + \epsilon_{2p} = E + C$$

$$\text{or } L = Z \cdot \frac{dE}{dZ}$$

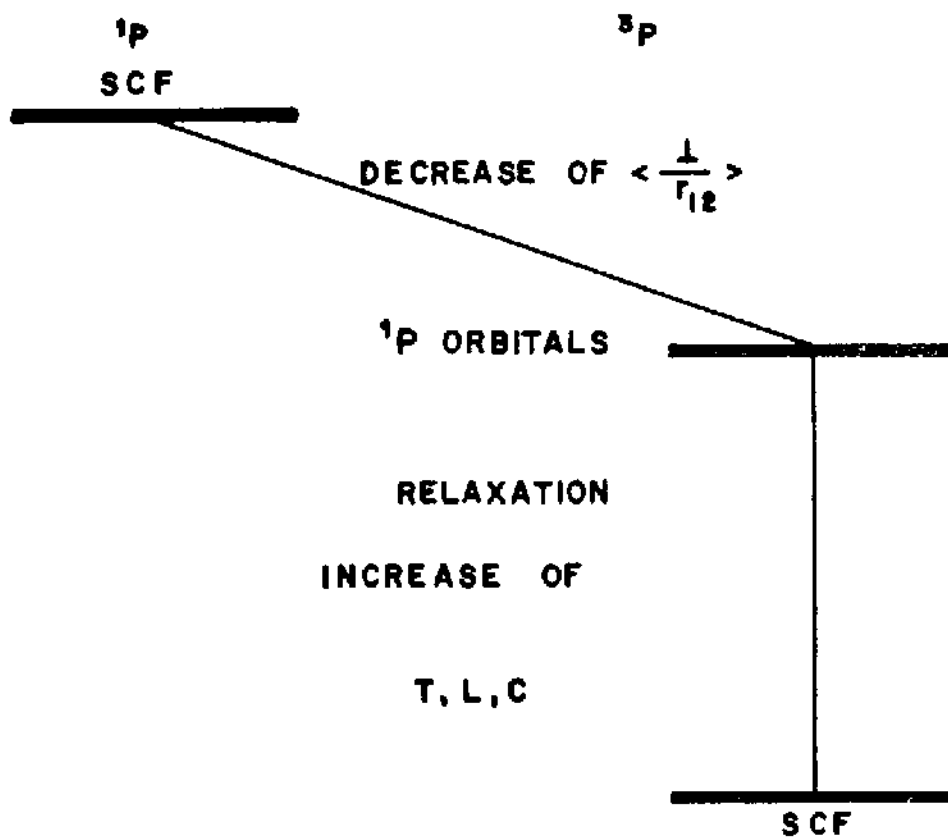
$$\text{or } L = -Z \cdot (\langle 1s | \frac{1}{r} | 1s \rangle + \langle 2p | \frac{1}{r} | 2p \rangle)$$

$$\text{EXACT: } L = Z \frac{dE}{dZ}$$

(From "experimental"
non-relativistic energies)

or

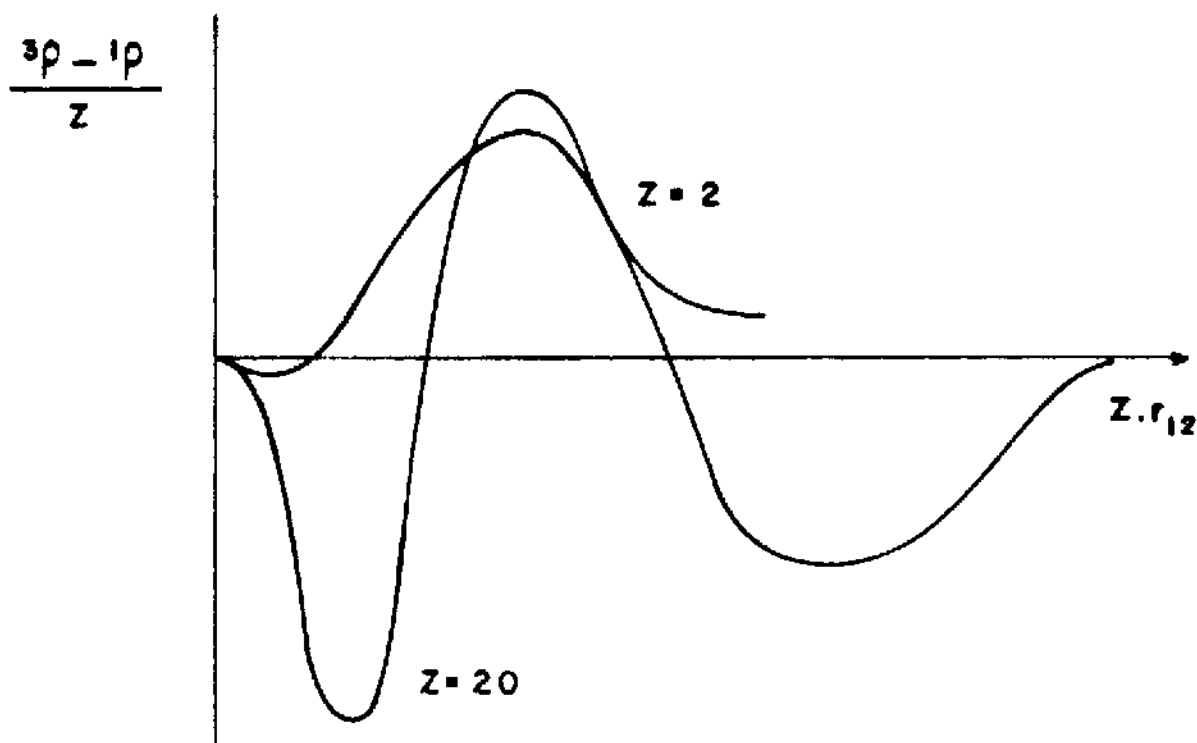
From Pekeris' calculation



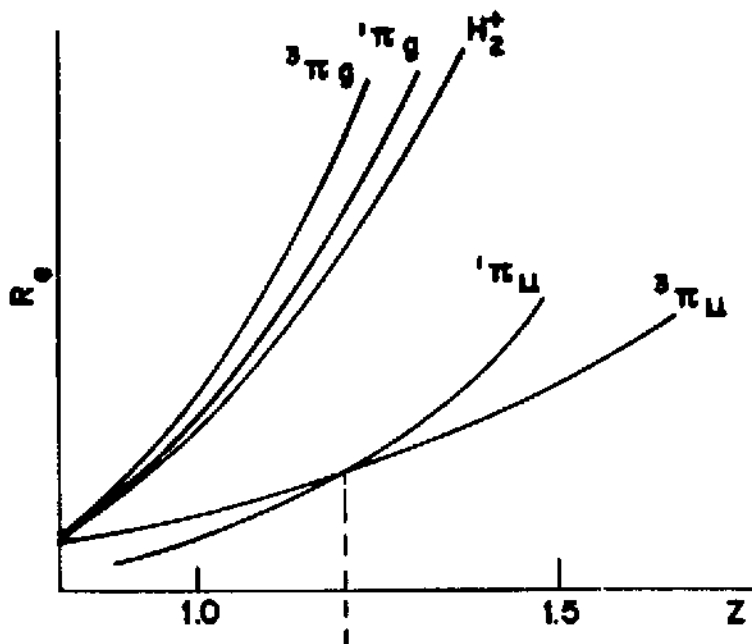
Similar results hold for many atoms and diatomics, e.g. $1s^2 2s^2 2p^2$ $^3P, ^1D, ^3S$ but not He $2p^2$ $^3P, ^1D, ^3S$ in which there is only one shell!

THE PAIR DISTRIBUTION FUNCTION.

$$g(r_{12}) = \langle \psi | \delta(r_{12} - r_{12}') | \psi \rangle$$



BOND LENGTHS IN DIATOMICS



$$1,3\Pi_g \equiv 1,3(1\sigma_g 2\pi_g^*)$$

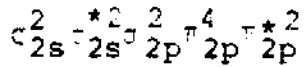
$$1,3\Pi_u \equiv 1,3(1\sigma_g 2\pi_u^-)$$

1 σ_g -binding 2 π_u -binding

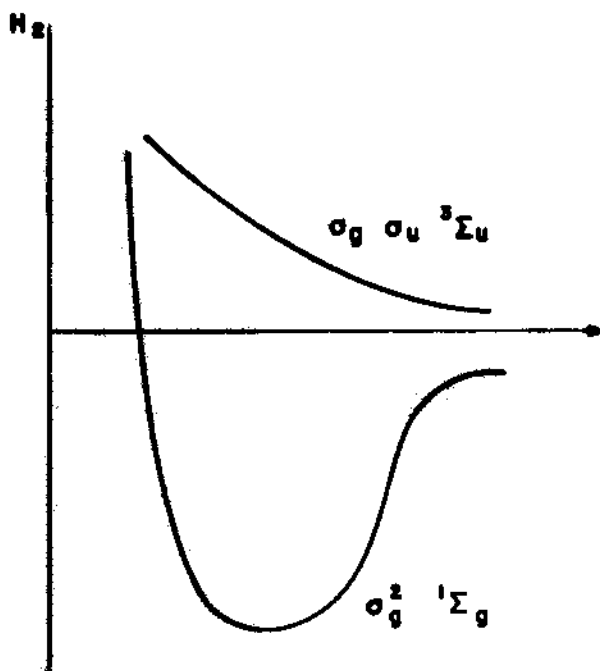
H ₂	$\sigma_g \sigma_u$	$^1\Sigma$	1.292Å
		$^3\Sigma$	=
	$\sigma_g \pi_u$	$^1\Pi_u$	1.031
		$^3\Pi_u$	1.038
He ₂	$1\sigma_g^2 1\sigma_u 2\sigma_g$	$^1\Sigma$	1.040
		$^3\Sigma$	1.045
C ₂	$1\sigma_g 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g 2p$	$^1\Pi_u$	1.318
		$^3\Pi_u$	1.312
O ₂ ⁺	$\dots \pi_u 2p^2 \pi_g 2p^2$	$^2\Pi$	1.409
		$^4\Pi$	1.381

ground configuration of 12-valence electron diatomics

	O ₂	NF	SO
$^1\Sigma^+$	1.227 V	1.300 Λ	1.500 V
$^3\Delta$	1.216 V	1.308 Λ	1.494 √
$^3\Sigma^-$	1.207	1.317	1.481

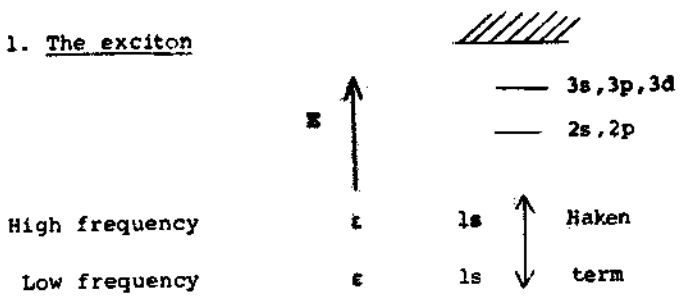


diffuse in NF

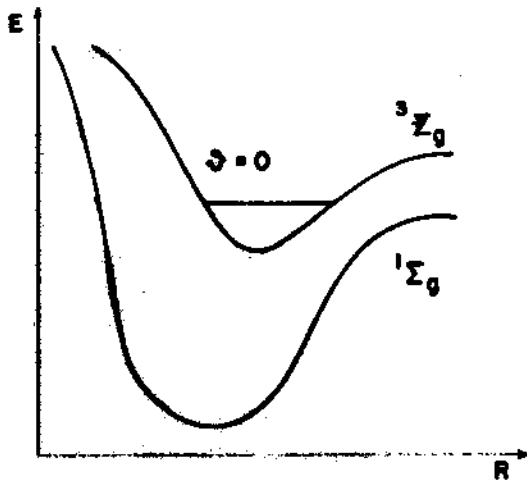


The biexciton

1. The exciton



2. The biexciton



SHELLWISE VIRIAL "THEOREM":

$$T = \sum_j t_j \quad ; \quad L = \sum_j L_j$$

$$C = \left[\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{\text{INTRA}} + \left[\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{\text{INTER}} \right]$$

Coulomb terms

$$\int \phi_1^2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_0^2(2) = \sum_k a_{1,0}^k F_{1,0}^k$$


$$F_{1,0}^k = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{r_2^k}{r_>} \dots$$

$$= \int_0^\infty dr_1 \int_0^1 dr_2 \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} \dots \text{to INNER} \quad r_2 < r_1$$

$$+ \int_0^\infty dr_1 \int_r^\infty dr_2 \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \dots \text{to OUTER} \quad r_2 > r_1$$

Exchange terms

$$\int \phi_1(1) \phi_0(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2) \phi_0(2) =$$

$$= \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 \dots + \int_0^\infty dr_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 \dots$$


So each shell gets half of the intershell exchange term.

The energy components are now scaled in each shell individually so as to satisfy the virial theorem.

F g 0.04eV
(1s)⁻¹ 19.2 (19.8 (ΔSCF))

Cl g 0.2
(1s)⁻¹ 30.7 (30.5)

Br g 0.06
(1s)⁻¹ 47.6 (48.7)

Ne g 0.06
(1s)⁻¹ 21.4 (23.1)

Ar g 0.3
(1s)⁻¹ 32.1 (32.2)
(2s)⁻¹ 10.5 (10.5)
(2p)⁻¹ 11.5 (11.5)

1s hole states using different basis sets: (relaxation energies)

$F^+(\bar{F})$ 19.2eV

($\bar{N}e$) 18.8 (Ne) 12.2

($\bar{N}e^+$) 20.4 (N_e^+) 13.9

ΔSCF 19.8

$Cl^+(\bar{Cl})$ 30.7

(\bar{Ar}) 30.9 (Ar) 23.4

(\bar{Ar}^+) 30.8 (Ar^+) 24.2

ΔSCF 30.5

$Ne^+(\bar{Ne})$ 21.4

(\bar{Na}) 23.0 (Na) 13.7

(\bar{Na}^+) 22.9 (Na^+) 16.5

ΔSCF 23.1

References

Hund's rule:

- J. Katriel and R. Pauncz,
Adv. Quantum Chem. 10, 143 (1977).

Bond lengths of diatomics

- T. Tal and J. Katriel,
Molec. Phys. 30, 621 (1975).

Triplet biexciton:

- K. Murat and J. Katriel,
Phys. Letters, 71A, 143 (1979).

Shellwise virial theorem:

- J. Katriel and E. Davidson,
Int. J. Quantum Chem. 18, 1049 (1980).

PROYECTO PARA EL DESARROLO DE UN SISTEMA DE CÁLCULO, BASADO
EN ORDENADORES TIPO PC-COMPATIBLE, PARA SER EMPLEADO EN
ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN DE QUÍMICA
TEÓRICA

por

Ramon CARBÓ y Blanca CALABUIG

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo

**Proyecto para el Desarrollo de
un Sistema de Cálculo , Basado
en Ordenadores Tipo PC-Compatibles ,
para ser Empleado en Enseñanza e
Investigación de Química Teórica***

Ramon Carbó y Blanca Calabuig

**Unitat de Química
Secció de Ciències
Col·legi Universitari de Girona
17071 Girona (Espanya)**

Resumen

Se exponen las bases para realizar un Sistema de Cálculo basado en un entorno de calculadores tipo PC-Compatibles IBM y se describen los elementos necesarios para su construcción . Se informa , seguidamente , de la experiencia positiva alcanzada en los últimos meses y se da un ejemplo de aplicación , realizado de acuerdo con esta filosofía de trabajo . Finalmente , se analizan las principales ideas que constituirán las líneas generales a seguir para el desarrollo futuro del proyecto .

Palabras Clave :

**Sistemas de Cálculo Ordenadores PC-Compatibles
Redes Locales - Transferencia y Compatibilidad en
Programación - Cálculos en Paralelo - Química Cuántica
Teoría LCAO MO - Rotaciones Elementales de Jacobi
Cálculos "ab initio" - Capas Abiertas - Propiedades
Moleculares .**

***Participação na Mesa Redonda.**

« Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo »

1. Introducción

Es bien conocido que , en esta década , la tecnología asociada a los ordenadores electrónicos ha realizado pasos de gigante , que nadie se habría atrevido a pronosticar utilizando como únicos elementos de análisis , aquellos de los que se disponía hace aproximadamente veinte años

La influencia de esta tecnología en el desarrollo de los cálculos automáticos , realizados en el ámbito de la Química Teórica en general y de la Química Cuántica en particular , ha sido fundamental y continuará siéndolo en el futuro inmediato .

Dentro del desarrollo tecnológico al que ya hemos aludido , hay que destacar el amplio abanico de posibilidades computacionales a las que el investigador en el campo teórico puede acceder . Sin embargo , no todo el mundo tiene a su alcance los medios suficientes para realizar sus ideas a corto plazo , ni dispone , en general , de la posibilidad de enseñar a futuros investigadores nuevas técnicas , que , como los algoritmos en paralelo , hoy por hoy sólo pueden llevarse a la práctica en potentes centros de cálculo , de difícil acceso para la gran mayoría de grupos de trabajo .

La diseminación de nuevos algoritmos y técnicas de cálculo en boga , aún a escala modesta , es difícil de llevar a término en ambientes afines al de nuestro país , pensemos en Hispanoamérica , o en los centros , que como el CUG poseen recursos limitados .

Pero aún en casos de entornos favorables , el químico teórico se encuentra con la paradoja de que , a pesar de poder emplear medios computacionales potentes , que se encuentran en centros de cálculo conectados a cientos de usuarios , sus trabajos , al necesitar grandes recursos , son relegados a las prioridades más bajas y los resultados pueden eternizarse , esperando ser procesados .

Este proyecto , su esquema de trabajo y su filosofía están orientados hacia una de las posibles soluciones del problema descrito en los párrafos anteriores .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Para ello se desarrollará aquí un esquema de trabajo en que se detallará , dentro de lo posible , cada uno de los objetivos previstos . Así , en un primer capítulo se discutirán las líneas generales del proyecto y su alcance . Seguidamente , se describirá la configuración empleada para adquirir experiencia y apoyar la viabilidad del plan de trabajo . Finalmente , se describirá la forma con la que se ha probado la viabilidad del proyecto y una primera aplicación del mismo en el campo de las Rotaciones de Jacobi .

2.Líneas Generales del Proyecto

El presente proyecto se gestó a raíz del contacto de los autores con las nuevas técnicas de cálculo , que parecen afectar , cada vez más , a los procedimientos empleados en Química Cuántica . Nació de la necesidad personal de poner a punto su trabajo y los algoritmos usuales , preparándolos para las nuevas técnicas de cálculo en paralelo .

Pero este planteamiento no sería completamente realista si no expusieramos las restantes motivaciones que impulsaron también la idea . De todas ellas destaca la posibilidad de que jóvenes investigadores de nuestro país pudieran tener la oportunidad de trabajar , aunque fuera en tono menor , en esta dirección .

Normalmente , en el mundo de la Química Cuántica existe una actitud de fatalidad frente a las dificultades y limitaciones de cálculo . Hace años , sin embargo , que , pese a las dificultades mencionadas , hemos alcanzado a realizar trabajo de investigación con cierto decoro y continuidad . Más aún , varios investigadores en este campo han sido en menor o mayor grado influenciados por investigaciones realizadas en nuestro laboratorio . Esto vendría a demostrar que , pese a las dificultades , siempre es posible realizar trabajo y preparar a los estudiantes para que , llegado el momento , puedan aprovechar mejores dotaciones que las que poseían al prepararse...

< Proyecto para el Desarrollo de Un Sistema de Cálculo >

La evidente facilidad con la que es posible acceder a los llamados Ordenadores Personales , nos hizo pensar en la posible utilización de los mismos para los propósitos descritos anteriormente . En efecto , el campo de los llamados PC-Compatibles está en continua evolución , la oferta de software y hardware es prácticamente ilimitada y lo mejor de todo : su coste es sensiblemente inferior a las máquinas más sofisticadas .

Sin embargo , esta casi infinita variedad de la oferta en el campo de los PC , hizo algo difícil los comienzos de nuestra aventura y balbuceantes los primeros pasos . Descubrimos , después de cierto proceso de prueba y ajuste , que podía abrirse un camino relativamente interesante si se establecían premisas , ligeramente rígidas , para escoger el equipo más adecuado del mercado . Bastaba poner márgenes económicos , de calidad y de fiabilidad para eliminar equipos y posibilidades o para escogerlos .

Hay abundante literatura , que hace relativamente más fácil el conocimiento de todos los aspectos del mercado en torno a los PC-Compatibles . Basta con consultar las referencias [1] , para encontrar la información suficiente , relacionada con todos los aspectos técnicos tratados aquí . Esta información , una vez escogida la estructura operativa ya no es tan necesaria , excepto para consultar algún problema puntual que pueda surgir a lo largo del desarrollo específico de alguna aplicación .

El equipo de trabajo escogido y sus características , las conexiones entre los diversos elementos del conjunto de ordenadores , la información sobre el coste del proyecto , su extensión y sus posibilidades se describen con todo detalle en el Apéndice 1 .

A fines de descripción práctica y debido a que las máquinas más empleadas en este proyecto pertenecen al grupo de las llamadas clónicas , sin marca explícita y construidas en el Sudeste asiático , llamaremos , de ahora en adelante , a todo el conjunto del sistema : Lynx-S1 . En el Apéndice 2 se encuentra una descripción esquemática del mismo .

Al final del periodo de prueba , hemos podido incluir un ordenador IBM System/2 Modelo 60 dentro del proyecto , un PC de la nueva generación tecnológica , como uno de los protagonistas electrónicos de Lynx-S1 . Pero es preciso indicar que este hecho ha sido casual y limitado en el tiempo , aunque esta circunstancia , en cierta manera , nos ha permitido comprobar que la introducción de máquinas más

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

sofisticadas no altera el valor ni la dirección de los objetivos generales del proyecto , que discutiremos a continuación .

3. Objetivos del Proyecto

Nuestro primer objetivo era conseguir que la información que pudiera encontrarse en máquinas más sofisticadas fuera completamente transferible a Lynx-S1 . Nosotros en el CUG tenemos acceso a un ordenador MicroVax II y , a través de él , a la red Vax de la UAB y de allí a la red EARN . Por lo tanto , al empezar este proyecto , poseíamos una gran cantidad de información , que estaba almacenada en una máquina esencialmente distinta y con muchas más posibilidades que las pensadas para Lynx-S1 . De modo que , el primer objetivo del proyecto , debía contemplar el hecho de que la transferencia de información fuera completamente reversible entre todos los elementos de cálculo disponibles .

Afortunadamente , las conexiones entre ordenadores permiten transferir módulos en código ASCII con suma facilidad . En el caso de la conexión entre Vax y cualquier PC-Compatible , con Lynx-S1 por ejemplo , la transferencia de información puede realizarse mediante dispositivos RS232 y software standard .

En nuestro caso , en el centro de cálculo del CUG empleamos un emulador de terminales : Smarterm 240 , que lleva incorporado el programa de comunicaciones , que en este caso es : Kermit , un programa bien conocido y extensamente documentado . Con este procedimiento , algunos programas y ficheros de trabajo , contenidos en nuestros archivos del MicroVax II , fueron transferidos al sistema Lynx-S1 . De la misma manera , algunos módulos generados en el ámbito del sistema Lynx-S1 fueron enviados a ficheros Vax , compilados y ejecutados en el sistema MicroVax II , mediante un proceso inverso al anterior . Por lo tanto , podemos decir que se ha alcanzado con rapidez uno de los primeros objetivos del proyecto .

Una vez probada la transferibilidad , logrados y comprobados sus mecanismos , sin que apareciesen problemas dignos de mención , era necesario estudiar y acotar un punto sobre el cual tiene que descansar toda la filosofía del

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

proyecto : Los programas transferidos de esta manera tienen que ser Compatibles en cualquier entorno , al menos a nivel de lenguaje , Fortran en este caso . Aquí se nos presentó un dilema importante , ya que el lenguaje Fortran-Vax tiene extensiones y utilidades que no presenta el lenguaje IBM Professional Fortran , cuya versión se debía emplear en el ámbito de Lynx-S1 . Afortunadamente , el Fortran de Lynx-S1 es prácticamente Fortran77 con pocos elementos extraños al standard descrito en la literatura . El procedimiento para soslayar los posibles problemas , que pueden surgir de la asociación a máquinas distintas de un mismo lenguaje , es sencillo : La Compatibilidad entre diversos compiladores se consigue programando en Fortran77 standard .

En este sentido se reprogramó todo el código Vax original , a fin de conseguir una absoluta compatibilidad .

En otro orden de cosas , es preciso , a fin de asegurar y evitar problemas innecesarios , conocer los límites de precisión de las máquinas con las que se lleve a cabo la transferencia de módulos de programación . Basta emplear estos límites de precisión en un fichero separado del programa , construido de tal manera que contenga toda la información variable en forma de sentencias tipo parameter .

Esta información puede consistir en los límites de trabajo de la extensión de ficheros , precisiones dimensiones y otras constantes . Un fichero de este tipo puede implantarse en cada programa o subrutina que lo necesite mediante una sentencia include . En caso de ser necesario efectuar cambios , que afecten a este tipo de información , el trabajo puede realizarse en segundos , sin necesidad de ningún tipo de programación , editando únicamente el fichero que es llamado por los sucesivos include . Conseguimos diseñar , de esta manera , un tipo de programación suficientemente general , fácilmente adaptable a las características del hardware de cualquier calculador .

También , con la idea de programar de forma general y adaptable , construimos cada módulo de tal manera , que toda la información en forma de datos o de resultados se transmitiese a través de ficheros secuenciales no formateados la mayoría sin indexar . La excepción , a nivel de PC y en el entorno del sistema operativo DOS , se encuentra en aquellos ficheros asociados a las integrales bioelectrónicas , que deben indexarse ya que , en caso contrario la longitud de la información , contenida en la hipermatriz de las integrales bioelectrónicas , hace inviable un fichero sin índices .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

A fin de aprovechar al máximo todas las características del sistema operativo DOS , programamos la estructura de todos los módulos de tal manera que , con una simple substitución en el editor , todos los ficheros de comunicación pudieran pasar a residir en un disco virtual en la extensión de la RAM de cada ordenador², en lugar de residir , como es habitual , en el disco fijo . La velocidad de transferencia de información es , en este caso , igual a la de la memoria . Al final del proceso de cada cálculo , los ficheros de comunicación pueden transferirse a la memoria del disco fijo . Esta estructura se probó en varias máquinas incluyendo el System/2 .

Todo el esquema computacional tenía que ser probado ampliamente . Para ello comenzamos realizando algunas pruebas con códigos sencillos . En primer lugar con un programa automático del tipo EHT , que simula un cálculo con todos los electrones y , en segundo lugar , con el procedimiento de comparación de densidades desarrollado por uno de nosotros [2] . Pero este estadio preliminar era insuficiente , ya que , en este caso sólo se probaría la viabilidad del proyecto con elementos de cálculo muy elementales .

El siguiente objetivo consistía en poder demostrar que Lynx-S1 era capaz de soportar cálculos "ab initio" y que sobre estas premisas era posible realizar labor de investigación de cierta envergadura . Escogimos , nuestro programa Ariadne [3] para este propósito . Debido a la importancia de este objetivo , los detalles de su desarrollo , la investigación realizada y los resultados obtenidos se discuten en el siguiente capítulo . Baste decir aquí que el programa Ariadne se transformó en una estructura Fortran transferible y compatible con cualquier compilador que soporte Fortran77 y admita programas fuente en código ASCII .

Al conseguir la puesta a punto de un programa con estas características y al estar formado el sistema Lynx-S1 por dos computadores conectados entre sí , se pudo comprobar una ventaja imposible de conseguir en el MicroVax II , una máquina única : Podían realizarse cálculos en paralelo de dos estructuras a la vez . En estos momentos , al tener incorporado el IBM System 2/60 en el entorno Lynx-S1 , la ventaja es de 3 a 1 , obviamente .

Unas posibilidades parecidas sólo se podrían conseguir con dos o más MicroVax II , pero los precios se elevarían un orden de magnitud .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Esta posibilidad de paralelismo de Lynx-S1 y la economía de los elementos de hardware que lo componen , permiten que nos planteemos otros objetivos a largo plazo , sin que a la luz de las posibilidades estudiadas hasta el presente puedan parecer quiméricos , sino alcanzables en un corto periodo de tiempo .

Los objetivos a corto , medio y largo plazo son los siguientes :

a) Desarrollar Software en el marco de Lynx-S1 para :

1. Disparar la ejecución de programas de una a otra máquina .
2. Compartir información durante la ejecución .

b) Construir una red en paralelo sobre la base de una estructura hipertetrahédrica de $(n+1)$ nodos , empleando , quizás , transputers .

c) Desarrollar software para el proceso en paralelo de algoritmos de interés en Química Cuántica .

4. Características y Desarrollo de Ariadne-88

El módulo Ariadne-88 , escrito en Fortran77 , está dotado de las características de transferibilidad y compatibilidad que se han comentado con detalle en el capítulo anterior y ha sido desarrollado dentro del ámbito del sistema Lynx-S1 .

Ariadne-88 realiza el cálculo "ab initio" de la energía de sistemas electrónicos , dentro de una optimización directa de los coeficientes LCAO , mediante Rotaciones Elementales de Jacobi . Este procedimiento está siendo incorporado a otros algoritmos de cálculo debido a su probada estabilidad y a que no necesita de un punto muy cercano al extremo para converger , contrariamente a los métodos directos de minimización , basados en algoritmos tipo Newton-

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Raphson . De hecho , en todos los casos en los que se ha empleado la minimización directa , asociada a las Rotaciones de Jacobi , hemos comprobado la convergencia sin más problemas que una cierta lentitud hacia la región de las grandes precisiones .

El programa está compuesto por siete módulos que se transmiten información a través de ficheros sin formato . La descripción de cada módulo es la siguiente :

1. Entrada de datos .

Está altamente simplificada , sólo necesita :

a) Coordenadas (24 átomos)

b) Base : GTO (24 combinaciones lineales de 7 funciones primitivas)

La base puede construirse mediante una aportación de información externa o mediante datos del programa . Estos permiten emplear bases de Huzinaga , STO-ng , Pulay , Dunning y Snyder .

c) Información SCF : Monoconfiguracional , pero fácilmente ampliable a un esquema multiconfiguracional . La expresión de la energía puede construirse proporcionando información externa o empleando las opciones internas del programa , que permiten construir los siguientes estados : Singulete de capas cerradas , multipletes y singuletes excitados .

2. Integrales Monoeléctricas y Función Gamma Incompleta .

3. Vectores Iniciales y Transformación de las Integrales Monoeléctricas a una Base Ortonormalizada .

4. Integrales Bielectricas .

5. Transformación de las Integrales Bielectricas a una Base Ortonormalizada .

6. Rotaciones de Jacobi .

7. Propiedades Moleculares .

El cálculo de las propiedades moleculares

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

se realiza sobre los siguientes puntos :

- a) Poblaciones de Recubrimiento
- b) Momentos hasta cuarto orden
- c) Propiedades en los núcleos :

- i. Densidad
- ii. Potencial
- iii. Campo
- iv. Gradiente del Campo

A estos siete módulos hay que añadirles el código que se incorpora en cada subrutina a través de una sentencia del tipo include y que , como ya hemos comentado anteriormente , contiene información variable necesaria en el momento de la compilación ; de manera que aumentar el número de átomos o de orbitales en todos los módulos del programa , puede realizarse de una forma completamente automática cambiando solamente dos números , mediante cualquier editor . Las restantes dimensiones , incluido el espacio necesario en el disco para estructurar los ficheros de transferencia entre módulos , se calculan internamente mediante sentencias de tipo parameter .

Es interesante indicar que , al ser realizada la comunicación de información entre módulos mediante ficheros sin formato , la ejecución puede detenerse en cualquier momento , para ser relanzada posteriormente con un mínimo de pérdida de información . Este detalle es sumamente importante en el momento de calcular los OM . En una versión particular del programa , los ficheros de transferencia se manipulan en un disco virtual , creado en el momento del arranque sobre la memoria extendida de la CPU .

En el siguiente apartado , se darán detalles del módulo 5) referente a las Rotaciones de Jacobi .

5. Módulo de las Rotaciones de Jacobi

El módulo de las Rotaciones Elementales de Jacobi se ha empleado para comprobar que era posible desarrollar una

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

investigación , al menos dentro de un nivel metodológico , sin problemas en el ambiente de Lynx-S1 .

En versiones anteriores , el módulo de las Rotaciones de Jacobi adolecía de un exceso de ingenuidad , fruto del desarrollo anterior en el que se pensó en implementar globalmente el algoritmo y comprobar su viabilidad , más que en optimizar la secuencia de rotaciones . Había llegado pues , el momento de realizar una optimización de esta parte del programa , que por sus características constituye el corazón del procedimiento . Se destacan aquí las modificaciones realizadas durante la labor de puesta a punto del código , dentro de este proyecto .

La primera modificación que fué implementada , se centró en la manera de escoger los pares de orbitales que , en principio , deben sufrir una rotación a cada barrido . Esta parte distaba de estar automatizada de forma general .

En la estructura actual de Ariadne-88 dos orbitales $|i\rangle$ y $|j\rangle$ sufren una rotación si y sólo si cumplen :

- a) Los OM $|i\rangle$ y $|j\rangle$ pertenecen a capas distintas .
- b) Si S es la matriz de la métrica de la base de funciones gaussianas escogidas , entonces para todos los pares $[i,j]$ se cumple $\langle i|S|j\rangle = 0$.

Pero si el par de orbitales $[i,j]$ debe escogerse como un par activo , es decir , un par que debe ser rotado en principio , se tiene : $\text{abs}\langle i|j\rangle > \epsilon$, siendo ϵ un número suficientemente pequeño .

Este simple procedimiento permite saber qué pares son activos sin intervención del operador . De esta forma se ha programado en Ariadne-88 .

En otro orden de cosas es interesante comprobar si existen pares activos degenerados , ya que en este caso la rotación debe efectuarse simultáneamente sobre los dos pares activos . En este estadio , este reconocimiento se realiza también automáticamente , y la posibilidad de efectuar dobles rotaciones está implementada en Ariadne-88 . El algoritmo necesario ya se ha desarrollado y probado anteriormente [3a] .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Otra modificación no trivial se programó sobre el procedimiento de las rotaciones propiamente dichas . La realización de todas las rotaciones entre los pares activos recibe el nombre de barrido , como en la Diagonalización de Jacobi . Es muy interesante aquí evitar efectuar rotaciones que no varíen el incremento de energía sustancialmente , ya que si el número de rotaciones disminuye , también disminuye proporcionalmente el tiempo de cálculo y se minimiza la acumulación de errores .

Se escogió un procedimiento , que reduce efectivamente el número de rotaciones globales y escoge en cada barrido únicamente las rotaciones significativas , de acuerdo a un criterio previo . Esta estrategia tiene la ventaja de que , a medida que la progresión hacia el extremo es más efectiva , el número de rotaciones a efectuar es cada vez menor en término medio .

El proceso consiste en los siguientes pasos :

- a) Se efectúa el cálculo de todos los incrementos de energía debidos a todos los pares activos . Se suman estos , para estimar el incrementeo global de energía en el barrido , y se escoge el par activo que produce una variación más negativa de la energía .
- b) Se calcula la variación media de energía , dividiendo el incremento total estimado por el número de rotaciones . efectivas y se efectúa la rotación asociada a la mínima variación de la energía .
- c) Se calculan , de nuevo , los incrementos para cada par activo y se realizan sólo las rotaciones que producen una variación de energía menor que la variación media evaluada en b) y que proporcionan , simultáneamente , una variación superior , en valor absoluto , a una precisión dada .
- d) Se detiene el procedimiento si se ha agotado el número de barridos prefijado en los datos , si se ha alcanzado la precisión pedida o si no se han efectuado rotaciones .

El nuevo algoritmo , descrito anteriormente , se ha comprobado en un número de casos no inferior al millar y se ha corroborado su eficacia para todos los cálculos efectuados .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Se han añadido otros detalles que ahorran una cantidad de tiempo apreciable en el momento de calcular , tanto la variación de la energía , como el seno del ángulo de rotación . Pero , aunque son importantes y nuevos , tienen características demasiado puntuales para merecer un comentario más profundo en este proyecto .

6. Conclusiones

Se ha comprobado la posibilidad de construir , al menos en un estadio primitivo , una estructura de cálculo , formada con elementos básicos de tipo IBM PC Compatible , que es capaz de soportar módulos transferibles y compatibles de , o hasta , cualquier calculador . Los módulos de cálculo están escritos en Fortran 77 y son capaces de contener algoritmos complicados , tales como los empleados usualmente en Química Cuántica .

El sistema Ariadne-88 , un sistema ab initio , dentro del cuadro de trabajo de una base GTO y que implementa el algoritmo de las Rotaciones de Jacobi , se ha perfeccionado y optimizado , transformándose en una potente herramienta de trabajo .

Una estructura de cálculo embrionaria , pero capaz de efectuar cálculos en paralelo , ha sido iniciada también , como parte del proyecto . El camino hacia estructuras de cálculo más complicadas está abierto .

La posibilidad de emplear este esquema para enseñanza e investigación se ha probado razonablemente . Las ventajas de un sistema de este tipo son la sencillez de manejo , el bajo coste , aún para potencias de cálculo importantes y la capacidad de crecimiento casi indefinido .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Apéndice 1

(1) Descripción del proyecto

Excepto en algunos de los grandes y enormemente costosos sistemas de cálculo (Cray, Myrias, APS, ...) , los procedimientos digitales realizados en los ordenadores actuales son secuenciales . A pesar de todo pueden encontrarse muchas aplicaciones técnicas y científicas que están basadas en algoritmos que , de manera intrínseca o a través de transformaciones simples , pueden hacerse corresponder a estructuras de cálculo en paralelo .

Debido a esto , pensamos que podría ser muy interesante diseñar y construir , a partir de elementos a nuestro alcance y que se hallan en el mercado , un ordenador que fuese capaz de trabajar en paralelo . Las consecuencias prácticas de este proyecto , si llegara a realizarse , tendrían una incidencia que abarcaría los ámbitos industrial , tecnológico de la investigación y pedagógico . Es decir , todo el espectro de los campos en donde las técnicas informáticas están implantadas .

En el entorno en dónde se ha desarrollado nuestra experiencia de programación , el de la Química Teórica y Cuántica , algunos cálculos tienen características adecuadas a las condiciones de paralelismo mencionadas .

De los muchos ejemplos que pueden encontrarse en el campo de la Química Cuántica , podemos citar entre otros :

1. La evaluación de las superficies de energía potencial , que aportan valiosa información a los químicos experimentales sobre la naturaleza de las reacciones y la reactividad molecular .

2. La optimización de la estructura molecular y el análisis conformacional , como en el caso complejo de las cadenas peptídicas .

3. El cálculo de las integrales sobre las funciones atómicas o moleculares , que ya ha sido objeto de estudio para poder llevar a cabo su paralelización en contextos de ordenadores más potentes , pero que daría lugar en nuestro proyecto a múltiples ramas de investigación .

No es suficiente analizar las ventajas del sistema que

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

proponemos , si no que se hace imprescindible plantear objetivos concretos y diversas opciones. Entre otras alternativas , parece razonable dotar al proyecto de las siguientes características :

- a) El hardware debe ser fiable y prefabricado . El nivel de CPU tendría que ser necesariamente de nivel AT compatible o superior , aunque los costes de las placas de base limitan las opciones .
- b) Los componentes del hardware deben ser asequibles y de tal naturaleza que el montaje implique unas manipulaciones mínimas .
- c) El software debe estar sometido a diversos niveles de elaboración , que deben corresponder a las diversas etapas del proyecto , a saber :
 - 1. Software de comunicaciones del mercado . Empleo de programas ya elaborados y conocidos . Repetición del mismo proceso un número n de veces .
 - 2. Elaboración de software para conseguir el tratamiento en paralelo de n partes de un único programa .
 - 3. Reelaboración del software del sistema para adecuarlo de una manera óptima al esquema del ordenador proyectado .
 - 4. Puesta a punto de software transparente , es decir , que fuera el sistema quien decidiera en todo momento cómo repartir de forma óptima sus tareas en paralelo .
- d) Modularidad : Tal como puede plantearse su construcción que viene limitada por el coste , el sistema debe tener una modularidad hipertetrahédrica ; es decir , podrá constar de : $2, 3, \dots, n$ elementos interconectados entre sí . La ventaja de una estructura de este tipo reside en el hecho de que , al aumentar la dimensión del espacio en el que está embebido , un tetrahedro sólo crece en un vértice . De esta forma la incorporación de nuevos nodos puede diseñarse con suma facilidad .
- e) Coste : Tanto el hardware como el software han de estar por debajo del coste de máquinas standard de capacidad semejante .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

(2) Descripción del sistema modular:

Esencialmente y en una primera fase , el sistema puede construirse de la manera siguiente : Cada módulo estará situado imaginariamente en el vértice de un hipertetrahedro n-dimensional , o lo que es lo mismo , el sistema consta de n+1 módulos conectados entre sí , de modo que cada módulo presenta n conexiones . El crecimiento del sistema es tal que puede esquematizarse en la secuencia :

{1+1} , {1+2} , {1+3} , ... {1+n}

Una progresión que hace extremadamente sencillo el crecimiento hasta el nivel que se prefiera , o el impuesto por el hardware de comunicaciones . Debido a que las tarjetas de comunicaciones más usuales tienen de dos a cuatro puertas , es fácil ver que el crecimiento máximo en estas condiciones sería el de un tetrahedro de cuatro dimensiones , es decir , un sistema compuesto por cuatro módulos y un módulo central .

Es posible , sin embargo , que dentro de costes razonables se consigan conectar fácilmente , mediante redes de gran velocidad de transmisión de información , hasta 255 máquinas de tipo PC , con lo que el crecimiento , en principio , podría planificarse casi indefinidamente y los límites vendrían dados por un coste máximo, que pretendemos que no sea tal que haga inaccesible el ordenador a los futuros usuarios . Otras posibilidades , como la conexión de transputers no se contemplan aquí , debido a que los autores no tienen experiencia al respecto , sin embargo , es posible que el esquema propuesto aquí sea igualmente válido y mucho más potente en un entorno de este tipo . Esperamos poder incorporar tarjetas de tipo transputer tan pronto como nos sea posible .

Uno de los n+1 vértices del conjunto debería controlar toda la red . Los n elementos restantes no tendrían que estar tan equipados como el módulo de control . Una dotación razonable, que podría llamarse mínima podría ser la siguiente :

Vértice Principal : Placa AT ,
Fuente de Alimentación de 200W ,
Floppy , Hard Disk de 40Mb y 1Mb de RAM ,
Coprocesador Aritmético ,
Pantalla Gráfica de Alta Resolución ,
Impresora de 24 agujas .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Opcional : Hard Disk removible , Hard Disk de 80Mb o de tamaño superior , Cinta Streamer , Impresora Láser o de alta calidad , Disco Optico , extensión de memoria de 3Mb .

Vértices Secundarios : Placa AT o XT² , Fuente de Alimentación de 200W , Hard Disk de 20Mb y 1Mb de RAM , Coprocesador Aritmético .

Opcional : Hard Disk de 40 Mb , extensión de memoria a 3Mb .

Todos los vértices : Tarjeta de comunicaciones RS232 o de red local .

(3) Un montaje hipertetrahédrico de cuatro dimensiones :
{1+4}

a. Estructura

En una configuración básica de cuatro dimensiones tendríamos un sistema que supondría la siguiente configuración total :

RAM : 5Mb Hard Disk : 120 Mb

En la configuración máxima , con todas las opciones previstas , se tendría un total :

RAM : 15Mb Hard Disk : 240 Mb

Nótese que empleando discos de 80Mb , que evidentemente son más caros que los que proponemos , en todos los módulos llegaríamos a tener una potencia en Hard Disk prácticamente de 0.5Gb . Estas dimensiones pueden superarse a expensas de costes mucho mayores , por ejemplo con discos de 250Mb .

b. Costes

El coste estimado actual para la configuración mínima tetradimensional es de 1 millón de Pts y la opción asociada

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

a la máxima es de unos 3 millones de Pts . El empleo de discos duros de gran capacidad incrementaría el coste en quizá un millón más . Aún así el coste global se mantendría muy por debajo de las máquinas tipo MicroVax II .

c. Otras posibilidades

De la misma manera , cada configuración podría ser considerada un vértice de un nuevo tetrahedro , estructurando el sistema en un nivel superior de complejidad . Por ejemplo , dos sistemas [1+4] pueden conectarse entre sí para formar un supersistema [1+1] .

d. Estrategia

En una primera fase podríamos pensar en la construcción de dos sistemas piloto en forma tetradimensional . En esta fase que correspondería a la etapa 1 del desarrollo del software , los módulos secundarios estarían desconectados y solamente unidos al módulo principal . Inicialmente el segundo sistema podría servir de backup o para que otro grupo de trabajo implementara sus programas . Más adelante , podría pensarse, de acuerdo a los resultados del proyecto en ampliar este esquema principal .

e. Ventajas

La mayor ventaja de un sistema de este tipo reside en el hecho de que , en caso que se demostrara la inviabilidad del proyecto , todo el hardware y el software podrían ser reciclados para funcionar convencionalmente , como terminales inteligentes o como elementos de una red de comunicaciones de tipo LAN .

f. Tiempo de Realización

El tiempo necesario para realizar la totalidad del proyecto depende de muchos factores , pero pensamos que las dos primeras fases pueden realizarse en un año . Las dos fases siguientes pueden pedir algo más de tiempo pero es posible que en un mínimo de tres años y un máximo de cinco el proyecto pudiera estar terminado completamente .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Apéndice 2

El sistema Lynx-S1

1. Hardware

El sistema Lynx-S1 ha constado siempre de dos máquinas , conectadas vía tarjetas de comunicaciones asíncronas del tipo RS232 , aunque en estos últimos días hemos tenido ocasión de emplear tarjetas de comunicación local del sistema D-Link .

Se han realizado cálculos , tanto con una pareja AT-XT clónicos , como substituyendo el aparato tipo AT por un IBM System/2 Modelo 60 . En cualquier caso , las dos configuraciones han mantenido el mismo tipo de velocidad de cálculo y , al menos empleando el sistema operativo DOS , no se han apreciado diferencias de comportamiento en las dos configuraciones .

Debido a que la máquina IBM ha entrado recientemente en el entorno de Lynx S1 , sólo discutiremos aquí las características del sistema formado por los dos ordenadores clónicos .

En cualquier caso , las dos máquinas poseen coprocesador aritmético , 640Kb de RAM , tarjetas de comunicación , tarjetas de cinta streamer , disco duro de 40Mb y un diskette de 360Kb . Además de estas características el AT posee una tarjeta para gráficos y color tipo EGA , una pantalla gráfica en color de alta resolución y una boca de disquette de 1.2Mb .

El sistema tiene los siguientes dispositivos en común : Una impresora NEC - Pinwriter P6 de 24 agujas y una unidad de cinta streamer exterior, en dónde se realizan los backups , ambos aparatos están interconectados a los dos ordenadores . Un sistema de alimentación ininterumpida , con una autonomía de una hora , completa finalmente en la actualidad el equipo .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

2. Software

Hay que distinguir varios niveles de empleo de software . La oferta del mismo en el ámbito de los PC Compatibles es tan enorme que es estéril y vano cualquier esfuerzo para repasar completamente toda la panorámica del mercado actual . Debido a esta dificultad hablaremos únicamente del software que hemos venido utilizando en el proyecto.

- a. **Sistema.** El sistema empleado ha sido el DOS versión 3.2 , aunque , en la máquina System/2 se emplea la versión 3.3 . En el mismo se han incluido utilidades de diversa procedencia , como los programas tipo Norton .
- b. **Editores.** Sólo se emplea asiduamente un programa que emula en el PC la estructura del editor VAX : PC EDIT . Se ha utilizado también el Programa Writing Assistant de IBM .
- c. **Lenguajes de alto nivel.** Se emplea esencialmente el IBM Professional Fortran , que no es otra cosa que un Fortran77 . Basic y Pascal no han sido empleados en el proyecto pero pertenecen a Lynx S1 , como es de esperar .
- d. **Comunicaciones.** Se ha trabajado con los programas Kermit , ProComm , Lap-Link y D-Link . Los tres primeros son programas de comunicaciones via RS232 y el cuarto necesita de una tarjeta especial . Se han nombrado por orden del techo de su capacidad de transmisión . Así si la versión de Kermit que hemos empleado se tiene un techo de 3600 bauds , Procomm y Lap-Link llegan a más de 100000 y para acabar , D-link puede llegar a un orden de magnitud superior , es decir , un millón de bauds .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Agradecimientos

Quisieramos hacer constar nuestro agradecimiento a las razones comerciales : Logitronic , Microhar y Tecma , por la comprensión y el apoyo prestados a lo largo de los primeros pasos de este proyecto . Nuestro agradecimiento también a IBM España , que nos ha cedido por unos días un ordenador System/2 Modelo 60 .

< Proyecto para el Desarrollo de un Sistema de Cálculo >

Bibliografía**[1] a. Conexiones y Comunicaciones :**

- J. Campbell : "El Libro del RS232" ; Anaya , Madrid (1987)
- ProComm : "Reference Manual" ; Datastorm Technologies Inc.
Columbia (1986)
- H.D.Seyer : "Conexiones en el IBM PC/XT/AT" ; Anaya ,
Madrid (1985)

b. Programación en Assembler y Arquitectura de los ordenadores compatibles :

- J. Argermeyer , K. Jaeger : "MS DOS Guía del Programador" ;
Anaya , Madrid (1986)
- Microsoft : "Guía del MS DOS Avanzado" ; Anaya , Madrid
(1986)
- P. Norton : "El IBM PC a Fondo" ; Anaya , Madrid (1986)
- P. Norton : "Guía del Programador para el IBM PC" ;
Anaya , Madrid (1985)
- P. Norton , J. Socha : "Peter Norton's Assembly Language
Book" ; Brady-Prentice Hall , New York (1986)

c. DOS , el sistema operativo clásico de los PC compatibles :

- L.J. Graham , T. Field : "Guía del IBM/PC" ; Osborne-McGraw
Hill , Madrid (1986)
- P. Hoffman , T. Nicolof : "MS DOS Sistema Operativo" ; Osborne-
McGraw Hill , Madrid (1984)
- C. Siechert , C. Wood : "PC/DOS" ; McGraw Hill , Madrid (1987)

V.Wolverton : "El Libro del MS DOS" ; Anaya , Madrid (1987)

d.Otros sistemas :

I.UNIX

M.Waite , S.Prata , D.Martin : "Introducción al UNIX Sistema V" ; Anaya , Madrid (1986)

II.Concurrent PC DOS

M.Dahmke : "Aplique el Concurrent PC DOS" ; Byte Books McGraw Hill , Madrid (1987)

e.Lenguajes de Programación de alto nivel .

I.BASIC

Amstrad : "Locomotive Basic2" ; Madrid (1987)

IBM : "Basic" ; (1983)

II.FORTRAN

G.B.Davis , Th.R.Hoffman : "Fortran77" ; McGraw Hill , Madrid (1984)

Ryan McFarland Co. : "IBM Personal Computer Professional FORTRAN . V1.3" (1987)

III.PASCAL

U.Kulisch (Editor) : "PASCAL-SC . A Pascal Extension for Scientific Computation" ; Wiley Teubner Series in Computer Science , J.Wiley , Chichester (1987)

IV.Lenguaje C

L.Ammersaal . "C For Programmers" ; J.Wiley , Chichester (1986)

- [2] a) R.Carbó , L.Leyda y M.Arnau ; Intl. J. of Quantum Chem. , 17 (1980) 1185 .
b) R.Carbó y Ll.Domingo ; Intl. J. of Quantum Chem. 32 (1987) 517 .
- [3] a) R.Carbó , Ll.Domingo y J.J.Peris ; Advances in Quantum Chemistry , 15 (1982) 215
b) R.Carbó , Ll.Domingo , J.J.Peris y J.Novoa ; J.Mol.Structure , 93 (1983) 15
c) R.Carbó , Ll.Domingo , J.Novoa ; J.Mol.Structure , 120 (1985) 357
d) J.Novoa y R.Carbó ; Afinidad , 43 (1986) 462

**SOBRE LAS MEDIDAS DE SEMEJANZA MOLECULAR: UNA CONEXION ENTRE
QUIMICA CUANTICA E INTELIGENCIA ARTIFICIAL**

por

Ramón CARBÓ y Blanca CALABUIG

Divisió de Ciències
Unitat de Química
Col·legi Universitari de Girona
17071 Girona (Spain)

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

Resumen

Se describen y analizan las medidas de Semejanza Molecular , definidas dentro del concepto Cuántico de función densidad . La discusión pretende mostrar al lector cómo las técnicas de Inteligencia Artificial pueden ser empleadas , dentro de la Teoría Cuántica , para el estudio y clasificación de las estructuras moleculares y sus propiedades .

Summary

Molecular Similarity measures within the quantum concept of density functions are described and analyzed . The discussion pretends to show to the reader how the Artificial Intelligence techniques can be used , within the framework of Quantum Theory , in order to study and classify the molecular structures and their properties .

Keywords

Density Functions - Artificial Intelligence - Molecular Similarity Measures - Molecular Taxonomy - LCAO MO Theory - Structure Activity Relationships .

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

Prólogo

De acuerdo con los postulados de la Mecánica Cuántica, la función densidad de un sistema contiene toda la información posible sobre el mismo . Basta hojear de nuevo viejos trabajos de Löwdin (1) o de Mc Weeny (2) para darse cuenta de las posibilidades y múltiples facetas que presenta la función densidad ver también, como ejemplo, literatura al go más reciente (3 , 4).

Un sistema atómico molecular en un estado bien definido queda descrito mediante la familia de sus Funciones de Onda asociadas . Con estas puede construirse , para cada estado , una colección de Funciones Densidad de diversos órdenes , ver las referencias (1 , 2) . El presente trabajo no está limitado a ningún orden específico de las funciones densidad aunque , en particular , los cálculos presentados aquí se basan exclusivamente en la función densidad de primer orden ya que era la más inmediatamente asequible y fácil de calcular .

En el presente informe se describirá la estructura de las Medidas de Semejanza , a continuación se discutirá su naturaleza e implicaciones , en particular la conexión de las medidas empleadas con los Conjuntos Difusos y , para finalizar se presentarán algunos ejemplos de cálculo .

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

Medidas de Semejanza
y Química Cuántica

Sean $[p_A(x), p_B(x)]$ dos funciones densidad del mismo orden y x las coordenadas de las partículas sobre las que están definidas. Siempre es posible construir el producto escalar :

$$\langle p_A, p_B \rangle = \int_V p_A(x) \mathcal{O} p_B(x) dx \quad [1]$$

sobre el volumen V asociado al espacio de las coordenadas x y a un operador definido positivo \mathcal{O} . Es por lo tanto trivial definir la distancia euclídea de rango $[0, +\infty)$ como :

$$\begin{aligned} D^2(p_A, p_B) &= \langle p_A - p_B, p_A - p_B \rangle \\ &= \langle p_A, p_A \rangle + \langle p_B, p_B \rangle - 2 \langle p_A, p_B \rangle \end{aligned} \quad [2]$$

o el coseno del ángulo entre $p_A(x)$ y $p_B(x)$ de rango $[0, +1]$:

$$C^2(p_A, p_B) = \langle p_A, p_B \rangle^2 / \langle p_A, p_A \rangle \langle p_B, p_B \rangle \quad [3]$$

sobre el que, por ejemplo, puede redefinirse una medida con estructura de distancia de rango $[0, +\pi]$

$$D_C(p_A, p_B) = 2 \arcsos[C(p_A, p_B)] \quad [4]$$

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

En cualquier caso las medidas D, C o D_c proporcionan una manera de medir la semejanza entre las funciones ρ_A y ρ_B . Así, si las dos funciones son iguales, $\rho_A = \rho_B$, se tienen las relaciones $D=0$, $C=1$ y $D_c=0$. Puede considerarse, además, que existen diversos grados de semejanza entre las dos funciones en la medida que $D \rightarrow +\infty$, o $C \rightarrow 0$ y $D_c \rightarrow +\pi$.

Gracias a esta posible búsqueda de elementos numéricos asociados a cada par de funciones densidad, es adecuado pensar en emplear estas cantidades para establecer una ordenación entre los elementos del conjunto de funciones densidad. Mediante la observación o la manipulación de las magnitudes resultantes de las medidas de semejanza entre funciones densidad puede construirse un orden dentro del conjunto, transferible a los objetos asociados a las propias funciones. Se discutirá esta posibilidad en los apartados siguientes.

Naturaleza del Orden implicado

Estas simples observaciones indican que es posible conectar el orden en las funciones densidad con un orden en

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

los elementos del sistema , asociados a las funciones sobre las que se ha establecido el orden primario . Así puede pensarse en describir un orden sobre moléculas , sobre estados de una misma molécula , sobre funciones monoeléctricas como los Orbitales Moleculares de una estructura dada en una conformación bien definida , ...

En el caso de los OM y dentro de la aproximación LCAO en la Teoría SCF , por poner un ejemplo , el orden que puede considerarse subtendido por las medidas de semejanza entre funciones densidad de los orbitales puede ser considerado complementario a la ordenación termodinámica asociada al teorema de Koopmans (5) .

El orden proporcionado por las medidas de semejanza debe considerarse como una consecuencia de la geometría del espacio al que pertenecen las funciones densidad. Ejemplos de esta ordenación pueden encontrarse en (6) .

La medida [3] no es más que un coeficiente de correlación entre un par de funciones densidad . Es a través de esta medida de funciones de semejanza que puede encontrarse un significado a la teoría propuesta y a su utilización .

Es interesante considerar aquí las implicaciones matemáticas de una medida con estructura de coeficiente de correlación , como la propuesta . Es posible ver que si $C = 1$ se obtiene la máxima coincidencia y $C = 0$ indica la máxima

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

diferencia posible entre las dos funciones comparadas . Entre estos dos límites pueden aparecer un infinito número de valores que indicaran todos los grados de semejanza posibles entre dos funciones densidad .

No es adecuado adjudicar , aparte de la interpretación geométrica , una interpretación estadística a estas medidas y este hecho nos preocupó intensamente hasta que encontramos una posible salida , mediante las definiciones asociadas a los conjuntos difusos debidas a Zadeh (7) .

Conjuntos Difusos y Medidas de Semejanza

Un conjunto difuso puede definirse como una colección de objetos $\Omega = \{ \omega \}$ en la que se ha adjudicado , para cada miembro de la colección , un valor de la función de pertenencia $\varphi (\omega)$, tal que :

$$\forall \omega \in \Omega : 0 \leq \varphi (\omega) \leq 1$$

Los dos valores extremos del rango indican los conceptos clásicos de no pertenencia ($\varphi (\omega) = 0$) o la pertenencia ($\varphi (\omega) = 1$) del objeto a la colección . Las situaciones intermedias , si existen , confieren la propiedad de ser difuso al conjunto .

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

Si realizamos el producto cartesiano de la colección : $\Omega^{(2)} = \Omega \times \Omega$, entonces es posible conferir carácter difuso a $\Omega^{(2)}$, basta con definir para cada par ordenado (ω_I, ω_J) de objetos una función de pertenencia $\varphi(\omega_I, \omega_J)$ tal que

$$\forall (\omega_I, \omega_J) \in \Omega^{(2)} : 0 \leq \varphi(\omega_I, \omega_J) \leq 1$$

Esta definición es la que nos permite relacionar la medida de semejanza C , de acuerdo con la ecuación [3] , entre dos funciones densidad , con una función de pertenencia del producto cartesiano de la colección de funciones densidad

$$P = \{ p_I \} : P^{(2)} = P \times P$$

Por tanto el valor de $C(p_I, p_J)$ no es más que el de la función de pertenencia sobre el conjunto difuso $P^{(2)}$, asociado al par ordenado (p_I, p_J) . El orden derivado de estas relaciones describe , indudablemente , el grado de pertenencia de las funciones densidad a la colección. Ya que cada función densidad está asociada biunivocamente a una colección de objetos , M , bien definida : moléculas , estados , OM's , ... entonces la medida C y la ordenación que genera pueden asociarse a los objetos asociados a P . Por tanto , al ordenar P , ordenamos M . Cualquier nuevo objeto al que pueda calcularse una función densidad puede ordenarse , siguiendo el procedimiento de buscar todos los pares de medidas de semejanza posibles entre el nuevo objeto y cada

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

elemento de M .

Representación de los resultados

Se discutirán aquí algunas de las posibles formas para aprovechar la información asociada a las medidas de semejanza .

Sobre el conjunto de funciones densidad $P = [p_I]$ siempre puede construirse , mediante el producto escalar [1] una matriz Z , cuyos elementos correspondan a las medidas [2] , [3] , ó [4] . De hecho , solo es necesario conocer las distancias euclídeas entre pares de objetos para calcular el resto fácilmente .

Si $Z = [z_{IJ}]$ es la matriz de las correlaciones [3] entonces , debido a que la expresión [1] genera , por construcción , una métrica hermitica definida positiva , Z es definida positiva y sus valores propios deben ser todos positivos . Su primer vector propio tiene solo componentes positivos de acuerdo al teorema de Perron (8) .

Los vectores propios pueden emplearse para visualizar en dos o tres dimensiones la posición relativa de los objetos M , descritos por la colección P de densidades . Esto constituye una de las prácticas más habituales en Taxonomía,

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

ver por ejemplo (9) . Se ha empleado esta posibilidad anteriormente para representar bidimensionalmente colecciones de OM (6) .

Otras posibilidades son las que nos brindan los algoritmos de agrupamiento (10) y las posibles ordenaciones de nuestros objetos . En trabajos de aplicación anteriores , ver las referencias (11 , 12 , 13) , se han empleado varias de las técnicas posibles aunque en nuestro trabajo (6 , 14 , 15) solo se ha empleado el llamado árbol de Kruskal (16) .

Aplicaciones

La aplicación primaria de las medidas de semejanza proporciona información sobre las relaciones geométricas y de forma entre el colectivo de funciones densidad comparadas .

Es posible que algunas ordenaciones , obtenidas a través del conocimiento de la matriz de las medidas de semejanza , puedan correlacionarse con la variación local de las propiedades del conjunto de objetos , asociados al colectivo de funciones empleado en la evaluación de las medidas de semejanza . Esta posibilidad constituye una aplicación inmediata de las técnicas propuestas aquí. Otras aplicaciones

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

potenciales no son tan triviales , pero pueden ser enormemente útiles .

La característica principal del empleo futuro de estas técnicas es la de basarse en relaciones geométricas , no termodinámicas , entre los objetos comparados . Esta particularidad es posible emplearla para encontrar las funciones monoeléctricas más adecuadas a fin de substituir a las funciones ocupadas en la construcción de los determinantes de Slater para métodos del tipo MCSCF o IC . Las pruebas realizadas hasta la fecha indican que esta idea es de gran utilidad . Basta tener en cuenta que , por ejemplo , una integral de intercambio K_{IJ} puede ser considerada como la base para una medida de semejanza entre dos funciones densidad . En las excitaciones apareadas (17) es la integral K_{IJ} el elemento de matriz del operador de Hamilton , que representa la interacción entre las funciones polielectricas en las que dos electrones del Iésimo OM han pasado a ocupar el OM J . Así , al crecer K_{IJ} la energía del estado fundamental se minimiza , basta emplear una ecuación secular con dos configuraciones para visualizar este resultado . De modo que al escoger los niveles vacantes más semejantes a los ocupados , y al emplearlos como candidatos a las biexcitaciones , esto incide necesariamente en la convergencia de la Interacción de Configuraciones .

Otro posible campo de aplicación puede encontrarse en el seguimiento de las deformaciones moleculares . Así es ,

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

si se supone que en una estructura molecular se estudia un conjunto $= (\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n)$ de posibles deformaciones o movimientos, que no necesariamente debe coincidir con los grados de libertad. Cada deformación produce una nueva estructura $M^{(0)} \rightarrow M^{(1)}(\delta_i)$, susceptible de proporcionar una función densidad $P^{(1)}(\delta_i)$, comparable con la función densidad $P^{(0)}$ asociada a $M^{(0)}$. Sobre las dos funciones $[P^{(0)}, P^{(1)}(\delta_i)]$ podemos efectuar una medida de semejanza $s^{(0,1)}(\delta_i)$. De la misma manera pueden encontrarse medidas de semejanza, entre una estructura deformada y sus propias deformaciones: $M^{(1)}(\delta_i) \rightarrow M^{(2)}(\delta_i, \delta_j)$ esto es: $s^{(1,2)}(\delta_i, \delta_j)$ y así sucesivamente. Pueden escogerse caminos de deformación no asociados a criterios termodinámicos sino de semejanza. Puede hablarse de caminos de máxima o mínima semejanza siempre que se escoja de un modo u otro la deformación efectuada sobre la estructura.

Ejemplo de Cálculo : Fluor y Clorometanos

Se han escogido nueve estructuras: CH_4 , FCH_3 , ..., CCl_4 , para calcular la matriz de correlación y mostrar el empleo de la información contenida en la misma.

En la figura 1, se muestra un gráfico bidimensional de

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

las posiciones de las estructuras comparadas , empleando los componentes principales 2° y 3° . En la figura se muestran las estructuras comparadas y puede observarse cómo se separan en dos grupos los compuestos fluorados de los clorados .

En la figura 2 , se muestra un gráfico tridimensional en el que a las mismas coordenadas de la figura 1 se ha añadido , sobre el eje Z , el punto de ebullición de cada compuesto . Las figuras 2a y 2b muestran el mismo gráfico pero a fin de visualizar el orden obtenido , en la primera se muestran las fórmulas y en la segunda los valores del punto de ebullición . Puede observarse que al añadir un eje experimental no solo se obtiene un agrupamiento de acuerdo a la presencia de substituyentes F o Cl en la molécula , sino que también el conjunto molecular se agrupa de acuerdo a la variación del punto de ebullición .

Sirvan estos dos gráficos para explicar sin palabras el potencial de este tipo de relaciones entre dos moléculas

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

Leyendas de las Figuras

Figura 1 .- Diagrama de las posiciones relativas de la familia de los F- y Cl-metanos con respecto a los componentes principales 2° (X) y 3° (Y) de la matriz de correlación

Figura 2 .- Diagrama tridimensional de las posiciones relativas de los F- y Cl-metanos con respecto a los componentes principales 2° (X) y 3° (Y) de la matriz de correlación y el punto de ebullición (Z) . En la figura (2a) se muestran las fórmulas de las moléculas estudiadas y en la (2b) los valores del punto de ebullición .

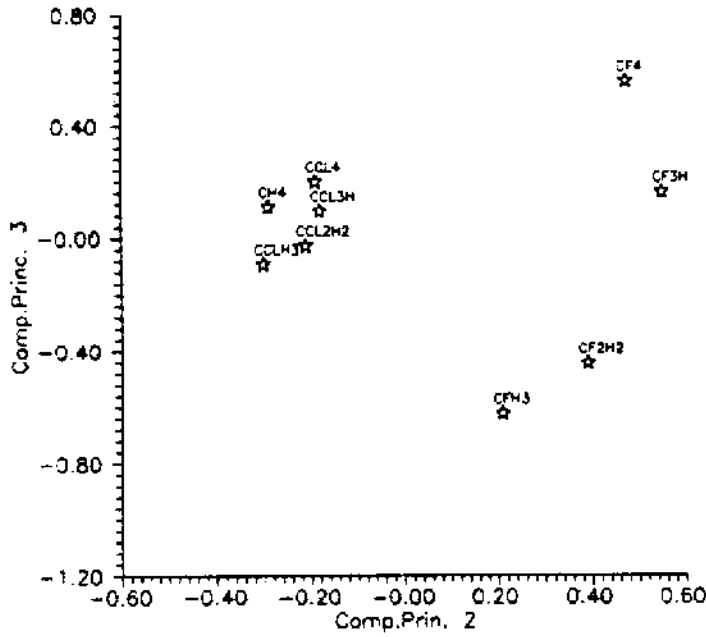


Fig. 1

F- y Cl-metanos : C.P. {2,3} - P.E.

F- y Cl-metanos : C.P. {2,3} - P.E

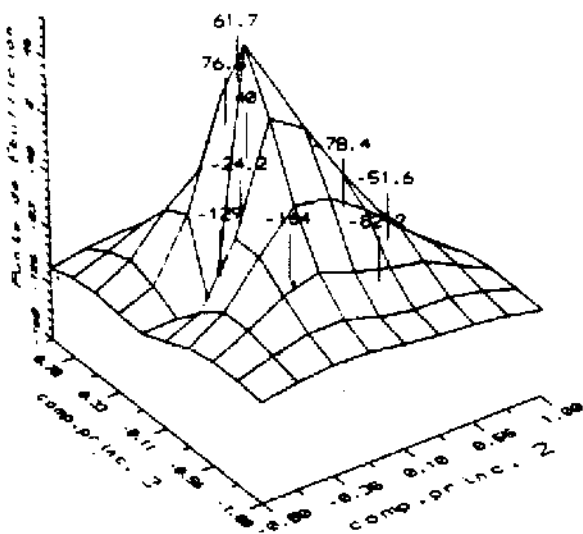


Fig. 2b

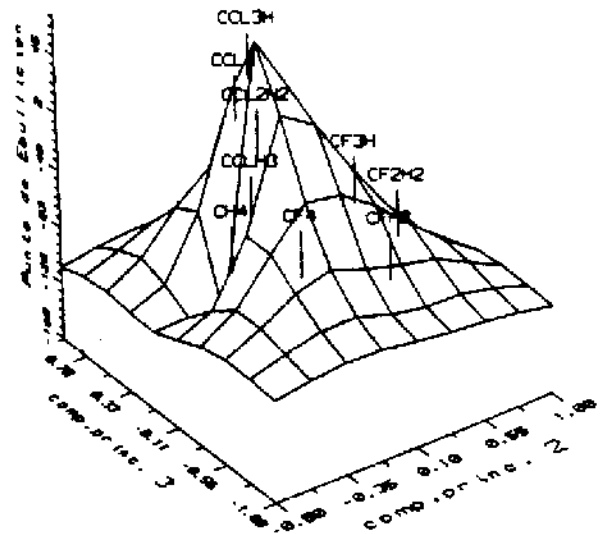


Fig. 2a

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

Referencias

- (1) P.O. Löwdin , Phys. Rev. 97 1474 (1955) .
- (2) R. McWeeny , Proc. Royal Soc. A253 242 (1959) .
- (3) R. Benesch , V. H. Smith Jr. , " Density Matrix Applications " en : " Wave Mechanics : The First Fifty Years " ; W. C. Price , S. S. Chissick , T. Ravensdale (Eds.) . Butterworths , London (1973) .
- (4) E. R. Davidson , " Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry " . Academic Press , New York (1976) .
- (5) T. Koopmans , Physica 1 104 (1934) .
- (6) R. Carbó , Ll. Domingo , Int. J. Quantum Chem. 32 517 (1987) .
- (7) L. A. Zadeh , Inform. Control 8 338 (1965) .
- (8) F. R. Gantmacher , " Théorie des Matrices " . Dunod , Paris (1966) Vol. 2 .
- (9) P. H. A. Sneath , R. R. Sokal , " Numerical Taxonomy " W. H. Freeman & Co. , San Francisco (1973) .
- (10) J. T. Tou , R. C. González , " Pattern Recognition Principles " . Addison Wesley , London (1974) .
- (11) M. Martín , F. Sanz , M. Campillo , L. Pardo , J. Pérez , J. Turmo , Int. J. Quantum Chem. 17 1185 (1980) .
- (12) M. Martín , F. Sanz , M. Campillo , J. Pérez , J. Turmo , J. M. Agulló , Int. J. Quantum Chem. 23 1643 (1983) .
- (13) F. Sanz , M. Martín , J. Pérez , J. Turmo , A. Mitjana V. Moreno " Proceedings IV European Symposium in QSAP"

< Semejanza Molecular y Química Cuántica >

Elsevier , London (1983) .

- (14) R. Carbó , M. Arnau , L. Leyda , Int. J. Quantum Chem. 17 1185 (1980) .
- (15) R. Carbó , C. Arnau en : " Medicinal Chemical Advances " , F. J. De las Heras y S. Vega (Eds.) Pergamon Press , Oxford (1981) .
- (16) K. S. Fu , (Ed.) " Digital Pattern Recognition " Communication and Cybernetics . Springer-Verlag , Berlin (1977) Vol. 10 .
- (17) R. Carbó , J. A. Hernández , Chem. Phys. Lett. 47 85 (1977) .

**DINÂMICA E SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL
DE REAÇÕES ION MOLÉCULA***

por

José Manuel Riveros

Instituto de Química
USP
Cx. 20780
01458 - São Paulo.

*Datilografia das transparências.

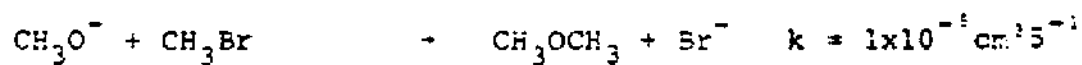
Reações ion-molécula em fase gasosa

Observação de H_3^+	Thomson (1913)
Identificação $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + .H$	Lund (1952)
Tal'roze (1952)	União Soviética
Stevenson e Schissler (1954)	Shell
Field e Franklin (1957)	Humble Oil



$$k = 1,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

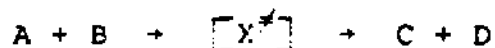
Reações típicas: Transferência de Próton
 Transferência de Carga
 Condensação
 Eliminação
 Reações de Deslocamento



Teorias Estatísticas

Teoria do Estado de Transição

- a) Hipótese fundamental: existe uma superfície no espaço de configuração separando reagentes e produtos, com a propriedade de que todos os sistemas que atravessam esta superfície no sentido $R \rightarrow P$ cruzam uma vez e apenas uma vez esta superfície



$$k(T) = \frac{k_B T}{k} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_c / k_B T}$$

versão microcanônica $k(E) = \frac{W^\ddagger(E-E_c)}{hc(E)}$

- b) Teoria unimolecular - RRKM
- QET (Espectrometria de massa)

- c) Teoria de formação de complexo

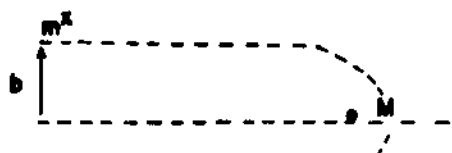
Teoria do espaço das fases - Light (1964)

Estado de Transição para Reações Ion-Molécula

Eyring (1936) - Estado de transição localizado no máximo do V_{ef} (Orbiting transition state).

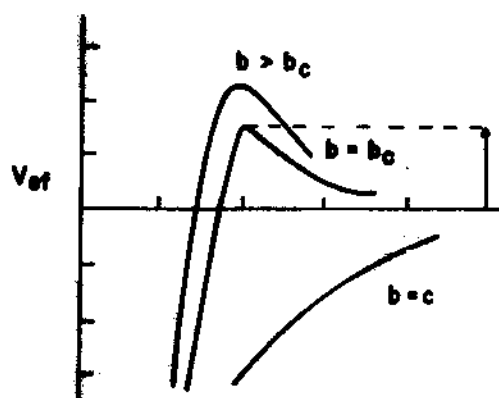
Teoria clássica de colisões ion-molécula

Langevin (1905) Giomonsis e Stevenson (1958)



$$V_{ef}(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} + \frac{L^2}{2\mu r^2}$$

$$L = \mu vb$$



$$E_T = \frac{1}{2} v_0^2$$

Para uma distribuição

Maxwell-Boltzmann

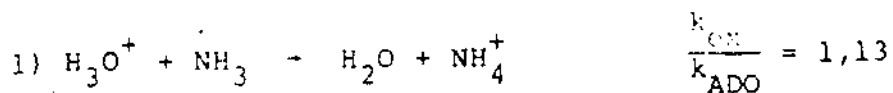
$$k = \langle v\sigma \rangle = 2\pi n \left(\frac{\alpha}{\mu}\right)^{1/2}$$

Moran and Hamill (1963): inclusão do efeito do momento dipolar com alinhamento perfeito fornece k muito elevado

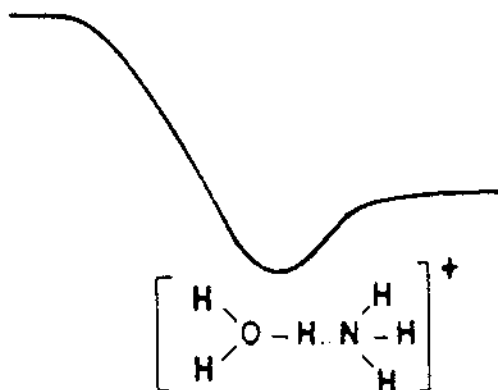
Bowers (1973): Teoria ADO (Average Dipole Orientation)

$$V_{ef}(r) = \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{ze^2}{2r} - \frac{D^e}{r^3} \cos \theta$$

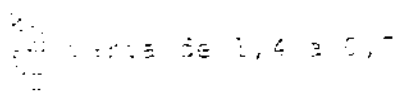
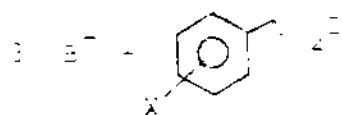
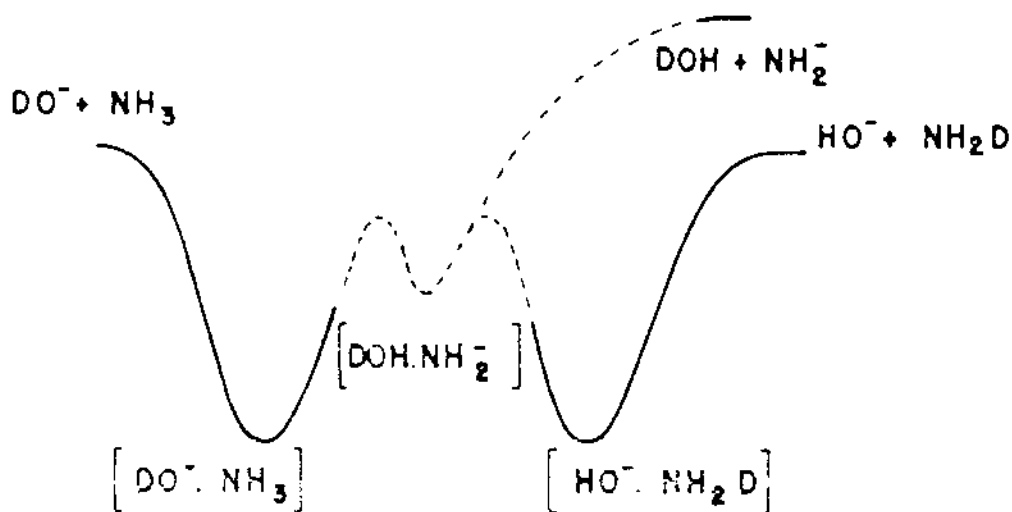
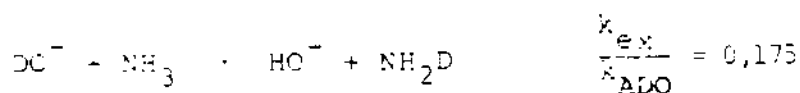
$$k = \frac{2ze}{\mu^{1/2}} \left[\frac{1}{2} + C_D \left(\frac{2}{\mu kT} \right)^{1/2} \right]$$

Reações de transferência de próton

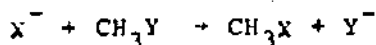
Potencial com 1 mínimo



2) Reações que sugerem potenciais mais complicados



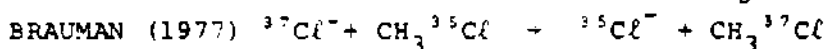
Reações tipo S_N2 em fase gasosa



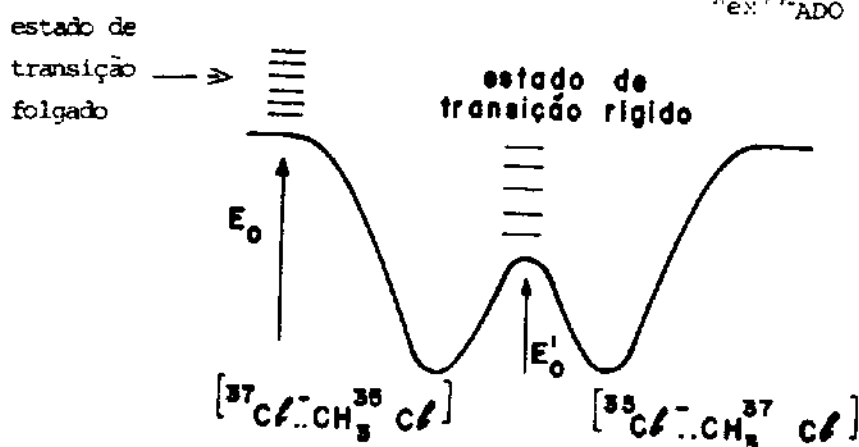
(a) Eficiências variam entre 0,85 e 2×10^{-4}

(b) Intermediário da reação termoneutra $X = Y = Cl$

corresponde a um complexo associado $Cl^- \dots CH_3Cl$



$$k_{ex}/k_{ADO} = 3 \times 10^{-3}$$



(i) Aplicação da teoria RRKM para um complexo com vida longa

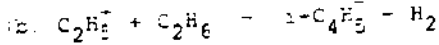
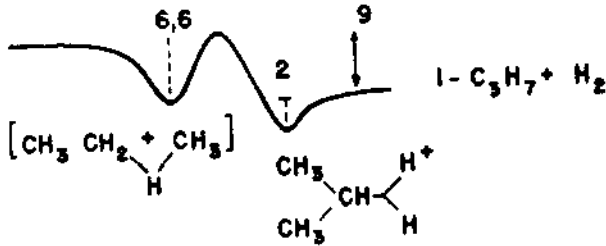
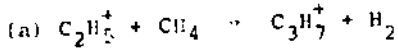
(ii) Probabilidade da reação ocorrer ao invés de retornar para os reagentes

$$\frac{k_f(E)}{k_b(E)} = \frac{W^\ddagger(E - E'_c - \Delta E_{rot})}{W^\ddagger(E - E_c)}$$

(iii) Modelo para os estados de transição, e cálculo da eficiência em função de $E'_c - E_c$

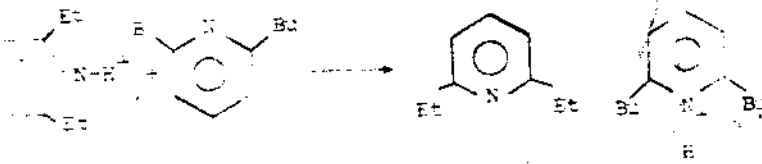
(iv) Conhecimento de E_c e E'_c essencial para ser aplicado.

Diagrama de energia potencial para outras reações

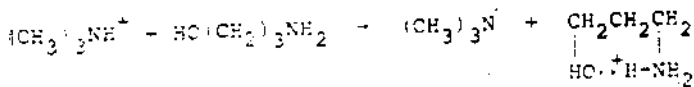


Algumas conclusões importantes

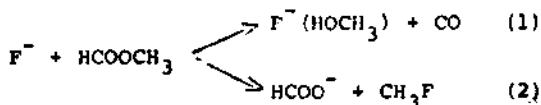
- (a) Barreiras internas eletrônicas provavelmente existem para a maior parte das reações ion-molécula. Quando $-ΔE_c (E_c - E_c^!)$ é grande a reação se processa com eficiência unitária. Para $-ΔE_c$ entre 5 a 10 kcal mol⁻¹ a eficiência é menor do que 1, e a reação apresenta uma dependência negativa com T.
- (b) Baixa eficiência e dependência negativa de T pode ser também devido a perda de rotações na coordenada de reação, por exemplo no caso de reagentes com grupos que interferem na reação.



- (c) Reações com baixa exotermicidade e mudanças negativas de ΔS podem também resultar em baixas eficiências.

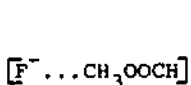


Reações com Múltiplos Mínimos

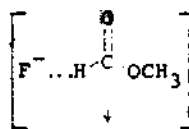
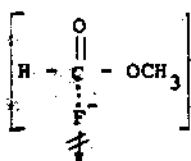


$$k_1/k_2 = 9$$

Complexos de Colisão

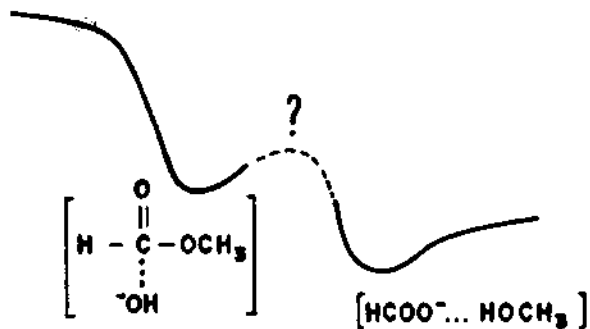
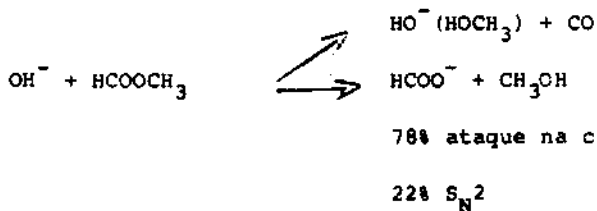


↓
Reação S_N2

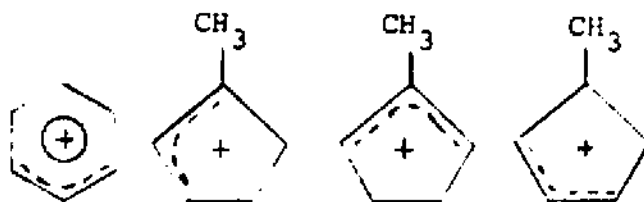


↓
Reação de Riveros

Reação clássica de hidrólise de um ester



Necessidade de
calculos confiáveis
Experiências

Reações em sistemas alílicos

MINDO/3	-2,3	0	5,2	12,3	kcal mol ⁻¹
MINDO	0,1	0	2,6	9,0	"
STO-3G	16,5	0	8,5	13,2	"

Energia potencial para a reação?

$C_6H_9^+$ comum em espectros de massa é sempre a mesma estrutura?

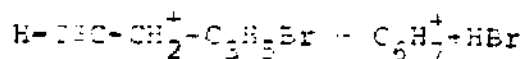


Diagrama de energia de reação.

**REFINAMENTO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS DE
MACROMOLÉCULAS POR DINÂMICA
MOLECULAR**

por

Yvonne Primerano MASCARENHAS

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo
Caixa Postal 369, 13560 - São Paulo - SP

LISTA DE SÍMBOLOS

α, β, δ	ângulos interaxiais no espaço direto
$\alpha^*, \beta^*, \delta^*$	ângulos interaxiais no espaço recíproco
F	poder de resolução
λ	comp. da onda
$\phi_{\vec{E}}$	fase do fator de estrutura
ϕ e ψ	ângulos diedricos da ligação peptídica
n	índice de refração
$\rho(x,y,z)$	densidade eletrônica no ponto x,y,z
$\rho(\delta)$	desvio padrão de parâmetro δ
τ	ângulo de torção impróprio do Ca da ligação peptídica
σ	desvio padrão de um parâmetro
θ	ângulo de Bragg ou de semi-abertura de uma lente
$w(\vec{E})$	função peso
ω	ângulo de torção impróprio do grupo amida da ligação peptídica
Å	angstrom - 10^{-8}cm
$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$	vetores unitários do espaço direto
$\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*$	vetores unitários do espaço recíproco
$A(\vec{E})$	amplitude da onda espalhada no ponto \vec{E}
A_e	amplitude de onda espalhada por um electron
A_0	amplitude de onda incidente
E	fator de Debye-Waller
c	velocidade das ondas eletromagnéticas no vácuo
$d(hkl)$	distância interplanar
E	energia potencial

-163-

e	carga do electron
f	fator de espalhamento atômico
f_0	fator de espalhamento do átomo em repouso
F	fator de estrutura
hkl	índices de Miller, componentes do vetor de difração no espaço recíproco
$I(\vec{r})$	intensidade da onda no ponto \vec{r}
k	fator de escala
k_0, k_x, k_y, k_z	constantes nas equações de energia potencial
m	massa do electron
n	ordem de difração
R	fator de discordância entre fatores de estrutura calculados e observados
\vec{r}	vetor posição no espaço direto
\vec{r}^*	vetor posição no espaço recíproco
\vec{S}_0	vetor de direção do feixe incidente
\vec{S}	vetor de direção do feixe espalhado
V	volume da cela unitária direta
V^*	volume da cela unitária recíproca
W	fator peso
x, y, z	coordenadas atômicas normalizadas
X, Y, Z	coordenadas atômicas em unidades absolutas

INTRODUÇÃO

Até meados do século XVII o conhecimento que se tinha sobre a estrutura da matéria era aquela que a observação direta a vista desarmada pode proporcionar. Embora brilhantes especulações fossem elaboradas desde a antiguidade, era impossível verificá-las. No século XVII com a construção das primeiras lentes e a invenção do microscópio foi possível ampliar o poder de resolução (separação mínima entre dois objetos que pode ser detetada) da vista humana de cerca de 0.03mm até

$$\epsilon = \lambda / 2n \text{sen} \theta \quad (1)$$

Como o maior valor de $\text{sen} \theta$ é a unidade, na melhor das hipóteses o poder de resolução é igual a $\lambda / 2n$. Tomando-se, no caso de luz branca seu comprimento de onda efetivo $\lambda = 5.6 \times 10^{-5} \text{cm}$ temos no ar $\epsilon = 2.8 \times 10^{-5} \text{cm}$. A fim de melhorar as coisas poderíamos pensar em usar componentes de onda progressivamente menores e registrar a imagem fotograficamente.

No caso de nosso interesse as moléculas necessitaríamos de um poder de resolução da ordem de 10^{-8}cm , isto é, 1\AA . Esta faixa de comprimento de onda no espectro eletromagnético corresponde aos raios-X. Assim, deveríamos construir um microscópio dotado de um sistema óptico eficiente para raios-X. Ai chega-se a primeira dificuldade: construir lentes capazes de recolher os raios espalhados pelo objeto que se quer examinar e focalizá-los de modo a formar a sua imagem ampliada. Entretanto, a construção de tal lente é impossível, pois o índice de refração para essa faixa de componentes de onda é praticamente igual à unidade isto é, os raios-X atravessam a matéria sem sofrer desvio apreciável. Assim, se temos

acesso experimental a radiação espalhada e uma solução viável é a de fazermos a reconstrução da imagem matematicamente. Isto é simularmos matematicamente a função da lente usando como dados experimentais a intensidade da radiação espalhada pela amostra em estudo.

ESPALHAMENTO DOS RAIOS-X PELA MATÉRIA

O mecanismo do espalhamento de raios-X pela matéria pode ser compreendido essencialmente como re-emissão dos raios-X resultante da ação os campos elétricos da onda incidente sobre as cargas elétricas positivas e negativas das moléculas. Pode-se admitir que desta interação resulta a oscilação das mesmas com a mesma frequência da onda incidente (espalhamento elástico). Estes cargas oscilantes emitem esfericamente, sendo os elétrons muito mais eficientes neste processo que os núcleos, devido à sua muito menor massa.

Se $\rho(\vec{r})$ é a função que descreve a densidade eletrônica da molécula em estudo a amplitude da onda espalhada pode ser calculada em qualquer ponto \vec{s} do chamado espaço recíproco se efetuarmos uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier sobre a função $\rho(\vec{r})$ dada por

$$A(\vec{s}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i2\pi \vec{r} \cdot \vec{s}) d\vec{r} \quad (2)$$

Por outro lado, se conhecemos $A(\vec{s})$ poderemos recuperar $\rho(\vec{r})$ fazendo a operação de Fourier inversa

$$\rho(\vec{r}) = \int A(\vec{s}) e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} d\vec{s}^* \quad (3)$$

onde $d\vec{s}^*$ é o elemento de volume do espaço recíproco. Pode-se mostrar (Blundell e Johnson, 1976) que o espaço recíproco é periódico e que seus parâmetros reticulares estão relacionados com os do espaço direto (onde se define $\rho(\vec{r})$ por relações de reciprocidade do tipo):

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1^* &= 1 & \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2^* &= \vec{a}_1 \cdot \vec{c}_3^* = 0 \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2^* &= 1 & \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2^* &= \vec{b}_1 \cdot \vec{c}_3^* = 0 \\ \vec{a}_3 \cdot \vec{c}_3^* &= 1 & \vec{c}_1 \cdot \vec{a}_2^* &= \vec{c}_1 \cdot \vec{b}_3^* = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$V = \frac{1}{V^*}$$

Em resumo, $\rho(\vec{r})$, a densidade eletrônica no espaço direto é o que desejamos determinar. $A(\vec{s})$, a função que descreve no espaço recíproco o espalhamento de raios-X por $\rho(\vec{r})$ é a grandeza que é acessível à experiência. $A(\vec{s})$ caracteriza completamente a onda espalhada e assim sendo varia de ponto a ponto do espaço recíproco tanto em valor absoluto ou amplitude quanto em fase. Podemos escrever que $A(\vec{s}) = |A(\vec{s})| \exp(i\phi)$. Se pudéssemos conhecer completamente $A(\vec{s})$ poderíamos obter diretamente $\rho(\vec{r})$ através do cálculo de sua transformada de Fourier usando a eq. (3). Aqui surge uma grande dificuldade: A medida experimental que se pode realizar no espaço recíproco é a da intensidade da onda espalhada no ponto \vec{s} a qual é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. Isto nos permite recuperar

apenas o valor da amplitude extraído-se a raiz quadrada de $I(\vec{E})$ e perdendo-se completamente a informação relativa à fase da onda em \vec{E} . Assim nos é frustrada a possibilidade de conhecer $\rho(\vec{r})$ diretamente e temos que usar métodos especiais para deduzir pelo menos valores aproximados das fases. Isto constitui o problema central da cristalografia estrutural, o famoso Problema da Fase. A descoberta de um eficiente método para solução de estruturas moleculares de moléculas pequenas (com até cerca de 100 átomos sem contar os hidrogénios) em 1956 por Karle e Hauptman levou à concessão do premio Nobel da química a esses cristalógrafos em 1996.

Se considerarmos uma molécula isolada pode-se esperar pelo que foi exposto no parágrafo anterior, que é possível medir a distribuição da intensidade de raios-X espalhada pela mesma em todo o espaço recíproco e que esta seria uma função contínua e sempre positiva. Se a molécula estivesse parada no espaço esta função seria também invariável no tempo. Entretanto, esta é uma condição que não pode ser realizada na prática tanto devido aos efeitos decorrentes da temperatura como àqueles decorrentes da sua interação com os fótons de raios-X incidentes. Além disso a intensidade do raio-X espalhado por uma molécula isolada é muito fraca para ser detectada. Por todas essas razões o que se tem na prática é um conjunto de muitas moléculas banhadas por um feixe colimado de raios-X (o que define a direção de incidência) e se mede a intensidade da radiação espalhada em todas as direções. A amostra em estudo pode estar em qualquer dos estados sólido, líquido ou gasoso. Nos estados líquidos e gasoso as moléculas não ocupam posição fixa no espaço e assim em cada ponto \vec{E} do espaço recíproco temos uma amplitude do raios-X espalhado correspondente à soma das amplitudes da onda espalhada por cada molécula

O valor de cada uma destas contribuições é variável tanto no tempo como no espaço o que faz com que a intensidade medida seja representativa de uma média sobre todas as possíveis configurações do sistema. Uma vez que não havera relações de fase fixas, isto é, coerência entre as ondas provenientes de cada uma das N moléculas teremos

$$\begin{aligned} I_{\text{mol}} &\approx A^2_{\text{mol}} \\ I_{\text{total}} &\approx NA^2_{\text{mol}} \end{aligned} \quad (5)$$

Entretanto, uma ordem de curto alcance isto é correspondente à distribuição atômica em torno de um átomo médio, leva ao estabelecimento de uma fraca coerência na radiação espalhada que pode permitir tirar conclusões relativas a esse grau de ordem com a determinação de algumas distâncias intramoleculares.

A observação da radiação espalhada a muito pequeno ângulo (até cerca de 8°) constitui o chamado espalhamento de raios-X a baixo ângulo que permite tirar conclusões a cerca do tamanho e forma aproximados dos espalhadores. No caso de soluções de macromoléculas pode-se inferir por este método valores que definem o tamanho e a forma das mesmas.

No estado sólido as moléculas assumem uma distribuição periódica tridimensional e cada molécula está presa em sua posição de equilíbrio por forças de natureza iônica, covalente, Van der Waals, metálica, etc. que são responsáveis pelo estabelecimento de condições energéticas as quais resulta a própria cristalização. A consequência deste fato para a interação

com os raios-X é a ocorrência de relações de fase fixas entre os feixes de raios-X espalhados pelas moléculas permitindo que a radiação espalhada por cada molécula do cristal venha a interferir com a radiação espalhada por todas as demais moléculas de forma coerente resultando no fenômeno de difração. Assim, nas direções em que as ondas espalhadas pelas moléculas individuais apresentarem diferença de fase nula ou múltipla de 2π formar-se-ão os máximos de difração e entre os máximos temos a extinção da radiação espalhada.

Nos cristais a periodicidade tri-dimensional da distribuição molecular e, por decorrência, da densidade eletrônica, permite definir um volume elementar, a cela unitária, que se repete por translação periódica nas três direções para constituir o cristal. Os nós da cela unitária permitem definir um retículo infinito de pontos pelos quais podem ser definidos inúmeros planos com espaçamentos interplanares característicos. Definido um sistema de 3 direções não coplanares que contenham pontos do retículo para eixos cristalográficos, cada família de planos paralelos pode ser individualizada por seus interceptos sobre esses eixos ou por três números inteiros que lhes são inversamente proporcionais. Estes três números constituem os chamados índices de Miller do plano e são designados por (h k l).

Uma dada cela unitária é caracterizada por sua geometria e pela simetria da distribuição da moléculas em seu interior. A geometria é definida pelos vetores \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} que definem suas arestas e a simetria dada por um conjunto de elementos de simetria cristalográfica que podem ser planos de reflexão e eixos de rotação associados ou não a operações de translação e pontos ou centros de inversão. Alguns desses elementos podem

coexistir formando um grupo espacial de simetria cristalográfica. Pode-se mostrar que a associação dos elementos de simetria cristalográfica geram apenas 230 grupos espaciais.

O fenômeno da difração de raios-X foi interpretado satisfatoriamente por W. L. Bragg que admitiu que cada família de planos reticulares é constituída de planos "refletores" do feixe de raios-X incidente, conforme indicado esquematicamente na fig. 1 sendo condição necessária para a observação de um feixe refletido que a diferença de caminho óptico entre os feixes "refletidos" por dois planos consecutivos seja nula ou um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Esta condição é chamada lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6)$$

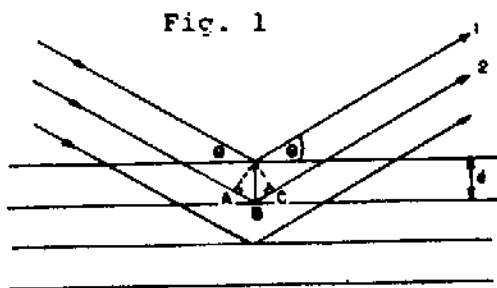


Fig. 1

Dessa forma, a intensidade de raios-X distribue-se no espaço recíproco de forma descontínua, sendo nula em todas as direções \vec{S} exceto aquelas em que a lei de Bragg é verificada.

P. Ewald interpreta o fenômeno da difração de raios-X por cristais utilizando o conceito de retículo recíproco com parâmetros reticulares recíprocos dados pelas eqs (4) e o vetor de difração

$\vec{s} = \vec{s} \vec{e}_0$ dado por

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (7)$$

que sai da origem do espaço recíproco ao ponto de coordenadas (hkl) e tem a direção da normal ao plano (hkl) e módulo igual a $1/d(hkl)$.

Como todas as células unitárias do cristal espalham em fase nas direções de Bragg estes máximos são constituídos pela soma das amplitudes das ondas espalhadas pelas N células unitárias barradas pelo feixe. Assim, a amplitude total de cada reflexão será

$$A_t = NA_{\text{cels}}$$

e a intensidade será

$$I \sim A_t^2 = N^2 A_{\text{cels}}^2 \quad (8)$$

Levando em conta as eqs. (5) e (8) é evidente que a intensidade difratada por um cristal em uma certa direção \vec{s} é muitíssimo mais intensa no caso de uma amostra cristalina que no caso de uma amostra de material amorfo. Pode-se dizer que a difração de raios-X permite obter uma amostragem, nos nós do espaço recíproco, da intensidade espalhada por uma célula unitária sendo, entretanto, esta última amplificada por um fator N^2 . Como cada feixe difratado é individualizado por um vetor de difração $\vec{s}(hkl)$ com módulo proporcional a $1/d(hkl)$ é possível obter experimentalmente os vetores unitários do espaço recíproco \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* e derivar os parâmetros

reticulares do espaço direto \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} (Buerger, 1942)

A análise da intensidade medida em $\vec{E} (hkl)$ pode ser feita em etapas considerando sucessivamente o espalhamento por um elétron, um átomo, uma molécula e um cristal

ESPALHAMENTO POR UM ELÉTRON

Considerando-se a onda incidente monocromática plana e polarizada com vetor \vec{E} oscilando na direção \vec{z} e que o elétron é posto em vibração na mesma frequência, a amplitude da onda espalhada por um elétron é descrita pela Equação de Thomson

$$A_e = A_0 \frac{e^2}{r m c^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (9)$$

e

$$I_e \sim A_e^2$$

fig. 2

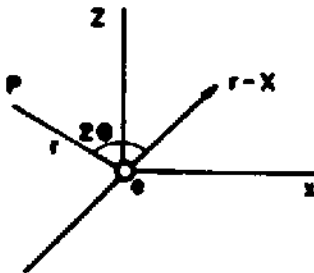


Fig. 2

ESPALHAMENTO POR UM ÁTOMO

fig. 3

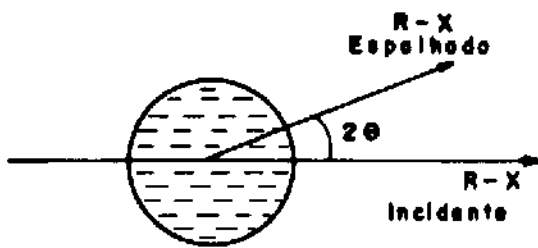


Fig. 3

fig. 4

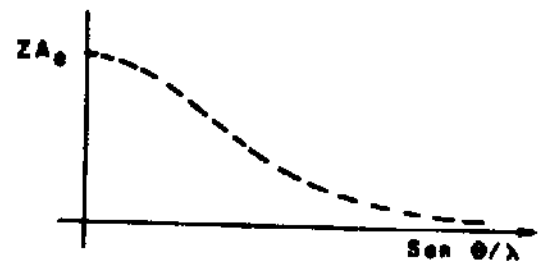


Fig. 4

O espalhamento do raio-X por um átomo em repouso será devido essencialmente aos elétrons. Pode-se assim admitir que a amplitude espalhada em qualquer direção a 2θ , como indicado na fig. 3, decorre da superposição dos feixes espalhados pelos elétrons. Quando 2θ é zero as ondas espalhadas por todos os Z elétrons estão em fase resultando no valor máximo = ZA_0 . Em qualquer outra direção surgem diferenças de fase e a amplitude decresce, resultando em curvas do tipo da fig. 4. Pode-se então definir o fator de espalhamento atômico f de cada átomo ou ion como a amplitude da onda espalhada dividida pela amplitude da onda espalhada por um electron nas mesmas condições

$$f = \frac{A(\text{átomo})}{A(\text{elétron})}$$

(10)

Entretanto, devido a efeitos de temperatura, ocorre ainda um

decréscimo da amplitude devido as oscilações harmônicas do átomo em torno de sua posição de equilíbrio. Assim, o fator de espalhamento atômico será dado por

$$f = f_0 \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UMA MOLÉCULA

A amplitude da onda de raio-x espalhada por uma molécula pode ser considerada como a soma das amplitudes das ondas espalhadas por cada um de seus átomos. Se os considerarmos localizados pelo vetor posição \vec{r}_j , a amplitude, também chamada fator de forma da molécula, em qualquer ponto do espaço recíproco caracterizado pelo vetor \vec{s} será dada por

$$A_{mol}(\vec{s}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j) \quad (11)$$

Onde N é o número de átomos da molécula

ESPALHAMENTO POR UM CRISTAL

Como já foi dito anteriormente (lei de Bragg, eq (6)) as condições de interferência decorrentes da periodicidade da distribuição da matéria nos cristais leva ao fenômeno da difração com intensidade de raios-X

difratado $\neq 0$ apenas nos nós da rede recíproca. A amplitude da onda espalhada por cada cela unitária decorre da soma das ondas espalhadas pelos átomos nela contidos. Define-se então o fator de estrutura

$$F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j \quad (12)$$

e a amplitude da radiação espalhada pelo cristal sera

$$A_{\text{crist}}(\vec{s}) = n F(\vec{s})$$

sendo N o número total de átomos na cela unitária e n o número total de células unitárias na amostra. Entretanto, como em geral o conteúdo da cela unitária consiste na repetição de uma (ou mais) moléculas pela ação dos elementos de simetria do grupo espacial a eq. (12) pode ser simplificada levando-se em conta a aplicação dos operadores de simetria sobre as coordenadas posicionais de cada átomo. Tais equações e menos do fator de espalhamento atômico f , foram deduzidas para os 230 grupos espaciais e constituem as chamadas equações geométricas dos fatores de estrutura e estão tabeladas no vol. I das "International Tables for X-ray Crystallography". Os fatores de espalhamento atômico dos elementos neutros e de muitos ions podem ser encontrados no vol. III da mesma referência.

CÁLCULO DA DENSIDADE ELETRÔNICA.

A eq. (3) que descreve a função densidade eletrônica, exige que a

integração se estenda a todo o espaço recíproco. Entretanto, a função $F(\vec{s})$ só é diferente de zero nos nós da rede recíproca. Por essa razão deve-se substituir a operação de integração por uma operação de soma

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{s}=0}^{\infty} F(\vec{s}) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) \quad (13)$$

ou, em termos das componentes do vetor \vec{r} e \vec{s}

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\rho(x,y,z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hk) \exp(-2\pi i(hx+ky+lz)) \quad (14)$$

RESOLUÇÃO DOS MAPAS DE DENSIDADE ELETRÔNICA

De acordo com a eq. (1) a resolução do mapa de densidade eletrônica é função do ângulo θ de semi-abertura da lente objetiva. No caso do cálculo de $\rho(\vec{r})$ isto se revela no ângulo máximo de observação dos feixes difratados. Pode-se notar também que a limitação no valor do ângulo de Bragg estabelece um corte nas componentes de Fourier de alta frequência na eq. (13) que serão de fato os responsáveis pela definição dos detalhes finos da estrutura favorecendo assim a alta resolução.

A tabela 1 dá a resolução em vários ângulos θ , quando se usa radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1,54Å) e o número de reflexões simetricamente independentes

a medir para o caso da mioglobina (P.M. = 17000, 153 aminoácidos, sist. monoclinico, g. espacial P2₁, a=64,4, b=31,3, c=34,5Å, $\beta=105,5^\circ$, V=67970Å³)

$\theta(\max)$ graus	Resolução Å	No de reflexões únicas
2,5	17,9	13
5,0	8,8	105
10,0	4,4	835
20,0	2,2	8 660
40,0	1,2	41 190
60,0	0,9	57 600
90,0	0,8	138 960

RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DA FASE

Não discutiremos aqui os métodos para solução do problema da fase, isto é que permitem encontrar as fases aproximadas dos fatores de estrutura. Convém apenas salientar que sejam quais forem os métodos usados eles permitem apenas encontrar fases aproximadas que levadas à eq. (14) possibilitarão o cálculo da densidade eletrônica usando os módulos dos fatores de estrutura obtidos experimentalmente e as fases aproximadas

calculadas

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{S=0}^{S(\max)} |F(\vec{S})|_{obs} \exp(i\phi_{calc}) \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) \quad (15)$$

Em tal mapa deve-se reconhecer algumas características da estrutura molecular que se pretende determinar. Estas permitirão determinar coordenadas atômicas que deverão ser incluídas no cálculo de $F(\vec{S})$ do modelo de molécula em estudo de modo a permitir o cálculo de fases de melhor qualidade que deverão ser novamente usadas no cálculo de $\rho(\vec{r})$ que será novamente interpretada. Dessa interpretação desconterão novas informações posicionais atômicas que serão usadas no cálculo de novos $F(\vec{S})$ e assim sucessivamente repetem-se estes ciclos até que não mais seja possível obter novas informações estruturais dos mapas de $\rho(\vec{r})$.

Um critério para avaliar a propriedade do processo consiste em calcular o fator de discordância R definido como

$$R = \frac{\sum | |F(\vec{S})_{obs}| - |F(\vec{S})_{calc}| |}{\sum |F(\vec{S})_{obs}|} \quad (16)$$

Pode-se mostrar que para uma estrutura não centro-simétrica o valor de R estatisticamente esperado para um conjunto de átomos distribuídos ao acaso na cela unitária é 0,6 enquanto que para um estrutura centro-simétrica é 0,8. Como os grupos espaciais dos cristais de proteínas são intrinsicamente não centro-simétricos devido à presença de apenas aminoácidos L, um valor de $R < 0,6$ já indica que o modelo pode conter informações corretas.

O método acima descrito permite uma convergência de R muito

limitada e um aprimoramento da convergência e em geral obtido empregando-se vários métodos de refinamento, entre os quais salienta-se o método de mínimos quadrados (m.m.q.) que minimiza a função

$$\chi^2 = \sum w_i (F(\text{obs})_i - F(\text{calc})_i)^2 \quad (17)$$

Como os fatores de estrutura não são função linear das coordenadas posicionais e vibracionais (x,y,z,E atômicas) é necessário linearizá-los antes de aplicar o m.m.q. Isto é feito desenvolvendo-os em série de Taylor numa aproximação de primeira ordem ao redor das coordenadas já encontradas

$$F(\vec{s}_{\text{calc}}) = F^0_{\text{calc}}(\vec{s}) + \sum \left(\frac{\delta F_{\text{calc}}(\vec{s})}{\delta x_j} \right) \delta x_j \quad (18)$$

onde F^0 é o fator de estrutura calculado vigente neste estágio de refinamento, δx_j é o deslocamento dos parâmetros posicionais e vibracionais do átomo j. Assim as equações observacionais serão

$$F_{\text{obs}}(\vec{s}) - F_{\text{calc}}(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n \frac{\delta F_{\text{calc}}}{\delta x_j} \delta x_j$$

onde n é o número total de parâmetros a refinar

O refinamento de todas as coordenadas e do fator de Debye-Waller da estrutura de uma proteína envolve um enorme número de parâmetros posicionais e térmicos e um número relativamente pequeno de observações ($F(\text{obs})$): principalmente nos estágios iniciais do trabalho utilizando dados de baixa resolução. Por essa razão desenvolveram-se métodos de refinamento

aproximados tais como

a) refinamento constrito ("constrained") em que são refinados apenas os ângulos di-hédricos ϕ e ψ da ligação peptídica, o ângulo

Fig. 5

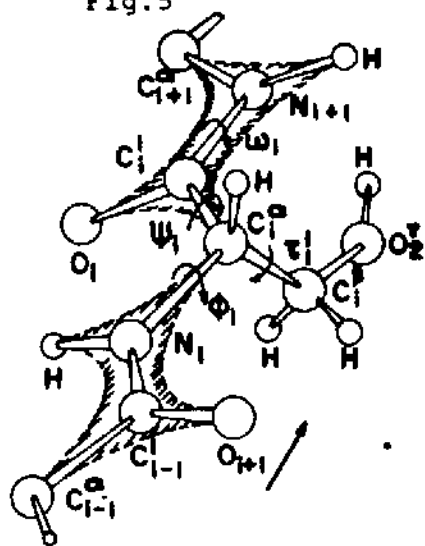


Fig. 5

tetrahédrico ($\text{NCi} > \text{Ci} > \text{O}$) o ângulo de torção ω do grupo amida e o ângulo de torção τ do carbono α conforme mostrado na fig 5, sendo consideradas fixas todas as distâncias e ângulos interatômicos na cadeia peptídica e todos os resíduos rígidos.

b) refinamento restrito (restrained) em que incorpora-se no refinamento os valores das diferenças entre as distâncias e ângulos calculados pelo modelo e os respectivos valores ideais considerando -os como observações adicionais a serem acrescentadas na eq (17), tais como:

$$S(2) = \sum \frac{1}{\sigma^2(d(\text{modelo}))} (d(\text{ideal})_j - d(\text{modelo})_j)^2 \quad (19)$$

onde

$$d(\text{modelo})_j = \vec{r}(A) - \vec{r}(B) \quad (20)$$

e A e B são átomos separados pela distância $d(\text{modelo})$

Expressões análogas podem ser definidas para outros parâmetros, como ângulos de ligação, ângulos diédricos, fuga de planaridade nos grupos idealmente planos, etc.

Assim, a aplicação bem sucedida de qualquer uma dessas estratégias de refinamento deve conduzir a uma estrutura molecular que minimize a função de refinamento. Entretanto, as aproximações contidas na eq. (18) e a própria essência do método de mínimos quadrados leva ao melhor ajuste entre os dados experimentais e o modelo proposto. O raio de convergência do método de mínimos quadrados é dependente da resolução dos dados experimentais disponíveis, sendo tipicamente cerca de $d(hkl)/4$, onde $d(hkl)$ é a distância interplanar de reflexão de mais alta ordem. Isto confina o refinamento a um mínimo local. Por essa razão, deve-se recalcular no final da convergência do refinamento mapas de densidade eletrônica cujo exame cuidadoso usando métodos de computação gráfica, poderão revelar a necessidade de alterações substanciais no modelo, tais como mudanças conformacionais de resíduos e, no final do refinamento, até a presença de moléculas de solvente. Naturalmente a introdução dessas alterações é seguida de alguns ciclos de refinamento por m.m.q., para melhorar a convergência entre o novo modelo e os dados observacionais.

REFINAMENTO POR "ANNEALING" SIMULADO

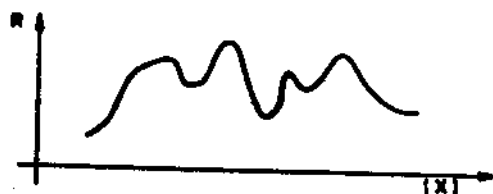
O método de refinamento por "annealing" simulado foi proposto visando essencialmente corrigir as posições atômicas por deslocamentos maiores que 1\AA (intervalo de convergência do m.m.q.) sem utilizar o método tedioso e lento de proceder ao cálculo e análise de sucessivos mapas de densidade eletrônica.

Fundamentalmente o método do "annealing" simulado consiste em

simular o sistema de muitos parâmetros com um algoritmo de Monte Carlo (Metropolis et al., 1953) manter o sistema em uma temperatura alta e a seguir reduzir lentamente a temperatura. Com o decaimento gradual da temperatura o sistema deve evoluir gradativamente para estados de energia mais baixas.

A aplicação direta do procedimento de Metropolis a uma macromolécula é altamente ineficiente se todos os graus de liberdade forem incluídos, pois a maioria dos "steps" terá que ser descartada por critérios de manutenção de soluções que respeitem valores permitidos de distâncias e ângulos intramoleculares. Entretanto, pode-se usar dinâmica molecular (Karplus e McCammon, 1983) para explorar o espaço conformacional de macromolécula levando-se em conta, entretanto, os dados cristalográficos introduzidos sob a forma de energias potenciais efetivas que incluem o resíduo cristalográfico $\Delta = \sum (|F(\text{obs})| - |F(\text{calc})|)^2$. Este procedimento é uma extensão de um método de refinamento proposto por Jack e Levitt (1978) que se baseia na minimização simultânea de uma função energia potencial e do resíduo cristalográfico. Novamente o procedimento de Jack e Levitt conduz o refinamento para convergência em um mínimo local mostrada na fig. 6, praticamente definido pelo modelo.

fig. 6



P = índice de discordância

(x) = posições atômicas

O salto de um mínimo local a outro pode ser proporcionado pelo método de "annealing" simulado usando dinâmica molecular. A simulação por dinâmica molecular exige a solução simultânea das equações clássicas de movimento de todos os átomos da macromolécula com uma energia interna E_I que descreve as interações estereoc químicas devidas aos componentes de ligação aos ângulos interatômicos aos ângulos de torção diedrônicos e aos de torção impróprios, assim como as interações não ligantes do tipo eletrostático e de van der Waals. Essa energia potencial empírica é dada por

$$E_I = \sum_{\text{distâncias}} k_b(r-r_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} k_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \sum_{\text{diedr.}} k_\phi \cos^n(\phi+d) +$$

$$\sum_{\text{torção}} k_\tau (1 - \cos^2 \tau) + \sum_{\text{cores atômicas}} (a r^{-12} + b r^{-6} + c r^{-1}) \quad (21)$$

com parâmetros ideais obtidos por investigações experimentais e teóricas (Brooks et. al., 1983). A solução das equações clássicas de movimento é obtida numericamente pelo algoritmo de Verlet (1967).

No refinamento da estrutura de macromoléculas por D.M. a energia potencial é acrescida de um termo de energia potencial efetiva $E(x)$ que

contem as informações obtidas por difração de raios-X.

$$E(\text{total}) = E(\text{c}) + E(\text{x}) \quad (22)$$

ENERGIA POTENCIAL EFETIVA:

O termo de energia potencial efetiva é obtido levando-se em conta as informações relativas às amplitudes dos fatores de estrutura obtidos no experimento de difração de raios-X e as amplitudes dos fatores de estrutura calculados a partir do modelo, das fases dos fatores de estrutura obtidos a partir do método utilizado para a resolução da estrutura e que no caso de macromoléculas é usualmente o método de substituição isomórfica (molecular isomorphous replacement (MIR) (Blundell e Johnson, 1976) e as fases calculadas a partir do modelo e as interações não ligantes devidas à simetria cristalina.

$$E(\text{x}) = E(\text{x},A) + E(\text{x},F) + E(\text{x},N) \quad (23)$$

As expressões usadas para cada termo são dadas a seguir

$$E(\text{x},A) = (W(A)/N(A)) \sum_{hkl} W(hkl) |F(hkl, \text{obs}) - kF(hkl, \text{calc})|^2 \quad (24)$$

onde

k é um fator de escala entre $|F(hkl, \text{obs})|$ e $|F(hkl, \text{calc})|$ escolhido de forma

a tornar $E(x,A)$ um mínimo, isto é, sua derivada em relação a $k = 0$

$$k = \sum W(hk) [F(hk, obs) - F(hk, calc)] / \sum W(hk) [F(hk, calc)]^2 \quad (25)$$

$W(hk)$: são pesos atribuídos às reflexões individuais geralmente associadas ao desvio padrão dos valores de $F(hk, obs)$;

$W(A)$ é um fator peso global que relaciona $E(x,A)$ com $E(i)$;

$N(A)$ é um fator de normalização dado por $\sum W(hk) [F(hk, obs)]$ e que assegura que a escolha de $N(A)$ é aproximadamente independente do intervalo de resolução dos dados experimentais;

$$E(x,P) = (W(P)/N(P)) \sum W(hk) [SQ(\phi(hk, obs)) - \phi(F(hk, calc))] \text{ arc cos}(FOM(hk)) \quad (26)$$

onde

$W(P)$ é um fator peso global que relaciona $E(x,P)$ com $E(i)$;

$N(P)$ é um fator de normalização igual ao número de fase considerada no somatório

$\phi(F(hk, obs))$ é a fase mais provável indicada pela aplicação do método escolhido para a resolução da estrutura e que é em geral o MIR.

$FOM(hk)$ é uma figura de mérito atribuída a cada fase determinada por MIR;

$SQ(x,y)$ é uma função do tipo poço quadrado com paredes harmônicas dada por:

$$SQ(x,y) = \begin{matrix} (x-y)^2 & x/y \\ 0 & -y/x \\ (x+y)^2 & -y/x \end{matrix}$$

A escolha da função SQ para este potencial efetivo assegura que as fases calculadas são restritas, na aplicação da D.M., ao intervalo das respectivas barras de erro. Ao aplicar o método da D.M. a macromoléculas no estado cristalino é importante levar em conta as restrições devidas ao empacotamento molecular no cristal decorrente da aplicação do respectivo grupo espacial a fim de evitar que, no processo de solução das equações de movimento dos átomos constituintes da mesma, essa molécula venha a interpenetrar moléculas vizinhas gerada por simetria.

$$E(x,N) = \sum_S \sum_{i,j} N E(x_{i,j,z} \min_{i,j} |r^2(i) - Sr(j) + x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}|) \quad (27)$$

onde a primeira soma se estende a todos os operadores de simetria S do grupo espacial e a segunda a todos os pares de átomos (i,j), sendo $Sr(j)$ o vetor posição do átomo j após sofrer a ação do operador de simetria S e para os quais se observe uma distância interatômica menor que uma certa distância limiar ou de "out-off" pré-estabelecida.

A forma da $E(x,N)$ a ser aplicada quando essas condições prevalecerem será a usual para os casos de interações com potencial não ligante, isto é, soma das interações eletrostáticas e de van der Waals representando, na realidade, apenas um termo adicional na eq. (21) que incorpora as interações não ligantes entre átomos pertencentes a moléculas diferentes cuja distância interatômica seja menor que a distância de "out-off" pré-estabelecida. Por essa razão não é aplicado um fator de escala ou fator de peso a esse termo.

Um protocolo para o refinamento de proteínas por D.M. é sugerido

por Brunger (1988) e o apresentamos a seguir:

1. Minimização pelo método dos gradientes conjugados utilizando a função potencial (eq. 22) em 160 passos. Durante este estágio as coordenadas posicionais dos Ca da cadeia polipeptídica são harmonicamente restritas. Isto permite que geometrias inter ou intramoleculares energeticamente inaceitáveis que surgiram nos estágios anteriores de resolução e refinamento da estrutura utilizando unicamente as informações cristalográficas possam ser corrigidas antes da aplicação de D.M. mas impede grandes modificações na estrutura ou poderiam decorrer da minimização com o mesmo fim.
2. Dinâmica molecular a 3000°K durante 0,5 p seg em passos de 0,5 f seg. Velocidades iniciais são atribuídas admitindo-se uma distribuição Maxwelliana a 3000°K. Fatores de estruturas re-calculados sempre que algum átomo tiver se movido por mais que 0,2Å de sua posição original. Velocidades re-calculadas a cada 250 passos de forma a se conformarem com a temperatura de D.M. isto é, $\sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = gNK^2$, onde N é o número total de átomos, k= constante de Boltzmann e g um número inteiro associado ao número de graus de liberdade de cada átomo.
3. Dinâmica molecular por 0,25 pseg em passos de 0,5 fseg com diminuição gradual de temperatura até 300°k, fatores de estrutura re-calculados e velocidades re-escalados: mo no (2).
4. Minimização pelo método dos gradientes conjugados como em (1).

ESCOLHA DOS PARÂMETROS ESTEREOQUÍMICOS E INTERAÇÕES NÃO-LIGANTES

Brunger et al (1987) e Brunger (1988) utilizaram para o cálculo da energia potencial empírica os mesmos parâmetros estereoquímicos e de interações não-ligantes incorporados ao programa CHARMM (Brooks et al (1983) com duas modificações:

- 1) para os ângulos di-hedricos das ligações peptídicas é estruturada uma constante de força de $100 \text{ Kcal/mol grau}^2$ de modo a permitir apenas ligações trans evitando-se, no estágio de alta temperatura a transição para conformação cis. No caso de ligações peptídicas que envolvem resíduo prolina, essa constante de força é reduzida a $5 \text{ Kcal/mol grau}^2$ de modo a permitir essa transição.
- 2) A constante de força do ângulo de torção improprio ϕ_1 que especifica a configuração Do-Ca é aumentada para $500 \text{ Kcal/mol grau}^2$ a fim de evitar transições de amonocidos L para D.

Escolha dos pesos

Adotando-se inicialmente $W(A)$ e $W(P)=0$ os mesmos deverão ser redefinidos após cerca de 0,5cseg de simulação por D.M. de forma que o gradiente de $E(x,A)$ e $E(x,P)$ sejam comparáveis, em valor absoluto, ao gradiente da energia potencial empírica.

Exemplo

Brunger (1988) fornece um exemplo de refinamento de estrutura cristalina por "annealing" simulado: a estrutura de um mutante do aspartato de aminotransferase (MAAT) (Smith et. al., 1986), resolvida por MIR. Neste caso o refinamento por D.M. gerou uma melhoria no fator R, um pequeno

decrescimo na diferenca média entre as fases MIR e as fases calculadas $\Delta\phi$ e uma estereocimica ligeiramente melhor revelada por menores desvios médios entre os valores das distancias e ângulos interatômicos médios Δ distâncias e Δ ângulos. Estes resultados são apresentados na Tabela II, assim como, o tempo de CPU gasto em cada etapa num computador CRAY-2 do refinamento por D.M. e uma simulação extra envolvendo apenas as etapas 1 e 4 para controle.

Tabela II - Etapas de refinamento da MAAT

Etapa	R	$\Delta\phi$ graus	Δ dist. \AA	Δ ang. graus	r.m.s.		CPU seg
					back bone \AA	todas \AA	
Inicial	0,42	59,3	0,037	4,8	-	-	-
1	0,35	49,3	0,033	6,1	0,36	0,55	1327
2	0,35	56,6	0,12	13,0	1,01	1,61	3704
3	0,27	50,1	0,042	6,0	1,01	1,52	1250
4	0,25	55,7	0,020	4,6	1,01	1,52	650
Controle 1 + 4	0,28	57,9	0,023	4,8	0,64	0,90	2000

para o fator Debye-Waller de todos os átomos B=12. O refinamento poderia se estender a partir desta etapa, ao refinamento dos B's individuais o que deveria permitir uma melhor convergência. O subsequente cálculo de mapas de densidade eletrônica poderia ainda revelar a presença de moléculas de água de cristalização que poderiam ser incluídas nos cálculos de fator de estrutura e de refinamento.

CONCLUSÃO:

O refinamento bem sucedido de MAAT por D.M. permite antever uma mais ampla utilização futura do método em cristalografia de proteínas possibilitando uma maior rapidez e eficiência na etapa de refinamento, reconhecidamente crucial e onerosa, pois evita a etapa de análise humana dos mapas de densidade eletrônica.

Outra característica interessante do método é a possibilidade de usar na etapa 2 de alta temperatura tempos totais diferentes. Com cada um dos resultados de D.M. obtidos nessa etapa poder-se-ia prosseguir para as etapas 3 e 4 do protocolo de "annealing", obtendo-se assim uma convergência para várias estruturas moleculares todas compatíveis com os dados cristalográficos e, eventualmente presentes no cristal. Este resultado daria uma medida da flexibilidade molecular que certamente deve acarretar um certo grau de desordem estrutural no estado cristalino.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao Prof. Milan Trsic o convite para proferir esta palestra na VI Escola Latinoamericana de Química Teórica e que me proporcionou uma oportunidade de estudar o método do refinamento de estruturas cristalinas por "annealing" simulado mais profundamente. Agradeço especialmente a J. E. M. Hornos e à minha filha Yvonne M. M. Hornos pelas úteis discussões que mantivemos acerca dos fundamentos e aplicações do método.

BIBLIOGRAFIA

Blundell, T.L. e Johnson, L. N., (1976) "Protein Crystallography", Academic Press.

Buerger, M. (1942). "X-ray Crystallography", John Wiley. N.Y.

Brooks, B.R., Brucoleri, R.E., Olafson, B.D., States, D. J., Swaminathan, S. e Karplus, M. (1983). J. Comput. Chem. 4, 187 - 217.

Brunger, A.T., Kuriyan, J. e Karplus, M. (1987). Science 236, 458 - 460.

Brunger, A.T., (1987) "Crystallographic Refinement by Simulated Annealing" em "Int. School on Crystallographic Computing - Lecture Notes".

Metropolis, N., Rosenbluth, M., Rosenbluth, A., Teller, A., Teller, E., (1953). J. Chem. Phys. 21, 1087-1092.

Jack, A. e Levitt, M. (1978) Acta Cryst. A34, 931-935

Karle, J. e Hauptman, H. (1956). Acta Cryst. 5, 635

Karplus, M. e Mc Cammon, J.A. (1983). Annu. Rev. Biochem. 52, 263-300, Metropolis.

Smith, D.L., Ringe, D., Finlayson, W.L., e Kirsch, J.F. (1986). J. Mol. Biol. 191, 301-302.

MÉTODO HARTREE-FOCK INTEGRAL

por

Milan TRSIC

VIª ESCOLA LATINO AMERICANA DE QUÍMICA TEÓRICA
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
RIO DE JANEIRO, RJ, 11 a 17 de Setembro de 1988

RESUMO DA PALESTRA: "MÉTODO HARTREE-FOCK INTEGRAL"

MILAN TRSIC. Departamento de Química e Física Molecular. Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, C.P. 369, 13.560 - São Carlos, SP.

Com a introdução das equações de Hartree-Fock (HF) em 1930 [1], nos a capacidade de cálculo de propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos dependem de forma preponderante das mesmas. Também nossos conceitos têm sido marcados por esta forma limite da aproximação à partículas independentes, como por exemplo, o teorema de Koopmans em teoria e ESCA em métodos experimentais. Ao mesmo tempo, as funções de onda HF são o ponto de partida para correções a esta aproximação: teoria de perturbação, interação de configurações e algumas formulações de matriz densidade.

Nos 60 anos seguintes, os processos de mais impacto prático (isto necessariamente incompleta e subjetiva) em teoria HF não relativista e spin restrita foram: a proposta de utilização de funções gaussianas [2], a expansão em funções de base [3] e os resultados HF numéricos [4]. Não podemos deixar de mencionar os vários programas de computador disponíveis à comunidade científica pelo esforço de muitos autores.

Em 1986 apresentamos uma versão integral das equações HF [5] que na época denominamos de equações Griffin-Hill-Wheeler-HF (GHW-HF) pelo fato de serem inspiradas no Método da Coordenada Geradora (GCM) [6]. As equações GHW-HF são o resultado do emprego da transformada integral do GCM como proposta para as funções mono-eletrônicas, isto é,

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, \dots, n \quad (1)$$

Em (1) as ϕ_i são as funções geradoras, gaussianas ou de Slater (GTO's, STO's), as f_i as funções peso e α a coordenada geradora.

A seguir, com as ψ_i construiu-se o determinante de Slater (a versão para orbitais mono-ocupados foi também implementada):

$$\Psi = |\psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \dots \bar{\psi}_n(2n)| \quad (2)$$

A minimização da funcional da energia

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3)$$

em relação as funções peso desconhecidas f_i leva às equações HF integrais

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (4)$$

Em (4) os ϵ_i são os autovalores HF; as expressões explícitas para os núcleos de Fock e recobrimento, $F(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ encontram-se nas referências 5 e 7.

Rapidamente percebe-se que não parece possível obter uma solução analítica da equação (4). Inclusive para casos bem mais simples de equações de GHW, são muito escassos os exemplos de solução analítica [8]. Na história do GCM é habitual recorrer à duas alternativas para a solução da equação de GHW: aproximação de recobrimento gaussiano [9] ou técnicas de discretização [10]. Mas estas aproximações mascaram o potencial do GCM. Com efeito, soluções aproximadas não são necessariamente limites inferiores de Rayleigh-Ritz.

Foi Mohallem quem em 1986 [11] rediscutiu a discretização da equação GHW e mostrou que a alternativa eficaz era a integração numérica cuidadosa da equação GHW, preservando seu caráter integral. Costumamos nos referir ao método de Mohallem de discretização integral (ID). A técnica ID complementa-se ainda com uma troca de rótulo para o espaço \mathcal{R} da coordenada geradora α da forma

$$\mathcal{R} = \frac{\log \alpha}{A} ; \quad A > 1 \quad (5)$$

As funções peso f_i no espaço \mathcal{R} tornam-se estreitas, tornando eficaz a aplicação da simples regra de integração de Simpson.

A discretização da equação (4) gera um conjunto $\{\mathcal{R}_i\}$ e simultaneamente um conjunto de expoentes para as funções de base. É importante destacar este caráter simultâneo de solução da equação (4) e geração de um conjunto de expoentes, o que diferencia este procedimento das técnicas comuns: escolha de um conjunto de base para posteriormente diagonalizar a matriz de Fock.

A discretização é caracterizada por \mathcal{R}_{\min} (valor menor), $\Delta \mathcal{R}$ (incremento) e N (número de pontos de discretização). Estes parâmetros são escolhidos de modo a obter a melhor integração numérica dentro da precisão desejada [7, 12].

Como uma primeira aplicação prática do método HF integral, geramos bases atômicas universais. Após um cálculo de teste [13], obtivemos bases STO e GTO universais para H até Ar [14] e, mais recentemente, até Xe [15].

Presentemente concluímos uma formulação HF integral para moléculas e estamos iniciando as primeiras aplicações.

COLABORADORES

- Dr. José Rachid Mohallem, Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Belo Horizonte, Belo Horizonte, MG.
- Albérico Borges Ferreira da Silva e Herbert Florey Martins da Costa, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP.

AGRADECIMENTOS

- Auxílios financeiros de: CNPq, CAPES, FAPESP.
- Datilografia e bom humor de Angela Márcia Derigi.
- Facilidades computacionais do Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] (a) D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phyl. Soc. 24, 89 (1928);
 (b) V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930);
 (c) J.C. Slater, Phys. Rev. 35, 210 (1930).
- [2] S.F. Boys, Proc. Royal Soc. A 200, 542 (1950).
- [3] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [4] (a) C. Froese Fisher, At. Data Tables 14, 301 (1972);
 (b) C. Froese Fisher, "The Hartree-Fock Method for Atoms", Wiley, N.Y. (1977).
- [5] J.R. Mohallem, R.M. Dreizler & M. Trsic, Int. J. Quantum Chem. Symp. 20, 45 (1986).
- [6] (a) D.L. Hill & J.A. Wheeler, Phys. Rev. 89, 1102 (1953);
 (b) J.J. Griffin & J.A. Wheeler, Phys. Rev. 108, 311 (1957).
- [7] H.F.M. da Costa, J.R. Mohallem & M. Trsic, Química Nova 11, 41 (1988).
- [8] Ver, por exemplo: J.R. Mohallem & M. Trsic, Z. Physik A 322, 535 (1985).
- [9] J.J. Griffin, Phys. Rev. 108, 328 (1975).
- [10] (a) P. Chattopadhyay, R.M. Dreizler, M. Trsic & M. Fink, Z. Physik A 285, 7 (1978);
 (b) D. Galetti & A.F.R. de Toledo Piza, Phys. Rev. C 17, 774 (1978).
- [11] J.R. Mohallem, Z. Physik D 3, 339 (1986).
- [12] J.R. Mohallem & M. Trsic, Int. J. Quantum Chem. 33, 555 (1988).
- [13] J.R. Mohallem & M. Trsic, J. Chem. Phys. 86, 5043 (1987).
- [14] H.F.M. da Costa, M. Trsic & J.R. Mohallem, Mol. Phys. 62, 91 (1987).
- [15] A.B.F. da Silva, H.F.M. da Costa & M. Trsic, a ser publicado.

GEOQUÍMICA ORGÂNICA TEÓRICA

por

Claudio Costa Neto

GEOQUÍMICA ORGÂNICA TEÓRICA

Claudio Costa Neto

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

A Geoquímica Orgânica Teórica nasceu como uma necessidade da geoquímica orgânica de descrever as reações que ocorrem na maturação de organitas (= processo natural de transformação - "amadurecimento" - da matéria orgânica presente em rochas sedimentares).

As reações da geoquímica orgânica na chamada fase diagenética (reações químicas e não-bioquímicas que ocorrem no sedimento sólido) são caracterizadas pelas seguintes condições:

1. Temperatura relativamente baixa ($> = 150-200^{\circ}\text{C}$)
2. A pressão pode ser alta ($< = 2$ kbar)
3. A matéria orgânica está, na maioria dos casos, intimamente dispersa em uma matriz inorgânica (geralmente um silicato) formando uma rede tridimensional complexa que pode ser caracterizada como uma fase sólida.
4. O tempo permitido para que estas transformações se passem é geralmente muito longo (milhões de anos).

Estas características combinadas conferem aos sistemas georgânicos condições de transformação bem particulares.

O estudo das reações geoquímicas em laboratório depara-se com a impossibilidade de se reproduzirem as condições naturais de maturação. Simulações têm sido feitas onde se tem procurado reduzir o tempo de reação, pelo uso de temperatura mais elevada. Este procedimento, conquanto largamente utilizado, é de validade discutível.

A simulação teórica surgiu como uma opção para o estudo das reações geoquímicas, pela possibilidade que oferece de simular as variáveis nos seus valores reais. O grande problema que se coloca a este tipo de tratamento é o de definir um modelo e o método teórico de simulação. Os métodos usados, hoje em dia, para tratar de átomos e moléculas, tem base na mecânica quântica. Desta forma, será através da Geoquímica Orgânica Quântica que se estabelecerá o corpo da Geoquímica Orgânica Teórica.

O primeiro sistema escolhido para estudo foi o da transformação de centros óticamente ativos, encontrados em hidrocarbonetos. Esta escolha foi baseada no fato de que esta é uma reação simples na qual se conhecem, com certeza, o precursor e o produto da reação (a maioria das propostas dos precursores de reações geoquímicas é de caráter especulativo). O modelo escolhido envolve a cooperação do centro quirálico com um proton (Fig. 1). Aos sítios no interior da fase sólida nos quais átomos (ou grupo de átomos) pertencentes a moléculas diferentes e arranjados em uma estrutura tridimensional definida de modo a conduzir sempre a uma mesma transformação foram denominados SITONS (a Fig. 1 mostra, p.ex. uma representação simplificada de um siton de epimerização).

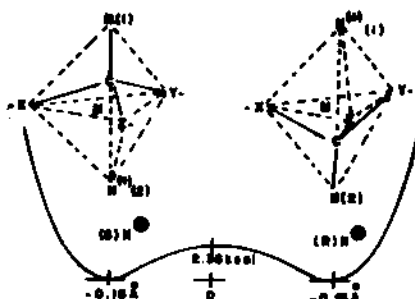


Fig. 1 - Representação esquemática do siton de epimerização e da correspondente função de energia potencial.

Os sitons são caracterizados por criarem, pelo arranjo geométrico (variável entre limites estreitos) dos grupos reativos das moléculas que o formam (os sitômeros) uma situação de "poço-duplo" na função de energia potencial (total) que o descreve (Fig. 1).

Como se dá a epimerização no siton correspondente? O mecanismo da inversão do sinal ótico visto sob a Teoria dos Sitons estabelece que a passagem de um enantiômero para o outro se dê através do deslocamento de um dado átomo (no caso da Fig. 1 é o átomo de carbono), de um dos poços para o outro, concorrendo para isto o movimento vibracional do átomo considerado que, por sua vez, é assistido pelo grupo conjugado

(o próton agregado); esta condição é o que estabelece o chamado mecanismo de Deslocamento Vibracional Assistido.

A teoria dos sitons (que inclui os conceitos de sítion e o correspondente mecanismo vibracional assistido de transformação) proporciona assim uma ótica nova para o estudo de reações geoquímicas, pois, ela define um mecanismo geral-fundamental que descreve reações que se passam a longo prazo, baixas temperaturas e pressões altas, em fase sólida.

A descrição pormenorizada desta teoria bem como uma discussão dos métodos de cálculo e resultados pode ser encontrado nas referências que se seguem:

COSTA NETO, C. Geoquímica orgânica teórica; um modelo alternativo para racemização de centros óticamente ativos. Simpósio de Química Teórica, Rio de Janeiro, 10 dezembro 1980.

_____. Theoretical organic geochemistry; an alternative model for the epimerization of chiral centers of hydrocarbons. Int. Meet. Org. Geochem., 10th, Programme Abstr. p.125, 1981.

_____. Theoretical organic geochemistry; I. An alternative model for the epimerization of hydrocarbon chiral centers in sediments. Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet., 10th, 1981. p.834-8, 1983.

_____. The assisted vibrational displacement mechanism of geochemical reactions in oil shales. Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr. 32(1):12, 1987. (Symposium on Advances in Oil Shale Technology).

_____ & NAKAYAMA, H.T. The stratigraphic function for phenol content in the CERI-1 column of the Irati Formation. An. Acad. Brasil. Cienc. 59(4):319-28, 1987.

_____. O conceito de sítion e do mecanismo de deslocamento vibracional assistido em geoquímica orgânica. An. Acad. Brasil. Cienc. 59(4):442, 1987.

_____. O conceito de sítion e do mecanismo de deslocamento vibracional assistido em geoquímica orgânica. Palestra proferida no Cenpes/Petrobrás, Rio de Janeiro, 10 novembro 1987.

_____. Theoretical organic geochemistry; III. The sítion concept and the assisted vibrational displacement mechanism of geochemical reactions in oil shales. An. Acad. Brasil. Cienc. 60(2) 1988.

_____. Theoretical organic geochemistry - Part III. The effect of pressure on geochemical maturation as viewed by the sítion-assisted vibrational displacement hypothesis. 1st Latin American Congress on Organic Geochemistry, Rio de Janeiro, 1988.

CORRIMIENTO RELATIVISTA DE LOS NIVELES ATOMICOS DE ENERGIA

por

Juan Jorge PARERA LÓPEZ

CORRIMIENTO RELATIVISTA DE LOS NIVELES ATOMICOS DE ENERGIA

Juan Jorge Parera López

Departamento Física General y Teórica
Fac. Físico-Matemática
Universidad de Oriente
Av. Patricio Lumumba s/n
Santiago de Cuba, Cuba

Contenido:

1. Introducción
2. Ecuación de Dirac
3. Ecuación de Breit
4. Ordenes de las principales interacciones atómicas
5. Esquemas de cálculo de la estructura atómica
6. Aproximación Hartree-Fock-Dirac
7. Efectos cuantoelectrodinámicos unieletrónicos
8. Ecuación Bethe-Salpeter bielectrónica
9. Ecuación secular para el corrimiento de los niveles
10. Corrimiento del nivel en primer orden perturbativo
11. Corrimiento del nivel por intercambio de dos fotones Coulomb
12. Corrimiento del nivel por intercambio de fotones Coulomb y transversal
13. Otros aportes al corrimiento de segundo orden del nivel
14. Conclusiones
15. Bibliografía

1. Introducción. En las últimas décadas se ha producido un crecimiento del interés hacia el estudio de los efectos relativistas en los sistemas atómicos. Esto está condicionado por la necesidad práctica de explicación de las regularidades en los espectros de sistemas atómicos fuertemente relativistas, como lo son: los iones multicargados (en el diagnóstico del plasma, en la investigación de los espectros estelares) y los electrones profundos de átomos pesados.

La ecuación tradicional de la Mecánica Cuántica, la de Schrödinger, y su generalización que incluye el spin, ecuación de

Pauli, no son apropiadas para efectuar el estudio relativista de un sistema pues son no covariantes, i.e. no preservan su forma bajo transformaciones de Lorentz, no obstante proporcionan una vía para la inclusión de efectos relativistas cuando estos son muy débiles y pueden considerarse correcciones pequeñas. Es el caso de electrones de átomos ligeros y externos de átomos pesados. Téngase presente que la velocidad del electrón atómico es de orden $(\alpha Z) \frac{c}{n}$, donde Z' -carga nuclear efectiva que "ve" el electrón, $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ -constante de estructura fina, c -velocidad de la luz, n -número cuántico principal.

En la exposición siguiente haremos un recorrido sobre diferentes modelos utilizados en la descripción relativista del átomo(ión), haciendo énfasis en los niveles de energía. A grandes rasgos dividimos el material en dos partes:

-la primera, parte de la ecuación relativista de un electrón, ec. de Dirac, y su extensión al caso multipartícula: ec. de Breit, fundamento usual de la aproximación Hartree-Fock relativista o Hartree-Fock-Dirac (HFD)

-la segunda considera la formulación cuantoelectrodinámica del problema. Se discuten los efectos radiativos para el electrón Coulomb y la ecuación exacta del sistema multielectrónico relativista, ec. de Bethe-Salpeter, ejemplificada en el caso más simple de ión multicargado con dos electrones.

En toda la exposición nos restringimos al modelo atómico consistente de un sistema de electrones moviéndose en un campo de Coulomb externo e interactuando entre sí por interacciones electromagnéticas. Los efectos de movimiento y estructura nuclear, que aquí no trataremos, y que son correcciones pequeñas dada la pequeñez de la masa electrónica relativa a la nuclear y el pequeño volumen nuclear relativo a la primera órbita de Bohr, pueden incluirse a posteriori perturbativamente.

2. Ecuación de Dirac. La ecuación cuántica relativista de un electrón fue introducida tempranamente por Dirac [1] considerando las exigencias de la relatividad especial y el aparato formal e interpretativo de la Mecánica Cuántica no relativista. Los resultados fundamentales relacionados con dicha ecuación

ción se discuten en detalle en textos de Mecánica Cuántica, vb./2,3/.

La forma de la ec. de Dirac es

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{h} \psi(\vec{r}, t) ; \quad \hat{h} = c \vec{\alpha} \cdot (\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}) + mc^2 \beta + V(\vec{r}) \quad (1)$$

donde \hat{h} es el hamiltoniano Dirac, en él aparecen dos nuevos parámetros matriciales: la matriz vectorial $\vec{\alpha}$ y la escalar β , el único requerimiento sobre los mismos es satisfacer determinadas relaciones de anticonmutación. En una representación concreta, la standard, tienen expresión

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} ; \quad \beta = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix}$$

donde $\hat{1}$ -matriz unidad 2×2 , $\vec{\sigma}$ -matriz de Pauli. En notación tensorial (1) se escribe/3/

$$(\vec{\sigma} \cdot (\vec{p}_\mu - \frac{e}{c} \vec{A}_\mu) - mc) \psi(x) = 0 \quad (1a)$$

las matrices Dirac $\vec{\sigma}^\mu$ se definen: $\vec{\sigma}^0 = \beta$, $\vec{\sigma} = \beta \vec{\alpha}$; p_μ es el operador de impulso y A_μ el cuatripotencial electromagnético. La ec. Dirac considera implícito el spin del electrón y en el límite de pequeñas velocidades (respecto a c) conduce a la ecuación de Pauli con correcciones relativistas.

En el caso de electrón en campo coulombiano la ecuación Dirac posee soluciones estacionarias de forma analítica cerrada [3], vb. la energía de los estados ligados se expresa por la fórmula de Sommerfeld

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{Z\alpha}{\gamma + n_r} \right)^2}} \quad (2)$$

donde $\gamma = \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - (\alpha Z)^2}$, j -momentum angular total del electrón. En caso de campo débil, $\alpha Z \ll 1$, (2) puede desarrollarse en potencias $(\alpha Z)^2$, se obtiene

$$\varepsilon_{nj} = mc^2 - \frac{(\alpha Z)^2}{2n^2} mc^2 - \frac{(\alpha Z)^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) mc^2 + \dots \quad (2a)$$

los términos sucesivos son: energía en reposo del electrón, energía no relativista, primera corrección relativista que depende del número cuántico j , dicha dependencia explica el desdoblamiento parcial de la degeneración no relativista de los niveles, vb. el nivel no relativista degenerado $2s-2p$ se separa en el $2p_{3/2}$ y el aún degenerado $2s_{1/2}-2p_{1/2}$. En el límite

no relativista la ecuación de Dirac con campo Coulomb conduce a la ecuación de Schroedinger con tres correcciones relativistas de primer orden: el operador de interacción spin-órbita: V_{SO} la primera corrección de variación relativista de la masa con la velocidad: V_m y el término de Darwin: V_D . El tercer término de (2a) es la corrección perturbativa resultante de los tres operadores anteriores.

La característica más novedosa de la ec. Dirac es que la misma posee soluciones estacionarias de energías negativas no acotadas por debajo, lo que introduce dificultades interpretativas en la teoría. Este problema fue resuelto por Dirac suponiendo que el estado "vacío" corresponde a la situación en que todos los niveles de energías negativas se encuentran llenos de electrones satisfaciendo el Principio de Exclusión. Huecos en estos niveles explican la existencia del electrón de carga positiva: positrón.

3. Ecuación de Breit. La generalización de la ec. de Dirac al caso de dos electrones fue realizada por Breit/4/ siguiendo el procedimiento no relativista de construir el hamiltoniano multipartícula como suma de los unipartículas y los operadores de energías potenciales de interacción. La forma estacionaria de la ecuación de Breit es

$$(h_1 + h_2 + v(1,2)) \Psi(1,2) = E \Psi(1,2) \quad (3)$$

donde $h_i, i=1,2$, son los hamiltonianos Dirac unieletrónicos y $v(1,2)$ el operador energía potencial de interacción, tomado por Breit como suma de la repulsión coulombiana $v_C = \frac{e^2}{r_{12}}$ y el de interacción magnética (con efectos de retardo) v_B , cuya expresión en el caso de electrones débilmente relativistas es [5]

$$v_B(1,2) = -\frac{e^2}{2r_{12}} (\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \frac{\alpha_1 \cdot \vec{r}_{12} \alpha_2 \cdot \vec{r}_{12}}{r_{12}^2}) \quad (4)$$

aquí los $\alpha_i, i=1,2$, son las matrices α de Dirac de cada electrón.

La ecuación de Breit con campo externo coulombiano en el límite no relativista conduce a la de Pauli con correcciones relativistas, ahora de dos tipos: unieletrónicas, las discutidas con relación a la ec. de Dirac, $V_{SO}(i), V_m(i), V_D(i)$, con $i=1,$

2 numerando los electrones; y bielectrónicas, originadas desde v_C y v_B de (3). v_C conduce a la misma v_C , ahora actuando sobre funciones no relativistas, y a los análogos de v_{SO} y v_D debidos ahora al movimiento de cada electrón en el potencial Coulomb del otro, los notamos con minúsculas: v_{so}, v_d . El operador v_B conduce a los operadores de interacción: v_{OO} (órbita-órbita), v_{SOO} (spin-otra órbita) y v_{SS} (spin-spin). Expresiones de estos operadores y detalles de su obtención pueden verse, vb. en /3,5/.

La ecuación de Breit posee varias dificultades, la esencial es no ser covariante, por ello es más apropiado referirse a la misma en términos de ecuación cuasirelativista. Otra se conoce por "enfermedad de Brown" /6,7/, consiste en que su espectro discreto se encuentra diluido en el continuo, es consecuencia del continuo de energías negativas unieletrónicas.

Una característica de la ec. de Breit que ha conducido a confusiones en el modelo HFD es la receta que la acompaña referida a que el potencial v_B sólo puede utilizarse en primer orden perturbativo; esta restricción ha seguido de la obtención de la expresión de v_B , efectuada aplicando teoría de perturbaciones al proceso de intercambio de un fotón transversal entre electrones /5/.

La ecuación relativista del sistema de dos electrones: ecuación de Bethe-Salpeter /8,9/, sólo puede obtenerse desde la formulación cuantoelectrodinámica del problema. La misma será discutida por nosotros en el punto 8. en términos del propagador bielectrónico. Desde la ecuación Bethe-Salpeter en cierta aproximación puede obtenerse una ecuación del tipo Breit, pero caracterizada por la presencia de proyectores /9,10/, en particular si nos restringimos a la ecuación con proyectores sobre el subespacio de estados de energía positiva

$$(h_1 + h_2 + P^+ v(1,2) P^+) \Psi^+ = P \Psi^+ \quad (5)$$

donde $P^+ = p_1^+ p_2^+$, siendo los p^+ proyectores sobre estados unieletrónicos de energía positiva, Ψ^+ - proyección de la función de onda sobre el subespacio de energías positivas. La ecuación (5) no padece de la "enfermedad de Brown".

4. Ordenes de las principales interacciones atómicas. Es imposible la resolución cerrada de la ecuación multipartícula relativista, ya lo es en el caso no relativista y el relativista incorpora nuevas complejidades. Es necesario emplear métodos aproximados para su resolución. En la aplicación de un método aproximado subyace una valoración perturbativa de la importancia de las distintas interacciones atómicas, lo que reclama conocer el orden relativo de las mismas. Precisemos dichos ordenes en el caso de las interacciones atómicas fundamentales.

A. Interacción con el campo Coulomb externo. Esta es la interacción fundamental responsable de las características esenciales de los espectros atómicos. Su orden, ver (2a), es $(\alpha Z)^2 mc^2$, i.e. Z^2 u.a.. Utilizaremos este orden como unidad de referencia de los ordenes de las restantes interacciones.

B. Repulsión coulombiana. La repulsión coulombiana entre electrones en el primer orden perturbativo es de orden $\alpha(\alpha Z)mc^2$ así es de orden relativo $\frac{1}{2}$, por lo que es muy importante en el caso de $Z \sim 1$ (cuando es comparable a A), decrece con el aumento de Z y tiende al orden relativo α con $Z \rightarrow \infty$. En el orden perturbativo n-ésimo esta interacción aporta en orden relativo $\frac{1}{2} \alpha^n$. Es claro que en sistemas atómicos con $Z \sim 1$ es necesario la consideración de esta interacción de forma exacta.

C. Efectos relativistas unielectrónicos. En el primer orden perturbativo son de orden relativo $(\alpha Z)^2$, ver (2a), en orden perturbativo n-ésimo son de orden relativo $(\alpha Z)^{2n}$. Así son despreciables en sistemas con $Z \sim 1$, pero en sistemas de Z muy elevada son comparables a A y es necesario incluirlos de inicio.

D. Efectos relativista en B e interacción magnética. La primera corrección relativista a B es de orden relativo $\alpha(\alpha Z)$. Este es también el orden relativo de la interacción magnética entre electrones.

E. Efectos radiativos unielectrónicos. Estos efectos son de origen típico cuantoelectrodinámico. En el menor orden tienen orden relativo $\alpha(\alpha Z)^2$.

5. Esquemas de cálculo de la estructura atómica. Del análisis anterior se deduce que el esquema perturbativo elegido para la resolución de un sistema atómico depende de su carga Z . Discutamos los casos límites.

Caso de átomos ligeros: En caso de un sistema atómico con $Z \sim 1$ se tiene que el mismo es esencialmente no relativista y el esquema parte en aproximación inicial de la resolución de la ecuación de Schroedinger incluyendo exactamente a v_c . Este problema no tiene solución cerrada y es necesaria también su resolución aproximada, un método muy extendido es la resolución HF del sistema y luego la inclusión de la correlación por interacción de configuraciones /1/. A posteriori se incluyen efectos relativista uni- y bi-electrónicos por teoría de perturbaciones /2/.

Caso de iones multicargados de Z elevada: Como hemos precisado en el epígrafe anterior en estos sistemas los efectos relativista unieletrónicos son muy intensos mientras que la interacción Coulomb interelectrónica es relativamente débil comparada con la interacción de cada electrón con el campo coulombiano externo y con los mencionados efectos relativistas unieletrónicos. En estos sistemas el esquema de resolución consiste en realizar el cálculo Dirac de cada electrón en el campo Coulomb externo, y luego incluir perturbativamente los efectos de interacción entre electrones y radiativos. Aquí se presenta el problema de la necesidad de una ecuación relativista que sirva de fundamento a la incorporación perturbativa de los efectos de interacción. Dicha ecuación es la denominada ecuación de Bethe-Salpeter que discutiremos posteriormente.

6. Aproximación Hartree-Fock relativista (HFR). En el caso de átomos pesados el esquema de resolución que parte de la aproximación HF-NR pierde validez debido al carácter fuertemente relativista del movimiento de gran parte de sus electrones. Se ha hecho la generalización relativista del método HF /13/, en su formulación tradicional parte de la ecuación Breit multieletrónica, y se obtiene, como en el caso NR, de la minimización de la funcional energía con función de onda del sis-

tema propuesta como producto de funciones unieletrónicas; resulta que cada orbital relativista unieletrónico satisface una ecuación tipo Dirac con potencial, además del coulombiano nuclear, el de HF análogo al NR, ahora definido con los restantes orbitales HFD.


A pesar de que mediante el método HFD se han realizado numerosos cálculos atómicos con buena concordancia con el experimento, la formulación habitual presenta dificultades. La primera es que al fundamentarse en ecuación de tipo Breit arrastra las dificultades de ésta. En particular aparece con singular relieve el que dicha ecuación posee hamiltoniano que conduce a funcional energía no acotada por debajo, este hecho pone en crisis el procedimiento de obtención de la aproximación HFD que se basa en minimización de dicha funcional. La resolución de esta dificultad es un problema muy actual/14/. En general la validación de la aproximación HFD se ha efectuado fundamentándola en una ecuación tipo Breit proyectada al subespacio de estados de energía positiva/15,16,17/. La obtención de una ecuación relativista proyectada sobre el subespacio de energías positivas conduce a que en el hamiltoniano correspondiente aparezcan términos de interacciones adicionales considerando la influencia de los estados de energía negativa sobre los estados multipartícula de energías positivas/18/. En la presente exposición presentamos expresiones concretas de tales potenciales efectivos obtenidos en base a una formulación cuantoelectrodinámica del problema. En la discusión de la ecuación de Breit nos referimos a la receta que acompaña a la misma sobre el uso del potencial de Breit en primer orden perturbativo. Tal restricción implica que en la formulación de la aproximación HFD obtenida de dicha ecuación se mantenga dicha receta, y que en el campo autoconsistente sólo pueda incluirse la interacción Coulomb entre electrones. Sobre la necesidad de tal forma de proceder algunos trabajos han hecho gran énfasis/19/, aún cuando en otros se ha incluido en el campo autoconsistente alguna forma de la interacción de Breit/20,21/. Discusión al respecto ha merecido interés y en particular se ha argumentado la posibilidad de incluir en el campo autoconsistente la interacción de Breit

en la formulación en el subespacio de estados de energías positivas /15,22/; este es un problema actual /23/. En nuestra opinión la dilucidación del asunto debe partir de la investigación del uso del potencial de Breit (su expresión más general) en el segundo orden perturbativo, específicamente de la contribución que omite tal proceder respecto al cálculo exacto (cuantoelectrodinámico) del proceso.

Un efecto de gran interés en el estudio relativista del átomo lo es las modificaciones en los orbitales que introducen los efectos relativistas, respecto a los orbitales no relativistas. Las densidades angulares hidrogenoides-Dirac aunque semejantes a las de Schroedinger, en algunos casos tienen lóbulos distintos, lo que podría tener influencia en el enlace químico de átomos pesados. Los efectos relativistas provocan la contracción de los orbitales hidrogenoides /24/, efecto que también se manifiesta en los orbitales interiores de átomos multielectrónicos pesados /17/. Los orbitales exteriores de átomos multielectrónicos, junto a los efectos relativistas directos, manifiestan efectos indirectos debidos a la modificación relativista de los orbitales interiores, por lo que el efecto resultante sobre los mismos necesita una investigación más sutil /25,26/. Como resultado general para los orbitales exteriores se tiene: los efectos relativistas directos son muy importantes en orbitales s y $p_{1/2}$, mientras que los efectos indirectos dominan en electrones con mayores momentos angulares y actúan opuestos a los efectos directos /26/. Un análisis más detallado sobre estos aspectos en /27/.

7. Efectos cuantoelectrodinámicos unielectrónicos. Quizás en el desconocedor surja la interrogante de si existen efectos relativistas unielectrónicos no descritos por la ecuación de Dirac. En 1947 se publicaron los resultados de un famoso experimento que dió respuesta afirmativa a la pregunta precedente /28/: se encontró que los niveles hidrogenoides $2s_{1/2}$ - $2p_{1/2}$, degenerados según la teoría de Dirac, en realidad estaban ligeramente separados un intervalo energético: $\Delta E_{\text{Lamb}} \approx 1058 \text{ Mhz}$. El mismo año apareció un trabajo de Bethe /29/ en el cual se

explicó esencialmente el efecto. El que se consideró producido por el proceso de emisión y recaptura de un fotón por el electrón coulombiano, que ilustramos en el gráfico de la fig. 1. Bethe hizo un cálculo no relativista en base a la corrección

fig. 1  perturbativa de segundo orden, con perturbación el operador de interacción del electrón con un fotón dipolar eléctrico. La dificultad del cálculo es que dicha expresión conduce a un resultado divergente. Bethe resolvió el problema restando el aporte análogo de electrón libre, suponiendo que dicho aporte se incluye al utilizar los valores experimentales de la masa y la carga del electrón; obtuvo el valor $\Delta E_{\text{Lamb}}^{\text{Bethe}} \approx 1000 \text{ Mhz}$. Los intentos de explicación exacta del corrimiento Lamb dieron un poderoso impulso al desarrollo de la Electrodinámica Cuántica (QED). Ya a principios de la década del cincuenta se encontraba esencialmente elaborada dicha teoría.

El comportamiento de un electrón en QED se describe mediante el denominado propagador unieletrónico cuantoelectrodinámico, definido/3/

$$g(x, x') = -i \langle 0 | T \psi(x) \bar{\psi}(x') | 0 \rangle \quad (6)$$

aquí $\psi, \bar{\psi}$ son los operadores aniquilación y creación del campo Dirac, los mismos satisfacen una ecuación análoga a la de Dirac, con campo Coulomb si el electrón es coulombiano (pintura de Furry). T es el operador de ordenamiento cronológico. El elemento matriz se toma respecto al estado vacío (sin partículas). Los operadores campo se dan en representación de Heisenberg para la evolución temporal.

El propagador electrónico posee dos propiedades de especial interés para nosotros. Una de ellas es que en el caso de campo externo estacionario su transformada de Fourier respecto a la dependencia temporal, $\int dt (t-t') \exp(-i\omega(t-t')) \dots$, posee polos en las energías exactas del sistema/3/

$$g(r, r'; \omega) = \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}) \bar{\psi}_n(\vec{r}')}{\omega - \epsilon_n + i0sg \epsilon_n} \quad (7)$$

donde el término imaginario (pequeño) del denominador explicita la regla de Feynman de rodeo de los polos. Aquí ψ_n es la función de onda cuantoelectrodinámica del sistema con energía ϵ_n .

La otra propiedad se refiere a la posibilidad de efectuar el desarrollo perturbativo covariante de g (pasando a representación de interacción) en términos del propagador Dirac-Coulomb g^0 ; dicho desarrollo es compactable en la ecuación de Dyson/3/

$$g = g^0 + g^0 \Sigma g \quad (8)$$

donde Σ es el denominado operador de autoenergía irreducible, en el menor orden representado por los gráficos de Feynman de la fig.1 (sin líneas externas) y fig.2. El segmento doble

representa el propagador Dirac-Coulomb.

El segmento ondulado representa el propagador fotónico. A cada vértice se asocia una matriz Dirac γ^μ multiplicada por la carga electrónica.

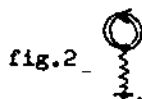


fig.2

Un aspecto crucial de la QED es la posibilidad de eliminación de las divergencias ultravioletas mediante la renormalización de la masa

y la carga de las partículas/30,31/.

La obtención de una expresión perturbativa para el cálculo de la energía del sistema puede hacerse utilizando (7) y (8), proceso que describiremos en el caso bielectrónico. Otra vía es en base a la fórmula de Gell-Mann y Low/33,32/. Puede también hacerse en base a la ecuación equivalente a (8) con función de onda cuantoelectrodinámica/3/

$$\left[\not{D} \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu^{ef} \right) - mc \right] \psi(\vec{r}) - \int \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon) \psi(\vec{r}') d\vec{r}' = 0 \quad (9)$$

donde A_μ^{ef} considera además del campo externo las modificaciones del mismo por procesos del tipo de la fig.2, i.e. por polarización del vacío. La ecuación (9) constituye una generalización de la ecuación de Dirac que considera efectos cuantoelectrodinámicos. En particular el último término considera procesos de autointeracción del electrón, el mismo introduce dificultades por su carácter no local y dependencia de la energía.

La QED conduce a que el corrimiento Lamb de menor orden se compone de dos aportes

$$\Delta E_{Lamb}^{(1)} = \Delta E_{SE}^{(1)} + \Delta E_U^{(1)} \quad (10)$$

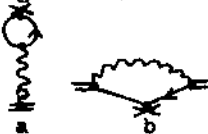
siendo $\Delta\mathcal{E}_{SE}$ el aporte debido al proceso representado por la fig.1. Explícitamente e incorporando el contratérmino de renormalización [33]

$$\Delta\mathcal{E}_{SE} = \frac{\alpha}{2M} \int d\omega \int d\vec{r} d\vec{r}' \bar{\psi}(\vec{r}) \gamma^0 \psi(\vec{r}') S_0(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \gamma^0 \psi(\vec{r}') D_{\mu\nu}(\vec{r} - \vec{r}'; \epsilon - \omega) - \bar{\mathcal{M}} \int d\vec{r} \bar{\psi}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (11)$$

donde ψ^0 es la función de onda Dirac-Coulomb del estado, ϵ su energía, S_0 el propagador Dirac-Coulomb, $\bar{\mathcal{M}}$ considera la diferencia entre la masa experimental y la del electrón Dirac. $\Delta\mathcal{E}_U$ es el aporte ilustrado por la fig.2.

El cálculo de las expresiones (11) y la que corresponde a $\Delta\mathcal{E}_U$ es una labor complicada. Una gran simplificación se obtiene en el caso de campo externo débil ($\alpha Z \ll 1$), pues entonces es posible desarrollar el propagador Dirac-Coulomb mediante el libre en potencias del campo externo, y pasar a componentes grandes. La contribución fundamental de $\Delta\mathcal{E}_U$ corresponde al diagrama de la fig.3a, en el cual la cruz simboliza el potencial Coulomb y el segmento continuo simple el propagador electrónico libre. Esta es una corrección a

fig.3



la energía potencial de interacción del electrón con el campo Coulomb, debido al apantallamiento del último por pares virtuales electrón-positrón excitados del vacío. Este efecto es significativo a distancias del orden 10^{-11} cm, por lo que sólo da contribución en el caso de estados s. El corrimiento correspondiente fue calculado tempranamente por Serber y Uehling [34, 35], su expresión en el menor orden en αZ es

$$\Delta\mathcal{E}_U^{(1)} = -\frac{Z\alpha^2}{m^2} \left(\frac{4}{15}\right) |\psi_0^s(r=0)|^2 \quad (12)$$

En (12) y en lo sucesivo empleamos unidades relativistas: $\hbar = c = 1$.

El cálculo del aporte $\Delta\epsilon_{SE}$ es más sutil [3,30]. Es necesario separar la integración en las energías del fotón en una contribución de energías elevadas (HE) y otra de bajas energías. En la contribución HE, luego de restar el aporte correspondiente de electrón libre, en el menor orden se tiene el proceso ilustrado por el diagrama de la fig.3b, que luego de re-normalizar conduce al corrimiento expresado mediante funciones de onda no relativistas

$$\Delta\epsilon_{SE}^{HE} = \frac{Z\alpha^2}{m^2} \left(\frac{1}{18} \right) |\psi_n^0(r=0)|^2 + \frac{Z\alpha^2}{4\pi m^2} \langle \psi_n^0 | \frac{1}{r} | \psi_n^0 \rangle \quad (13)$$

Para el cálculo de la contribución de bajas energías hay que utilizar el propagador electrónico exacto en campo Coulomb, pero es posible trabajar en aproximación no relativista. Este aporte fue el calculado por Bethe [29], tiene expresión

$$\Delta\epsilon_{SE}^{Bethe} = \frac{2\alpha}{3\pi} \sum_s |\vec{r}_{ns}|^2 (\epsilon_s^0 - \epsilon_n^0)^3 \ln \frac{m}{2(\epsilon_s^0 - \epsilon_n^0)} \quad (14)$$

(12), (13) y (14) conducen a un valor teórico de la separación Lamb entre los niveles $2s_{1/2}$ - $2p_{1/2}$ de 1050 Mhz, la diferencia del resultado experimental se explica considerando aportes de orden superior. Una compilación de los resultados en ordenes sucesivos en [36].

Destacamos que en el corrimiento Lamb de átomos e iones ordinarios la contribución $\Delta\epsilon_{SE}$ es dominante, opuestamente en átomos muónicos predomina $\Delta\epsilon_U$ [37].

En el caso de campo Coulomb intenso (iones hidrogenoides de Z elevada) $\alpha Z \sim 1$ y es imposible desarrollar en potencias del campo externo. En dicho caso en [38] se ha examinado el aporte del proceso de la fig.2 y se concluyó que los efectos de correcciones al potencial Uehling son pequeños en un amplio intervalo de valores Z. Ahora para el cálculo del aporte $\Delta\epsilon_{SE}$ es necesario evaluar exacto la expresión (11), que reclama el uso del propagador electrónico en campo Coulomb, aparece el problema que mientras el primer término se calcula en el sistema preferencial en reposo respecto al campo Coulomb, el contratermino corresponde a electrón libre. Tal dificultad fue resuelta de forma cerrada por Mohr [36]. El esquema de cálculo de [36] ha sido extendido al cálculo de $\Delta\epsilon_U$ [33] pero no se han realizado cálculos concretos mediante el mismo.

Actualmente el acuerdo entre teoría y experimento para el corrimiento Lamb está en el 1% de exactitud/39/.

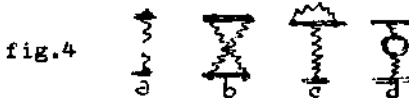
8. Ecuación de Bethe-Salpeter para dos electrones. El sistema de dos electrones en un campo Coulomb en QED es descrito por el propagador de dos partículas

$$G(x_1 x_2; x_1' x_2') = i^2 \langle 0 | T \psi(x_1) \psi(x_2) \bar{\psi}(x_1') \bar{\psi}(x_2') | 0 \rangle \quad (15)$$

con $\psi, \bar{\psi}$ los operadores campo Dirac-Coulomb. La definición en representación de Heisenberg. G es un objeto matemático bastante complicado, que entre otras peculiaridades depende de distintos tiempos para cada partícula, como exige la formulación relativista. Pasando a representación de interacción obtenemos un desarrollo perturbativo (covariante) de G que se compacta en la denominada ecuación de Bethe-Salpeter/8/

$$G = G^0 + G^0 I G \quad (16)$$

donde G^0 es el propagador del sistema sin interacción interelectrónica, definido $G^0 = g_1 g_2$, siendo los g los propagadores unielectrónicos. I es el operador interacción irreducible, definido por los gráficos de Feynman irreducibles (sin líneas externas), en los órdenes inferiores se muestran en la fig.4



Destacamos que a consecuencia de la invarianza de calibración el propagador fotónico puede darse en distintas formas/3/. Se sobrentiende que en el último término de (16) se integra en las coordenadas intermedias.

Introduciendo en G los tiempos totales $T = t_1 + t_2$ y relativos $T' = t_1 - t_2$ y transformando Fourier respecto a $T - T'$, resulta que la G obtenida tendrá polos en los valores de las energías virtuales ω coincidentes con las energías exactas del sistema: E_α /33/

$$G(r_1 r_2, \omega; r_1' r_2', \omega'; \omega) = i \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}(r_1, r_2, \omega) \bar{\psi}_{\alpha}(r_1', r_2', \omega')}{\omega - E_{\alpha} + i0 \text{sg} E_{\alpha}} \quad (17)$$

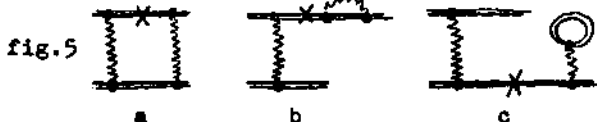
En el numerador de (17) aparecen las funciones de onda relativistas correspondientes a los estados E_{α} .

9. Ecuación secular para el corrimiento relativista del nivel. La presencia de las energías exactas del sistema en (17) y el desarrollo per-

turbativo de G compactado en (16) sugiere una vía para la obtención de un desarrollo perturbativo para el corrimiento del nivel. Para ello es necesario mantener en (17) sólo el término del estado de interés, lo que se logra proyectando (16) sobre el subespacio del nivel en cuestión. En tal labor es cómodo pasar de la representación coordenadas a la de energías Dirac-Coulomb del sistema no interactuante. Así caracterizaremos cada estado por los números cuánticos Dirac-Coulomb del sistema no interactuante: $\alpha = (n_1 j_1 l_1 m_1; n_2 j_2 l_2 m_2)$, es claro que el nivel de interés, en aproximación no interactuante, en general será degenerado. La operación de proyección sobre el subespacio del nivel conduce a una ecuación Bethe-Salpeter proyectada, formalmente análoga a la original

$$G_{\alpha\beta} = G_{\omega\beta}^0 + G_{\alpha\eta}^0 M_{\eta\delta} G_{\delta\beta} \quad (18)$$

ahora matricial en los índices $\alpha, \beta, \eta, \delta$ correspondientes al nivel degenerado investigado, además de integral en las coordenada continuas intermedias del último término. La característica distintiva de (18) reside en que la operación de proyección modifica el operador interacción irreducible transformándolo en interacción irreducible respecto al nivel estudiado: $M_{\omega\beta}(w, w'; W)$, definido por los mismos gráficos que I , fig. 4, ahora con líneas externas del nivel en cuestión, pero además incluye nuevos gráficos, reducibles pero con estados intermedios fuera del nivel, mostramos algunos en la fig. 5, la cruz intermedia explicita estados fuera del espacio del nivel.



Para obtener desde (18) el corrimiento deseado, luego de re-normalizar lo que garantiza en lo sucesivo trabajar con magnitudes finitas, adecuadamente definidas, pasamos a su inversa. Previamente integramos en las energías relativas para conseguir una ecuación unítemporal con interpretación semejante a la no relativista. Aún más para obtener desde M potenciales análogos a los no relativistas empleamos el truco de separar en el mismo el aporte correspondiente a energías relativas reales: $M^0(w_\alpha, w_\beta; W)$, donde, $vb. w_\alpha = \frac{w_\alpha - \epsilon_{N2}}{2}$. Entonces

$$M = M^0 + \Delta M \quad (19)$$

-219-

donde ΔM considera la dependencia en las energías relativas virtuales, desde los valores reales correspondientes.

Para el corrimiento del nivel por interacción entre electrones se obtiene la ecuación secular/40/

$$\det \left\{ \Delta E_{\alpha\beta} \tilde{\gamma}_{\alpha\beta} + M_{\alpha\beta}^0 \right\} + (\text{términos depend. de } \Delta M \text{ y } \frac{\tilde{\Sigma}}{3c}) = 0 \quad (20)$$

de donde sigue que M^0 tiene interpretación de potencial de interacción (con signo cambiado), definido por la suma de términos representables por diagramas de Feynman. Los términos restantes, que influyen desde el segundo orden perturbativo, no serán objeto de nuestro interés presente; expresiones de los mismos, así como evaluación de sus contribuciones al corrimiento de los niveles en /40,41/.

Desde la ecuación Bethe-Salpeter tempranamente se hizo un cálculo de las correcciones relativistas, incluyendo cuantoelectrodinámicas de menor orden, para los niveles del átomo de helio/9/ y hasta el orden siguiente en /42/. En ese sistema débilmente relativista el problema se formuló reduciendo a ecuación de Schroedinger e incluyéndose los efectos relativistas como correcciones pequeñas obtenidas desde la ecuación Bethe-Salpeter. Recordemos, como previamente hemos discutido, que en ese caso lo fundamental es la solución de la ecuación de Schroedinger considerando la correlación coulombiana. Nuestros resultados son aplicables al caso de Z elevada, bastando los primeros términos perturbativos de la interacción coulombiana.

Queremos destacar que el método más extendido para la consideración de efectos relativistas en sistemas atómicos multi-electrónicos lo es el adiabático /43,44,45/ quizás por su aparente simplicidad. El método basado en funciones de Green frente a aquél tiene ventajas evidentes, como son el tener una formulación estrictamente covariante y trabajar de inicio con magnitudes renormalizadas. La renormalización en el método adiabático es un problema complicado, y parece difícil lograr la eliminación de las divergencias en ordenes perturbativos superiores al segundo /46/.

10. Corrimiento del nivel en primer orden perturbativo. El corrimiento energético en el orden más bajo, desde (20), se determina de la ecuación secular

$$\det \left\{ \Delta E_{\alpha\beta}^{(1)} \tilde{\gamma}_{\alpha\beta} + M_{\alpha\beta}^{(0)} \right\} = 0 \quad (21)$$

donde $M_{\alpha\beta}^{(0)}$ es el elemento matriz de las expresiones correspon-

dientes al diagrama de Feynman de primer orden, fig. 4a, entre los estados degenerados del nivel investigado. Usando calibración Coulomb para el fotón intercambiado [3]

$$D_{00} = \frac{-4\pi}{k^2}; \quad D_{0\alpha} = 0; \quad D_{ij} = \frac{-4\pi}{(\omega_D^2 - k^2)} \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right)$$

podemos dividir el aporte de dicho diagrama en dos, la parte Coulomb M_C^0 , representada en la fig. 5a, y la parte transversal M_T^0 , para la que mantenemos la representación por la línea ondulada, fig. 5b.



En el espacio de coordenadas M_C^0 tiene expresión

$$M_C^0 = \alpha \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{12}) \frac{-4\pi}{k^2} = -\frac{e^2}{r_{12}} = -v_C \quad (22)$$

i.e. es simplemente el potencial Coulomb de interacción. La expresión de M_T^0

$$M_T^0 = \alpha \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{12}) \frac{-4\pi}{(\omega_D^2 - k^2)} \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) = -v_B \quad (23)$$

que es la expresión general del potencial de Breit. Aquí E es la energía (real) intercambiada entre electrones, que en el caso de electrones débilmente relativistas es de orden $\alpha^2 m$ y por ende, bajo el signo integral, despreciable frente a k de orden αm . Entonces (23) conduce a (4).

La evaluación de los corrimientos debidos a v_C y v_B reclama, además del cálculo de los elementos matriciales, de la resolución de la ecuación secular (21). Hay numerosos trabajos en los que se calculan dichos corrimientos aproximadamente o exactamente, para el estado base y primeros excitados helicoides. Vb. la expresión exacta relativista del corrimiento del estado base helicoidal debido a v_C , en primer orden es /47/.

$$\Delta E_C = \alpha (\alpha Z) mc^2 \frac{2^{1-4\gamma} \Gamma(4\gamma+1)}{(2\gamma+1) \Gamma^2(2\gamma+1)} F(1, 4\gamma+1, 2\gamma+2; \frac{1}{2}) \quad (24)$$

aquí Γ es la función Gamma y F la hipergeométrica de Gauss. (24) puede desarrollarse en potencias de $(\alpha Z)^2$; en los órdenes más bajos se obtiene /48/.

$$\Delta E_C = \alpha (\alpha Z) mc^2 \left[\frac{5}{8} + \frac{3}{4} (1 - \ln 2) (\alpha Z)^2 + \dots \right] \quad (25)$$

el primer término es el conocido resultado no relativista, el segundo agrupa los aportes de las correcciones relativistas a la interacción Coulomb interelectrónica: v_{SO}, v_D antes citadas. Para el corrimiento de la energía del estado base por interac-

ción Breit se obtuvo/49/

$$\Delta E_B = \alpha (\alpha Z)^3 mc^2 \frac{2^{-4\gamma} \Gamma(4\gamma + 1)}{3 (\gamma + 1) \Gamma^2(2\gamma + 1)} F(1, 4\gamma + 1, 2\gamma + 3; \frac{1}{2}) \quad (26)$$

en el límite no relativista (26) conduce al resultado

$$\Delta E_B^{NR} = \frac{1}{4} \alpha (\alpha Z)^3 mc^2 \quad (26a)$$

En/45/ se hace el cálculo del corrimiento del nivel del estado base helioide y primeros excitados, en el primer orden de la interacción, empleando expresión del propagador fotónico en calibración de Feynman.

11. Corrimiento del nivel por intercambio de dos fotones Coulomb. El aporte al corrimiento del nivel por intercambio de dos fotones Coulomb es considerado por las expresiones correspondientes a los diagramas de Feynman mostrados en la fig.6, y que



designaremos por $M_G^{(2)}$. El diagrama fig.6a toma en cuenta el caso de ambos estados intermedios de energía positiva y ambos de energía negativa. El diagrama fig.6b corresponde al caso mezclado, con un estado de energía positiva y otro negativa.

Para el diagrama fig.6a con ambos estados de energía positiva, luego de integrar a las energías relativas se obtiene la expresión/52/

$$-v_{CC}^{(+)} = - \sum p_1^+ p_2^+ \frac{v_G |n_1 n_2 \rangle \langle n_1 n_2| v_G}{E - (E_{n_1} + E_{n_2})} \quad (27)$$

donde p^+ es el proyector a estado unielectrónico de energía positiva, E_n la energía unielectrónica. (27) es análoga a la expresión no relativista obtenida en el segundo orden de la teoría de perturbaciones usual. Se han hecho numerosas evaluaciones al corrimiento energético no relativista de (27)/50/, en /51/ se calculó la primera corrección relativista en el caso del estado base helioide, el resultado no relativista y primera corrección relativista

$$\Delta E_{CC}^{(+)} = -0.15767 [1 + 2.38 (\alpha Z)^2 + \dots] \alpha^2 mc^2 \quad (28)$$

En/50/ se discute el cálculo de (27) usando expresiones analíticas para el propagador electrónico coulombiano.

Al diagrama fig.6a con ambos estados de energía negativa corresponde la expresión

$$-v_{CC}^{(-)} = \sum_{n_1 n_2} p_1^- p_2^- \frac{v_{CC}^{n_1 n_2} \langle n_1 n_2 | v_C | \rangle}{E - (\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2})} \quad (29)$$

donde p^- es el proyector a estado unieletrónico de energía negativa. Al diagrama fig.6b corresponde la expresión

$$-v_{CXC} = \sum_{n_1 n_2} \left\{ \frac{p_1^+ p_2^-}{E - (\epsilon_{n_1} - \epsilon_{n_2})} + \frac{p_1^- p_2^+}{E - (\epsilon_{n_2} - \epsilon_{n_1})} \right\} v_{CC}^{n_1 n_2} \langle n_1 n_2 | v_C | \rangle \quad (30)$$

El cálculo de los corrimientos energéticos debidos a (29) y (30) no es simple. En el caso $(\alpha Z) \ll 1$ sus contribuciones fundamentales corresponden a grandes energías del fotón y podemos aproximar los propagadores interiores por libres y pasar a componentes grandes, en esa aproximación (29) y (30) conducen a expresiones de tipo potencial, explícitamente [52]

$$v_{CC}^{(-)} = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{3} \right) \frac{\alpha^2}{m^2} \delta(\vec{r}_{12}) \quad (31)$$

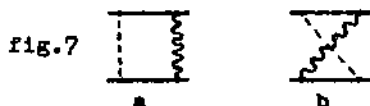
$$v_{CXC} = 4 \frac{\alpha^2}{m^2} \delta(\vec{r}_{12}) \quad (32)$$

los correspondientes corrimientos del estado base helioide [52]

$$\Delta E_{CC}^{(-)} = -0.004 \alpha^2 (\alpha Z)^3 mc^2$$

$$\Delta E_{CXC} = 0.159 \alpha^2 (\alpha Z)^3 mc^2 \quad (33)$$

12. Corrimiento del nivel por intercambio de fotones Coulomb y Transversal. El aporte al corrimiento del nivel por intercambio de fotones Coulomb y Transversal es considerado por $M_{CT}^{(0)}$ definido por la suma de las expresiones asociadas a los diagramas de la fig.7. Como en el caso precedente, el diagrama a representa el caso de ambos estados con energías de igual signo



no, la contribución de energías positivas la designamos $M_{CT}^{(+)}$, la de energías negativas por $M_{CT}^{(-)}$. En el diagrama b, como la interacción transversal es retardada, además del caso mezclado ambos estados pueden tener energías de igual signo.

El cálculo de las expresiones en esta situación es mucho más difícil que en la anterior debido al carácter retardado de la

interacción transversal. Aquí sólo nos interesaremos por los aportes del diagrama de la fig. 7a, que es de alto interés en relación al uso del operador de Breit en órdenes perturbativos superiores al primero, y en el del diagrama de la fig. 7b con estados intermedios mezclados. I.e. nos interesarán los procesos análogos a los discutidos en el intercambio de dos fotones Coulomb.

La contribución del diagrama de la fig. 7a con ambos estados de energía negativa la designamos: $M_{CT}^{(-)}$, y la de la fig. 7b con un estado de energía negativa por: $M_{CXT}^{(-)}$. Como en el caso de fotones Coulomb, el aporte fundamental de estos procesos en el caso $(\alpha Z) \ll 1$ es el dado en la situación de propagadores interiores libres y se puede pasar a componentes grandes. Se obtienen las expresiones de tipo potencial /53/

$$V_{CT}^{(-)} = -M_{CT}^{(-)} = \frac{2}{3} (\ln 2 + \frac{\pi}{2} - 2) \frac{\alpha^2}{m^2} \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \int \tilde{r}_{12} \quad (34)$$

$$V_{CXT}^{(-)} = -M_{CXT}^{(-)} = \frac{2}{3} \ln 2 \frac{\alpha^2}{m^2} \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \int \tilde{r}_{12} \quad (35)$$

La expresión del diagrama de la fig. 7a con ambos estados de energía positiva no es susceptible de simplificación, es

$$M_{CT}^{(+)} = \alpha^2 \int \frac{d^3 k_1 d^3 k_2}{(2\pi)^6} \int \frac{dk_{02}}{2\pi i} \frac{-4\pi}{k_1^2} \frac{-4\pi}{k_{02}^2} (\delta_{1j} - \frac{k_1 k_j}{k_1^2}) \frac{\exp(i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_{12}) \ln |n_1 n_2\rangle}{(\Delta_{n_1 b_1 + k_{02} - 10})} \times$$

$$\sqrt{\frac{|n_1 n_2| \exp(-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{(\Delta_{n_2 b_2 - k_{02} - 10})}} + \text{trascnj.} \quad (36)$$

donde $\Delta_{nb} = \epsilon_n - \epsilon_b$, ϵ_n - energía Dirac-Coulomb. Se suma a estados intermedios de energía positiva no degenerados con el nivel investigado. La expresión (36) es semejante a la corrección perturbativa de segundo orden correspondiente a la iteración del potencial Coulomb y Breit; la diferencia consiste en que en el caso del potencial Breit aparece en lugar de k_{02} la energía real intercambiada entre electrones: $\Delta\epsilon = \epsilon_a - \epsilon_n$

Se ha evaluado la contribución principal al corrimiento del nivel base helioide, en la situación $(\alpha Z) \ll 1$, correspondiente a la iteración del potencial Coulomb y Breit, el resultado /51/

$$E_{GB} = -0.2568 \alpha^2 (\alpha Z)^2 mc^2$$

La contribución de (36) omitida en tal evaluación se expresa por (36) con la sustitución: $\frac{1}{k_0^2 - k^2}$ por $\frac{1}{k_0^2 - k^2} - \frac{1}{\Delta\epsilon^2 - k^2}$

y la designaremos M_{CAT}^0 . El cálculo de una expresión integrada de la misma es laborioso. En /40/ se dan expresiones resultantes en la situación $(\alpha Z) \ll 1$, obtenidas dividiendo la integración en las energías del fotón transversal en tres regiones: altas energías, $k_0 > (\alpha Z) mc^2$, bajas energías, $(\alpha Z) mc^2 > k_0 > (\alpha Z)^2 mc^2$, y energías ultrabajas (SS), $(\alpha Z)^2 mc^2 > \epsilon \geq k_0$. Vb. la expresión correspondiente a la región SS

$$M_{\text{CAT}}^{0(\text{SS})} = \frac{2\alpha}{3\pi} \sum_{n_1, n_2}^f v_G |n_1 n_2\rangle \langle n_1 n_2 | \vec{U}_1 \cdot \vec{U}_2 \left[\ln \frac{\epsilon}{\sqrt{\Delta_1 \Delta_2}} + \frac{1}{2} \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_2} \ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2} \right] \quad (38)$$

aquí $\Delta_i = \epsilon_{n_i} - \epsilon_{s_i}$; $\vec{U} = \frac{\vec{p}}{m}$ con \vec{p} el operador impulso. No se ha efectuado una evaluación cerrada de los corrimientos debidos a M_{CAT}^0 , evaluación aproximada considerando en los estados intermedios sólo los niveles discretos inferiores indican que este aporte es muy pequeño en relación a (37) y de hecho posee un factor (αZ) adicional.

13. Otros aportes al corrimiento de 2º orden del nivel. En el 2º orden perturbativo aún existen los aportes correspondientes a los diagramas: figs. 4c, d y 5b, c; en el caso de las figs. 4b, 5a con ambos fotones transversales. Expresiones para los aportes correspondientes se han dado en /40/. Los aportes asociados a las figs. 4c, d y 5b, c representan correcciones radiativas a la interacción electrónica. En particular para el proceso de la fig. 5c con interacción Coulomb, en /56/ se ha hecho evaluación numérica de su contribución principal al corrimiento de los estados helioides inferiores.

14. Conclusiones. En la exposición precedente hemos intentado mostrar una panorámica de procedimientos de cálculo del corrimiento de los niveles en la Teoría Relativista del Atomo, con pretensiones de que sea autosostenida en la comprensión de las ideas fundamentales, destacando limitaciones de modelos muy difundidos y esbozando vías para la superación de las mismas mediante la fundamentación cuantoelectrodinámica del problema. Dentro de formulación cuantoelectrodinámica nos limitamos al estudio de sistemas de hasta dos electrones. ¿Se puede generalizar el método presentado en el caso de dos electrones a mayor número de éstos?; en /10, 55/ se presenta una formulación que permite una extensión de nuestro procedimiento al caso de un par electrónico individualizado en un sistema multielectrónico. En /33/ se propone una generalización del mismo al caso de tres

electrones.

En pasado reciente se ha introducido una nueva formulación del problema atómico relativista aplicable a cualquier número de electrones, basado de inicio en el método de propagadores multielectrónicos relativistas, entonces explotando la analogía de la ecuación (18) con la del operador resolvente de la teoría no relativista, en la cual en lugar de la automasa del nivel investigado M aparece el potencial $V-H_0$, aunque en el caso relativista la interacción depende de la energía; se arriba a una ecuación relativista de tipo Schroedinger con condición habitual de normalización para la función de onda relativista, para ello: 1º. se desarrolla la dependencia en la energía de la interacción, alrededor de la energía sin interacción E_0 ; 2º. se hermetiza la interacción, obteniéndose potenciales efectivos definidos en ordenes sucesivos por gráficos de Feynman y anticonmutadores de ellos con sus derivadas respecto a la energía. [54]. Dicho formulismo se ha aplicado al estudio del corrimiento relativista de los niveles en sistemas de dos y tres electrones [56]. En este esquema a la vez se formula el problema de las transiciones y se ha aplicado al cálculo de las probabilidades de transición entre niveles Dirac-degenerados en iones multicargados [57].

15. Bibliografía.

1. P. A. M. Dirac; Proc. Roy. Soc. A (1928) 117, 610
2. L. I. Schiff; "Quantum Mechanics", Ed.
3. V. B. Berestetskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii; "Teoría Cuántica Relativista", Ed. Reverté (Barcelona, 1974)
4. G. Breit; Phys. Rev. (1929) 34, 553
5. H. Bethe, E. Salpeter; "Quant. Mechanics of one- and two-electron systems", Ed. Springer-Verlag (Berlin, 1957)
6. G. E. Brown, D. G. Ravenhall; Proc. Roy. Soc. A (1951) 208, 552
7. M. Mittleman; Phys. Rev. A (1971) 4, 893
8. H. Bethe, E. Salpeter; Phys. Rev. (1951) 84, 1232
9. G. Araki; Prog. Theor. Phys. (1957) 17, 619
10. M. A. Braun, J. J. Parera; Rev. Cuba. Fis. (1985) 5, 63
11. Ch. Froese-Fischer; "The Hartree-Fock method for atoms", Ed. John Wiley Sons (New York, 1977)
12. S. Fraga, et al; Phys. Rev. A (1986) 34, 23
13. I. P. Grant; Adv. Phys. (1970) 19, 747
14. S. P. Goldman; Phys. Rev. A (1988) 37, 16
15. J. Sucher; Phys. Rev. A (1980) 22, 348; Int. J. Quant. Chem. (1984) 25, 3
16. M. Mittleman; Phys. Rev. A (1981) 24, 1167
17. J. J. Parera; Método variacional en el átomo relativista: estado base del ión helioide en aproximación escalera Coulomb; Rev. Cuba. Quf. (en publicación)
18. L. Spruch; Phys. Rev. A (1986) 34, 1720
19. J. B. Mann, W. R. Johnson; Phys. Rev. A (1971) 4, 41
20. F. C. Smith, W. R. Johnson; Phys. Rev. (1967) 160, 136
21. I. P. Grant; Proc. Roy. Soc. A (1961) 262, 555; (1965) 86, 523
22. W. Buchmüller; Phys. Rev. A (1978) 18, 1784
23. P. Indelicato; J. Phys. B (1986) 19, 1719
24. V. M. Burke, I. P. Grant; Proc. Roy. Soc. (1967) 90, 297
25. S. J. Rose, I. P. Grant, N. C. Pyper; J. Phys. B (1978) 11, 1171
26. J. P. Desclaux, Y. K. Kim; J. Phys. B (1975) 8, 1177
27. I. P. Grant; Incidence of relativistic effects in atoms, en el libro: "Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids", ed. G. L. Malli, Ed. Plenum-Press (1983)
28. W. E. Lamb (Jr.), R. C. Retherford; Phys. Rev. (1947) 72, 241
29. H. A. Bethe; Phys. Rev. (1947) 72, 339
30. C. Itzykson, J.-B. Zuber; "Quant. Field Theory", Ed. Mc Graw-Hill (New York, 1980)

31. A. I. Ajiezer, V. B. Berestetskii; "Kvantovaya Elektrodinamika", Ed. Nauka (Moscú, 1981), en ruso.
32. J. Sucher; Phys. Rev. (1957) 107, 1448
33. M. A. Braun, A. D. Gurchumelia, U. I. Safronova; "Relativistskaya Teoria Atoma", Ed. Nauka (Moscú, 1984), en ruso
34. R. Serber; Phys. Rev. (1935) 48, 49
35. E. A. Uehling; Phys. Rev. (1935) 48, 55
36. P. J. Mohr; Ann. Phys. (1974) 88, 26
37. V. G. Kirilov, et al; "Atomi u Mezonii", Ed. Atomizdat (Moscú, 1980), en ruso
38. E. H. Wichmann, N. M. Kroll; Phys. Rev. (1954) 96, 233; (1956) 101, 843
39. P. J. Mohr; Lamb shift in high-Z atoms, en libro citado en 27
40. M. A. Braun, J. Parera, E. Roca; Vest. Lening. Univ. (fiz) (1979) no. 4, 5, en ruso
41. M. A. Braun, A. V. Shirokov; Izv. Ak. Nauk SSSR (fiz. (1981) 45, 2293, en ruso
42. M. Douglas, N. M. Kroll; Ann. Phys. (1974) 82, 89
43. L. N. Labzovskii; Jhur. Eksp. Teor. Fiz. (1970) 59, 168, en ruso
44. Yu. Yu. Dmitriev, G. L. Klimshitskaya, L. N. Labzovskii; "Efectos relativistas en los espectros de sistemas atómicos", Ed. Energoatomizdat (Moscú, 1984), en ruso
45. P. J. Mohr; Phys. Rev. A (1985) 32, 1949
46. M. A. Braun, A. D. Gurchumelia; Teor. Mat. Fiz. (1980) 45, 199, en ruso
47. G. L. Klimshitskaya, L. N. Labzovskii; ZhETF (1971) 60, 2019, en ruso
48. J. J. Parera; Ión multicargado de dos electrones: primera corrección perturbativa a la energía por interacción Coulomb, estados $2^1S_0, 2^3S_1$, Rev. Cuba. Fis. (en publicación)
49. U. I. Safronova, L. N. Labzovskii; Inst. Spekt. Ak. Nauk SSSR (1973) reprint no. 13, 1, en ruso
50. S. A. Esprnagaev, et al; "Tería de iones multicargados con un y dos electrones", Energoatomizdat (Moscú), en ruso
51. S. A. Zapriagaev, et al; Opt. Spekt. (1982) 52, 414, en ruso
52. J. J. Parera, J. M. Bergues, M. A. Braun; Efectos cuantoelectrodinámicos en la interacción entre electrones atómicos: interacción de 2º orden Coulomb-Coulomb, Rev. Cuba. Fis. (futura publicación)
53. M. A. Braun, J. J. Parera; Efectos cuantoelectrodinámicos en la interacción entre electrones atómicos: estados de energía negativa en la interacción Coulomb-Transversal; Rev. Cuba. Fis. (futura publicación)
54. M. A. Braun; Teor. Mat. Fiz. (1984) 59, 388, en ruso
55. J. J. Parera, L. Grave de P.; Rev. Cuba. quí. (1987) 3, 17
56. M. A. Braun, J. J. Parera; Vest. Lening. Univ. (fiz.) (1985) no. 25, 3, en ruso
57. M. A. Braun, J. Parera; Izv. Ak. Nauk SSSR (fiz.) (1986) 50, 1303, en ruso

EL ORIGEN ELECTRONICO DE LOS PARAMETROS DE RMN

por

R.H. CONTRERAS, C.G. GIRIBET y M.C. RUIZ DE AZÚA

EL ORIGEN ELECTRONICO DE LOS PARAMETROS DE RMN

R. H. Contreras, C. G. Ciribet y M. C. Ruiz de Azúa

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires, Argentina

INTRODUCCION

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear constituye un ejemplo excelente para comprender diversos aspectos de algunos temas teóricos que se han tratado durante esta VIª Escuela. Veremos algunos de ellos y pondremos especial énfasis en sus aspectos aplicados. Como primer ejemplo consideremos la aproximación de Born-Oppenheimer. Por medio de la espectroscopía de RMN se observan las transiciones que se producen entre los diversos niveles Zeeman nucleares definidos por los núcleos magnéticos que componen la molécula a analizar, y el campo magnetostático del espectrógrafo. En los casos prácticos esos espectros presentan estructuras hiperfinas producidas por la interacción entre los momentos magnéticos nucleares y el entorno electrónico que los rodea, y por interacción entre los distintos momentos magnéticos entre sí. En el último caso se presentan dos tipos diferentes de interacciones: la directa y la indirecta. Esta última corresponde a la interacción entre los núcleos magnéticos pertenecientes a una misma molécula, producida por medio de su estructura electrónica. Nótese que al usar esta forma de expresarnos estamos considerando para una molécula dos sistemas separados que interactúan entre sí: los núcleos magnéticos y los electrones (aproximación de Born-Oppenheimer).

El hamiltoniano que describe los niveles nucleares que definen un espectro de RMN está dado por la ec. (1) /1/.

$$H = -\frac{1}{2\pi} \sum_N \gamma_N \vec{I}_N \cdot (\vec{I} - \vec{\sigma}_N) \cdot \vec{B}_0 + \sum_{N < N'} \vec{I}_N \cdot (\vec{J}_{NN'} + \vec{D}_{NN'}) \cdot \vec{I}_{N'} \quad (1)$$

(en unidades de frecuencia, es decir, Hz) y donde:

γ_N : factor magnetogrfico del núcleo N,

\vec{I}_N : spin del núcleo N,

$\vec{\sigma}_N$: tensor de apantallamiento magnético correspondiente al núcleo N,

\vec{B}_0 : campo magnetostático del espectrógrafo,

$\vec{J}_{NN'}$: tensor de acoplamiento indirecto entre los núcleos N y N', y

$\vec{D}_{NN'}$: tensor de acoplamiento directo entre esos mismos núcleos.

El tensor de acoplamiento directo tiene traza nula. Por consiguiente, para las mediciones efectuadas en fase líquida isótropa, la agitación térmica determina que el hamiltoniano de la ec.(1) toma la forma de la ec.(2).

$$H = - \sum_N \gamma_N (1 - \sigma_N) \vec{B}_0 \cdot \vec{I}_N + \sum_{N < N'} J_{NN'} \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'} \quad (2)$$

donde σ_N es la constante de apantallamiento y satisface que: $\sigma_N = \frac{1}{3} \text{tr}(\vec{\sigma}_N)$, y

$$J_{NN'} = \frac{1}{3} \text{tr}(\vec{J}_{NN'}) \quad (3)$$

es la constante de acoplamiento indirecto entre los núcleos N y N'. En lo que sigue, la discusión se centrará en el término $J_{NN'}$.

Por tratarse de una interacción transmitida por los electrones, el estudio de esta cantidad que aparece como un parámetro espectral, permite obtener mucha información sobre la estructura electrónica molecular. Tradicionalmente esa información se buscó a través de la obtención de relaciones empíricas. En este

trabajo se describe en forma somera el desarrollo de un método teórico que permite profundizar ese conocimiento. Luego se muestran ciertas aplicaciones que pretenden dar una idea de su posible empleo como herramienta complementaria de las mediciones experimentales. Ese método se basa en consideraciones de química cuántica, y su génesis está íntimamente relacionada con el cálculo teórico de los parámetros espectrales. No obstante, debe distinguirse claramente entre estos dos objetivos: a) la reproducción por medio del cálculo teórico de los parámetros espectrales persiguiendo la mayor precisión posible; b) el análisis de cómo se transmite la interacción indirecta por medio de enfoques que, aunque no permitan lograr la máxima precisión que se obtiene con los métodos actuales de la química cuántica, sean aplicables en moléculas de tamaño lo suficientemente grande para que sean de interés práctico para el experimentalista. Este enfoque sacrifica precisión en beneficio de una mayor conexión entre las nociones intuitivas que se manejan a diario en el laboratorio, y los principios rigurosos de la química cuántica.

Para estudiar la relación que existe entre los parámetros J y la estructura electrónica molecular debe tenerse en cuenta cómo interactúan los electrones de una molécula con sus núcleos magnéticos. Para ver una descripción detallada de esas interacciones se sugiere consultar el libro de Harriman /2/. De la cantidad grande de términos que allí figuran, deben seleccionarse aquellos que contribuyen a la energía con una expresión bilineal en los spins nucleares, ya que ellos son los que corresponden a J . Esos términos se pueden agrupar en los cuatro hamiltonianos que se muestran en las ecs. (4).

$$h_{1a} = \frac{e\hbar\beta}{c} \sum_{N < N'} \gamma_N \gamma_{N'} \sum_k \vec{r}_{kN}^{-1} \vec{r}_{kN'}^{-1} \{ (\vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'}) (\vec{r}_{kN} \cdot \vec{r}_{kN'}) - (\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{kN'}) (\vec{I}_{N'} \cdot \vec{r}_{kN}) \} \quad (4a)$$

$$h_{1b} = \frac{2\hbar\beta}{i} \sum_N \gamma_N \vec{I}_N \cdot \sum_k \vec{r}_{kN}^{-3} (\vec{r}_{kN} \times \vec{v}_k) \quad (4b)$$

$$h_2 = 2\hbar\beta \sum_N \gamma_N \sum_k \{ 3(\vec{S}_k \cdot \vec{r}_{kN}) (\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{kN}) r_{kN}^{-5} - (\vec{S}_k \cdot \vec{I}_N) r_{kN}^{-3} \} \quad (4c)$$

$$h_3 = \frac{16\pi\hbar\beta}{3} \sum_N \gamma_N \sum_k \delta(\vec{r}_{kN}) (\vec{S}_k \cdot \vec{I}_N) \quad (4d)$$

donde:

\vec{r}_{kN} : radio vector desde el electrón k al núcleo N,

β : magnetón de Bohr,

y los demás símbolos tienen el significado habitual.

Si se toma como hamiltoniano electrónico sin perturbar al dado por la

ec.(5):

$$H_0 = \sum_j \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_j^2 - \sum_N \frac{e^2 Z_N}{r_{jN}} + \sum_{j \neq l} \frac{e^2}{r_{jl}} + \sum_{N \neq N'} \frac{e^2 Z_N Z_{N'}}{R_{NN'}} \right\}$$

se pueden tomar los h_{1a} , h_{1b} , h_2 y h_3 de las ecs.(4) como hamiltonianos perturbativos y sus respectivas contribuciones se pueden calcular por medio de la teoría de perturbaciones. Como el término 4a ya de por sí se presenta bilineal en los dos spines nucleares \vec{I}_N e $\vec{I}_{N'}$, resulta una corrección de primer

orden para la energía y su evaluación requiere tan solo de la función de onda electrónica del estado fundamental. No sucede así con los otros tres que corresponden a correcciones de segundo orden para la energía.

Por lo dicho arriba, debería resolverse el problema:

$$H_e |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (6)$$

donde H_e es el hamiltoniano electrónico de la ec.(5). Se acepta actualmente /3/ que las correcciones de segundo orden son las que más contribuyen a $J_{NN'}$. Ellas se pueden expresar como:

$$J_{NN'}^{AB} = \frac{1}{3} \text{tr} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{(E_n - E_0)} \langle 0 | \tilde{A}_N | n \rangle \langle n | \tilde{B}_{N'} | 0 \rangle \quad (7)$$

donde:

los operadores vectoriales simbolizan a los hamiltonianos h_{1b} , h_2 y h_3 , ec.(4), excluyendo el spin nuclear I_N .

$|0\rangle$ corresponde a la función de onda del estado fundamental, cuya energía es E_0 ,

$|n\rangle$ corresponde a los estados electrónicos excitados con energía E_n .

Obsérvese que los operadores h_2 y h_3 contienen al spin electrónico \vec{S}_k .

Por lo tanto, los elementos de matriz que corresponden a esos operadores son diferentes de cero solo si $|n\rangle$ corresponde a un estado triplete. No sucede lo mismo con el término orbital h_{1b} , ya que solo los elementos de matriz resultan distintos de cero si $|n\rangle$ es un estado singulete. De aquí se concluye que los términos "cruzados" orbital-Fermi y orbital-dipolar son nulos. Luego, el único

término "cruzado" diferente de cero es el Fermi-dipolar. Sin embargo, se puede demostrar que su traza es nula /4/. Por lo tanto, tampoco contribuye a la constante J isotropa. Tan solo es dable observar su efecto en un espectro de RMN cuando se efectúan mediciones en un medio anisótropo (por ejemplo, cuando se usa como solvente un cristal líquido).

De lo expuesto arriba se concluye que en el caso de interés para este trabajo, cada uno de los hamiltonianos h_{1a} , h_{1b} , h_2 y h_3 contribuye con un término independiente:

$$J_{NN'} = J_{NN'}^{SOD} + J_{NN'}^{SOP} + J_{NN'}^{CF} + J_{NN'}^{SD} \quad (3)$$

De ahora en adelante se dejará de lado el término orbital diamagnético, $J_{NN'}^{SOD}$, pues se supone que en general las constantes J están fundamentalmente definidas por los términos de segundo orden.

En este trabajo se va a suponer que los $|\psi_n\rangle$ de la ec.(6) se obtienen resolviendo el problema de Hartree-Fock, usando las ecuaciones de Roothan-Hall /5/, es decir, expresando los orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos (en realidad, las aplicaciones que se muestran más adelante emplean formas aproximadas de esas ecuaciones). A su vez, la función de onda del estado fundamental se expresa como un determinante de Slater de los orbitales moleculares que se obtienen a través del proceso autoconsistente. Luego, es obvio que si se transforman los orbitales moleculares así obtenidos en tal forma que el determinante no se altere, la función de onda es exactamente la misma. Esta libertad con que se cuenta es de fundamental importancia para lograr que la descripción de los mecanismos electrónicos que definen a los J sea tal que se base en nociones sumamente intuitivas. En efecto, si los

orbitales moleculares se transformen para que cada uno de ellos esté concentrado solo en cierta parte de la molécula (orbitales moleculares localizados, OML), se puede conseguir que ellos representen a los enlaces químicos y a los pares no ligantes. Si en forma independiente se aplica una idea similar para transformar los orbitales moleculares vacantes que provee el proceso autoconsistente, se puede lograr que los OML resultantes correspondan a la noción de antienlace que se usa con tanta frecuencia como noción intuitiva.

El cálculo de diferentes contribuciones de J

Para efectuar los cálculos de la ec. (7) en tal forma que se obtenga una fácil visualización de los términos estereoespecíficos que gobiernan las tres últimas contribuciones de la ecuación (8), conviene recurrir al formalismo del propagador de polarización. Aquí debe tenerse presente que ese formalismo se puede aplicar con diferentes grados de aproximación. Por razones que quedarán claras más adelante, en lo que sigue se empleará la aproximación RPA (Random Phase Approximation). En esa forma, las contribuciones CF, SOP y SD de la ecuación (8) son exactamente las mismas que las que se obtienen por medio de los cálculos FPT /5/ (Finite Perturbation Theory) y SCPT /6/ (Self Consistent Perturbation Theory) correspondientes a la formulación CHF /7/ (Coupled Hartree-Fock). Se obtiene que (véase Ref./8/):

$$J_{NN'}^{CF} = -\frac{4}{\hbar} \left(\frac{4\pi B M}{3}\right) \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{ia,jb} V_{ia,N}^{CF} (A - B)^{-1}_{ia,jb} V_{jb,N'}^{CF} \quad (9a)$$

$$J_{NN'}^{SOP} = -\frac{4}{3\hbar} (2B M) \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{ia,jb} V_{ia,N}^{SOP,\alpha} (A + B)^{-1}_{ia,jb} V_{jb,N'}^{SOP,\alpha} \quad (9b)$$

$$J_{NN'}^{SD} = -\frac{4}{3h} (BN) \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{ia,jb} v_{ia,N}^{SD,\alpha,\beta} ({}^3A - {}^3B)_{ia,jb}^{-1} v_{jb,N'}^{SD,\alpha,\beta} \quad (9c)$$

donde las matrices $({}^3A - {}^3B)^{-1}$ y $({}^3A + {}^3B)^{-1}$ representan los propagadores triplete y singulete, respectivamente, y sus expresiones en función de los orbitales moleculares canónicos están dadas por:

$${}^3A_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} - (ab|ji) \quad (10a)$$

$${}^3B_{ia,jb} = (aj|bi) \quad (10b)$$

donde i, j (a, b) son orbitales moleculares ocupados (vacantes). Las ecs. (9a) a (9c) son formalmente idénticas en términos de orbitales moleculares localizados, con la salvedad de que la expresión (10a) debe transformarse convenientemente, dado que la matriz de energías orbitales no es diagonal en esta base. Por otra parte, en las ecs. (9) los $v_{ia,N}$ son los elementos de las matrices columna que representan los "perturbadores" correspondientes a las interacciones h_{1b} , h_2 y h_3 , ec.(4). Ellos se pueden escribir en la siguiente forma:

$$v_{ia,N}^{CF} = \langle a | \delta(\vec{R}_N) | i \rangle \quad (11a)$$

$$v_{ia,N}^{SOP} = \langle a | \frac{1}{iM r_N^3} | i \rangle \quad (11b)$$

$$v_{ia,N}^{SD} = \langle a | \frac{3r_{Na} r_{Nb} - r_N^2 \delta_{\alpha\beta}}{r_N^5} | i \rangle \quad (11c)$$

donde:

$\delta(\vec{R}_N)$: función delta de Dirac con \vec{R}_N = vector posición del núcleo N,

L_N^α : componente α del operador momento angular centrado en el núcleo N,

\vec{r}_N : operador posición medido desde el núcleo N,

$\delta_{\alpha\beta}$: delta de Kronecker

Las ecuaciones (9) junto con la (8) permiten escribir:

$$J(NN') = \sum_{ia,jb} J(NN') \quad (12)$$

donde la suma se extiende a todos los orbitales moleculares localizados que componen la molécula (ocupados i,j y vacantes a,b). Esta expresión es de suma utilidad para analizar cómo ciertos enlaces o pares no ligantes definen un comportamiento estéreo-específico de los parámetros J. Este método de análisis se conoce con el nombre CLOPPA (Contributions from Localized Orbitals within the Polarization Propagator Approach).

Es importante notar que los perturbadores dependen solo de los OML que aparecen en sus índices y no de los restantes de la molécula. En cambio no sucede así con el propagador (véase las ecs. (9)) pues al figurar allí los elementos de la matriz inversa, en principio todos los orbitales moleculares que componen la molécula contribuyen a su valor. Esa observación indica que se puede hablar de una contribución directa (a través de los perturbadores) y una contribución indirecta (a través del propagador). Por ese motivo, si se desea calcular solamente la contribución de una parte de la molécula a la constante $J_{NN'}$, no basta con restringir la suma (13) a los OML que definen el fragmento molecular seleccionado. Sin embargo, poder averiguar cómo participa un fragmento molecular en una

constante de acoplamiento constituye uno de los objetivos primordiales perseguidos en este trabajo. Para resolver este problema en un trabajo anterior / 9/ se recurrió a emplear el método de Lowdin /10/ de las proyecciones internas. Esa idea dió lugar al método que se denominó IPPP /9,11/ (Inner Projections of the Polarization Propagator) que permite calcular contribuciones locales de $J(NN')$ provenientes solo de un fragmento de la molécula bajo estudio. Las expresiones correspondientes a los términos CF, SOP y SD son similares a los de las ecs.(9), donde debe reemplazarse el propagador por su proyección sobre el fragmento molecular elegido, siguiendo la técnica de Lowdin /10/. Luego, agrupando esos tres términos bajo una sola expresión, se puede escribir la contribución local como /12/:

$$\begin{aligned}
 J^L(NN') &= \Omega \sum_{ia,jb} v_{ia,N} \{P(P(A \pm B)P + \alpha(1-P))^{-1}P\}_{ia,jb} v_{jb,N'} \\
 &= \Omega \sum_{ia,jb} v_{ia,N} W_{ia,jb} v_{jb,N'} \quad (13)
 \end{aligned}$$

donde la suma debe extenderse solo a los OML que pertenecen al fragmento de interés. Para simplificar la expresión de la ec. (13) se han agrupado las constantes de las ecs.(9) en Ω , aunque esa constante es distinta para cada uno de los términos CF, SOP y SD. $W_{ia,jb}$ representa al propagador proyectado.

La expresión equivalente a la de la ec. (12) pero para la componente local, es:

$$J(NN') = \sum_{ia,jb} J'_{ia,jb}(NN') \quad (14)$$

donde, para los mismos OML ia,jb , $J'_{ia,jb}$ difiere de $J_{ia,jb}$ de la ec. (12) en

que para su cálculo se emplea el propagador proyectado en vez del total.

La implementación de los métodos CLOPPA e IPPP

Como se expresa antes, para comprender con claridad la forma en que se han implementado estos métodos de análisis debe tenerse en cuenta cuál es el estado actual del cálculo teórico de constantes de acoplamiento J . Tal como sucede con el estudio químico cuántico de otras propiedades moleculares, también en el cálculo de los parámetros J tienden a enfrentarse las opiniones entre el empleo de métodos ab initio y de métodos semi-empíricos. Para comprender las ventajas relativas entre uno y otro enfoque se requiere analizar previamente un conjunto de aspectos que permitan clarificar el panorama.

Los cálculos INDO-CRF de las constantes de acoplamiento han logrado describir un conjunto notablemente grande de tendencias experimentales aunque la concordancia cuantitativa con los valores medidos no logra, en general, mucha precisión. Por otra parte, en algunos casos falla en forma notable. Sin embargo, es el único método que tiene éxito en describir en forma correcta situaciones de lo más diversas.

Debe tenerse presente que los hamiltonianos perturbativos de los términos CF y SD dependen del spin electrónico. Por ese motivo, si la función de onda del estado fundamental presenta una inestabilidad de Hartree-Fock tipo "non-singlet", no es correcto aplicar la teoría de perturbaciones para su cálculo. Esa situación se presenta en la mayoría de las funciones de onda calculadas con las aproximaciones INDO/S /13/ y MNDO /14/ en moléculas no saturadas donde queda definido un sistema electrónico π /15,16/. El mismo problema se presenta con funciones de onda ab initio, también para ese tipo de moléculas /17,18/. La forma en que se ha logrado superar esa situación ha sido o bien empleando

una función de onda multideterminantal /19/, o bien incluyendo un grado de aproximación mejor en el cálculo del propagador /20/. De todas formas, hasta el presente ese tipo de cálculos es muy caro desde el punto de vista computacional y tan solo se ha aplicado en sistemas pequeños. Por otra parte, en muchos casos también se encuentran notables discrepancias con los valores experimentales.

Los problemas asociados con el cálculo teórico de las constantes de acoplamiento están descriptos con mucho detalle en los "reviews" de J. Kowalewski /3,21/ y en el capítulo correspondiente de los Specialist Periodical Reports in Nuclear Magnetic Resonance que publica anualmente la Chemical Society de Londres /22/.

En este trabajo se van a mostrar algunas aplicaciones de los métodos CLOPPA e IPPP implementados con funciones de onda INDO /5/. Con respecto al IPPP cabe mencionarse que figura como programa depositado en la Biblioteca de Programas del Computer Physics Communication de Belfast /23/.

Algunas aplicaciones del CLOPPA y del IPPP con la aproximación INDO

Transmisión del acoplamiento por caminos múltiples

Desde hace unos cuantos años se supone que muchos valores grandes de ciertos acoplamientos en compuestos multicíclicos se originan en una aditividad de las contribuciones transmitidas por cada rama/24/. Como ejemplo de la capacidad del IPPP-INDO para describir este fenómeno, en la Tabla 1 se muestran las contribuciones transmitidas por cada rama en tres derivados del biciclo(2.1.1) hexano donde el sustituyente X está ubicado en posición 1. El acoplamiento es el J(CH) donde C es el carbono cabeza de puente en posición 1, y H está unido al otro carbono cabeza de puente. En la Fig.1 se muestran los distintos caminos con-

siderados. El A corresponde a la transmisión "through-space" (TS) del acoplamiento a través de las cabezas de puente. El B es suma del TS y del transmitido a través de tres enlaces (en este compuesto hay dos caminos de este tipo). El C es suma del TS y del de 4 enlaces. Como puede observarse en la Tabla 1, en este caso la aditividad de caminos se satisface en forma sorprendentemente buena.

El acoplamiento 'through-space' $J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$

Uno de los casos experimentalmente más conocidos de transmisión del acoplamiento indirecto por cercanía espacial, es el de $J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ /26,27/. El valor tan alto del acoplamiento $^5J(\text{FF})$ en I (196,4 Hz) /28/ constituye un ejemplo precioso. A fin de comprender la forma de transmitirse ese acoplamiento por cercanía espacial, se eligió un compuesto modelo para aplicar el IPPP-INDO, donde se supone que el valor TS de $^5J(\text{FF})$ debe presentar un comportamiento similar al del compuesto I. Ese compuesto modelo se muestra en la Fig. 2, junto con el gráfico de \ln de $^5J(\text{FF})$ en función de la distancia $r(\text{FF})$ que separa a los núcleos de flúor. Los distintos puntos se obtuvieron introduciendo leves alteraciones en los ángulos α , β , y γ . La estructura geométrica de los anillos aromáticos se tomó de los valores experimentales del naftaleno /29/. Ese resultado muestra que $J_{\text{FF}}^{\text{TS}}$ decae exponencialmente al aumentar la distancia que separa a ambos núcleos, tal como había sido establecido experimentalmente un buen tiempo antes /30/. Al estudiar las diversas contribuciones orbitales /12/ se determinó que los pares no ligantes tipo π de los flúor, no intervienen en la transmisión, también en concordancia con resultados experimentales /31/. En este caso se consideró como subespacio para el cálculo de la componente TS el determinado por: los seis pares no ligantes de ambos flúor; dos enlaces C-F; dos enlaces C-H (del grupo fluorometilo) y los respectivos antienlaces. Es decir,

ese subespacio está compuesto por 10 OML ocupados y 4 OML vacantes.

Transmisión TS vía un enlace intermedio C-H

En la Fig. 3 se muestra el gráfico de la componente TS IPPP-INDO de $^3J(\text{CF})$ en 1,1,3-trifluoropropeno, en función del ángulo de giro del grupo flurometilo. El diagrama de la molécula en la Fig. 3 corresponde a la conformación $\theta=0^\circ$. Se observa que cuando el enlace C-H se encuentra en una conformación all-cis respecto del flúor vinílico, se transmite una componente TS muy importante de $^3J(\text{CF})$. Este resultado teórico /32/ en su momento resultó sorprendente. Posteriormente, se trató de verificar tal predicción en forma experimental. Los ejemplos obtenidos son sumamente elocuentes y hablan por sí mismos (compuestos II a X) /33/, /34/. Los valores relevantes para este tipo de transmisión se muestran en la Tabla 2. Ellos prueban en forma inequívoca que un enlace C-H es sumamente eficiente para transmitir acoplamientos TS $J(\text{CF})$. Con el fin de comprender en forma algo más detallada las características de esta transmisión, se efectuó un análisis IPPP-INDO /34/, tomándose un compuesto similar al VI, pero sin el grupo OH. En la Fig. 4 se muestra la dependencia que se obtuvo para el $\ln(^4J_{\text{CF}}^{\text{TS}})$ en función de la distancia $r(\text{FH})$ entre el flúor y el protón formílico. Los dos juegos de puntos allí indicados, se obtuvieron así: los redondos por rotación del grupo aldehído dejando fija la estructura restante. Los cuadrados se obtuvieron en forma análoga, pero rotando previamente el enlace C-F 6° para alejarlo del grupo CHO. Es interesante observar que para cada uno de esos juegos de puntos la distancia $r(\text{CF})$ entre los núcleos acoplados se mantiene fija.

Los resultados que se muestran en la Tabla 2 hacen pensar que un enlace C-H puede también constituir un canal eficiente para transmitir "through-space"

otros tipos de acoplamientos. Efectivamente, éste es el caso de $J(\text{CH})$ /35/; $J(\text{SeC})$ /36/ y $J(\text{PC})$ /37/. Para el acoplamiento $J(\text{SeC})$ el caso de los selenoimidatos XI y XII constituye un excelente ejemplo. En efecto, los compuestos con $\text{R}^3 = \text{CH}_3$, arrojaron una tendencia anómala presentando un acoplamiento $\text{cis-}^3J(\text{SeC})$, XI, notablemente mayor que el correspondiente trans , XII, /38/ (con $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ el acoplamiento cis está comprendido entre 28 y 39 Hz dependiendo de los sustituyentes R^1 y R^2 , y el trans es menor que 10 Hz, compuesto XII). El análisis IPPP-INDO de $^3J(\text{SeC})$ en el compuesto XI ($\text{R}^3 = \text{CH}_3$) indica que la proximidad de un enlace CH del grupo metilo con el par no ligante del Se que está contenido en el plano vinílico, amplía notablemente su transmisión "through-space" /36/. En la Fig.5 se muestra cómo dependen tanto el valor total del término de Fermi como su correspondiente componente "through-space" del ángulo de giro del grupo metilo R^3 (alrededor del enlace N-C). $\theta = 60^\circ$ corresponde a una conformación "all-cis" entre un enlace C-H del metilo y el átomo de selenio.

Un ejemplo similar para la transmisión TS de $J(\text{PC})$ via un enlace C-H lo constituyen los compuestos XIII y XIV. En ellos también se sabe que el acoplamiento $\text{cis-}^3J(\text{PC})$ es notablemente mayor que el correspondiente trans /39/ ($\text{R}_a = \text{R}_b = \text{Ph}$: $^3J(\text{PC}) = 22.9$ Hz en XIII y 13.8 Hz en XIV). Esa diferencia sugiere que también en este caso se transmite una importante componente "through-space". El análisis IPPP-INDO verifica tal impresión /37/. En la Fig.6 se muestra para el compuesto cis , XIII, cómo dependen del ángulo de giro del grupo metilo tanto la componente TS como el valor total del término de Fermi. Nuevamente el ángulo $\theta = 60^\circ$ corresponde a la conformación "all-cis" entre un enlace C-H y el átomo de fósforo.

Es interesante comparar los gráficos de las Figs. 5 y 6 ya que siguen tendencias similares pero con amplitudes muy distintas. Es evidente que la diferencia de los factores magnetogrficos de ambos núcleos (Se y P) no puede justificar las distintas amplitudes. Debe recordarse que el factor del fósforo es ligeramente superior al doble del del selenio.

Transmisión 'through-space' cuando ha superposición de pares no ligantes

En un trabajo anterior /40/ se discutió la eficiencia para transmitirse la interacción de Fermi por el canal definido por la superposición de los pares no ligantes de dos átomos espacialmente próximos. En este trabajo se presentan dos casos distintos, también ya estudiados en parte /41,42/, que constituyen excelentes ejemplos de ese fenómeno. Por ejemplo, el acoplamiento $^3J(\text{SeSe})$ en los compuestos XV y XVI presenta una tendencia anómala que se puede justificar a través de un fenómeno como el citado. En efecto, para $X = \text{Ph}$, Johannsen y Eggert /43/ midieron $^3J(\text{SeSe}) = 96,5 \text{ Hz}$ en XV y $12,0 \text{ Hz}$ en XVI. El análisis IPPP-INDO reveló /41/ que el acoplamiento cis (compuesto XV) está fuertemente dominado por una componente "through-space" del término de Fermi. Según las funciones de onda INDO, los pares no ligantes de cada selenio se pueden localizar en la siguiente forma: uno perpendicular al plano del vinilo y el otro, contenido en ese plano. Los de este último tipo son los que presentan superposición espacial. Convendría llamar la atención sobre el siguiente hecho: la sola superposición de pares no ligantes no permite la transmisión del acoplamiento de Fermi ya que, por tratarse de una propiedad de segundo orden, requiere de la presencia de orbitales vacantes para hacerse efectiva. No obstante, la superposición de pares no ligantes implica que cada uno de ellos

también se está superponiendo con los lóbulos traseros de, por lo menos, un antienlace en el que participa el átomo en cuestión. En la Fig. 7 se muestran gráficos de: el par no ligante contenido en el plano vinílico; el enlace Se-CH_3 , y su antienlace. Esos gráficos corresponden a densidades orbitales de los respectivos OML, y se obtuvieron con una versión modificada del programa MOMAP /44/ del QCPE. Debido al límite sobre densidad orbital mínima que se empleó en esos gráficos, en la Fig. 7 no alcanza a verse en forma efectiva aquella superposición.

El otro caso es el del acoplamiento $^3J(\text{PP})$ en las vinildifosfinas mostradas en las Figs. 8 y 9. En la Tabla 3 se presenta un conjunto de valores experimentales (tomados de la Ref./45/) que sugieren que en ese tipo de acoplamientos está operando una fuerte componente "through-space". En efecto, en los dos casos en que el voluminoso grupo t-Bu está en posición geminal respecto del grupo fosfino, se produce una notable reducción del acoplamiento $^3J(\text{PP})$. Esta observación sugiere que la presencia del grupo t-Bu define una conformación del grupo fosfino cercano que reduce notablemente la superposición de los pares no ligantes de ambos fósforos. En la Fig. 8 se muestra el resultado del análisis IPPP-INDO de la componente TS del término de Fermi de $^3J(\text{PP})$. El análisis se efectuó en un compuesto modelo con $V = X = Y = Z = W = H$, empleándose tres funciones de onda INDO diferentes, todas provistas por el programa CNINDO 3.3.3. /46/. La componente TS se muestra para diferentes conformaciones del grupo PH_2 obtenidas por rotación alrededor del enlace P-C. En la Fig. 9 se muestra la dependencia tanto del término de Fermi total, como del acoplamiento total $(\text{FC} + \text{SOP} + \text{SD})$ $^3J(\text{PP})$ del mismo compuesto modelo, en función del mismo ángulo de giro del grupo PH_2 . Se observa en ambas figuras que la

tendencia teórica concuerda plenamente con las hipótesis formuladas a partir de los valores experimentales mostrados en la Tabla 3.

En la Fig. 10 se muestran las densidades orbitales en el plano vinílico para unos pocos OML de la vinildifosfina. Es interesante compararlos con los de la Fig. 7 (compuesto XV) donde la componente TS se calculó /41 / en unos 50-80 Hz, dependiendo fuertemente de la estructura molecular (ceranía entre los átomos de selenio).

Para comprender con mayor profundidad cuáles son los mecanismos electrónicos que definen los acoplamientos "through-space" ${}^3J(\text{SeSe})$ y ${}^3J(\text{PP})$ considerados en esta sección, se presenta ahora un breve resumen de su análisis CLOPPA. Este análisis se encara tanto a través de la ec. (12) como de la ec.(14). En esta forma se espera comprender mejor las diferencias físicas existentes entre el propagador proyectado y el propagador total.

A continuación se comparan los términos que pueden considerarse como pertenecientes a la componente TS. Solo se consideran los tres más importantes

	i	a	j	b				
	oc.	vac.	oc.	vac.	${}^3J(\text{SeSe})$	J'	${}^3J(\text{PP})$	J'
I) PNL(1)	AB(1)		PNL(2)	AB(1)	11,66	17,38	11,34	14,70
II) PNL(1)	AB(1)		PNL(2)	AB(2)	8,91	10,09	9,52	6,72
							5,23	6,84
III) PNL(1)	AB(1)		PNL(1)	AB(1)	4,06	3,70	3,11	2,71

Debe recordarse que $J'_{ia,jb}$ se calcula con el propagador proyectado y $J_{ia,jb}$ con el propagador total. Los subespacios sobre los que se proyecta son los

OML que corresponden a ambos grupos SeCH_3 y PH_2 , respectivamente. La notación que se usa es la siguiente. PNL: par no ligante (en el caso del selenio se refiere al contenido en el plano vinílico); AB: antienlace. Cuando figuran AB de ambos lados (1 y 2) en el caso de la vinildifosfina se pueden tener dos configuraciones distintas que pueden denominarse cis y trans, respectivamente. Ese es el caso del término II. La segunda línea corresponde a una configuración cis.

Los términos I y II pueden considerarse como originados en la superposición de los pares no ligantes de ambos átomos. Por otra parte, debe notarse que los términos I y III entran dos veces en el acoplamiento $^3\text{J}(\text{SeSe})$ y cuatro veces en el $^3\text{J}(\text{PP})$.

Finalmente cabe mencionarse que en los últimos años se ha desarrollado un método IPPP para el análisis del tensor de apantallamiento /47/ y los primeros resultados /48/ señalan que tiene excelentes perspectivas para servir de complemento a las mediciones experimentales.

Agradecimientos: Los autores desean expresar su agradecimiento al Sr. Jorge Balverde por su valiosa colaboración en el preparado de esquemas y figuras. También desean agradecer a la empresa IBM Argentina por haberles donado el tiempo de cómputo necesario para muchos de los cálculos que aquí se presentan.

Leyendas de las figuras

Fig.1: Caminos de transmisión del acoplamiento J(CH) (C: carbono cabeza de puente en posición 1; H: protón unido al otro carbono cabeza de puente). Para X=H los subespacios respectivos sobre los que se proyecta el propagador están compuestos por: A: dos OML ocupados y dos vacantes; B: 6 OML ocupados y 6 vacantes; C: 9 OML ocupados y 9 vacantes). La aditividad de J(CH) en otros bicicloalcanos se discute en: R.M. Contreras y G.E. Scuseria, Org. Magn. Reson. 22, 411 (1984).

Fig.2: Dependencia del $\ln(J^{TS}(FF))$ con la distancia $r(FF)$ en el compuesto indicado. La estructura inicial, $r(FF) = 1,41 \text{ \AA}$, se obtuvo agregando a la estructura experimental del naftaleno /29/ las cadenas laterales con estructuras standard /5/. Los demás puntos se obtuvieron introduciendo las siguientes deformaciones:

(1): $\Delta\alpha = 5^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$; $\Delta\epsilon = 0^\circ$; $\Delta\gamma = 0^\circ$

(2): $\Delta\alpha = 10^\circ$; $\Delta\beta = 2^\circ, 4^\circ, 6^\circ$, y para cada valor de $\Delta\beta$, $\Delta\gamma = 0^\circ, 2^\circ, 4^\circ, 6^\circ$.

Fig.3: Componente "through-space" del término de Fermi del acoplamiento C(metilico)-F(vinílico) en función del ángulo de giro del grupo difluorometilo en 1,1,3-trifluoropropeno. El ángulo de 240° corresponde a una conformación "all-cis" entre el protón del metilo y el flúor del vinilo. Para calcular esta componente se proyectó el propagador sobre un subespacio formado por: 13 OML ocupados y 4 OML vacantes (ocupados: 9 pares no ligantes de los flúor; tres enlaces C-F y un enlace C-H; vacantes: los antienlaces correspondientes a esos cuatro enlaces).

Legendas de las figuras (cont.)

Fig. 4: Gráfico de $\ln(\frac{4J_{CF}^{TS}}{J_{CF}})$ en función de la distancia entre el flúor y el protón formílico en el compuesto indicado. Las distintas estructuras se construyeron así: los anillos aromáticos a partir de la estructura experimental del naftaleno /29/. Las cadenas laterales se construyeron a partir del modelo standard de Pople y Gordon /5/. \odot : valores obtenidos rotando el grupo aldehído fuera del plano aromático; \bullet : idem, pero rotando previamente el enlace C-F 6° para alejarlo del grupo aldehído. El propagador se proyectó en un subespacio formado por 9 OⁿL ocupados y 4 OⁿL vacantes (ocupados: 3 pares no ligantes del flúor, 2 del oxígeno, un enlace C-F, un enlace C-H y dos enlaces C-O; vacantes: los correspondientes antienlaces).

Fig. 5: Dependencia del contacto de Fermi (\odot) y su componente "through-space" (\blacktriangle) de $^3J(\text{SeC})$ en XI ($R^1 = \text{H}$; $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$) con el ángulo de giro del grupo CH_3 (R^3). $\theta = 60^\circ$ corresponde a una conformación "all-cis" entre un enlace C-H del metilo y el selenio.

Fig. 6: Dependencia del contacto de Fermi (\blacktriangle) y su componente "through-space" (\odot) de $^3J(\text{PC})$ en XIII ($R_a = R_b = \text{H}$) con el ángulo de giro del grupo CH_3 . $\theta = 60^\circ$ corresponde a una conformación "all-cis" entre un enlace C-H del metilo y el fósforo.

Fig. 7: Densidad orbital en el plano vinílico de algunos OML del compuesto XV.

- Par no ligante del selenio contenido en el plano vinílico.
- Enlace Se- CH_3
- Antienlace Se- CH_3 .

Leyendas de las figuras (cont.)

Fig.8: Dependencia de la componente "through-space" del contacto de Fermi de ${}^3J(\text{PP})$ en el compuesto indicado ($X = Y = Z = W = V = H$), en función del ángulo de giro del grupo fosfino alrededor del enlace P-C.

●: Cálculo con base spd y parametrización de Santry

▲: Cálculo con base sp y parametrización de Santry

■: Cálculo con base sp y parametrización de Marsh y Gordon (véase Ref./46/)

Fig.9: Dependencia del acoplamiento ${}^3J(\text{PP})$ con el ángulo de giro del grupo fosfino en el compuesto indicado ($X = Y = Z = W = V = H$).

●: contacto de Fermi (CF)

▲: acoplamiento total (CF + SOP + SD)

Estos cálculos se efectuaron con base spd y parametrización de Santry (véase Ref. /46/).

Fig.10: Densidades orbitales en el plano vinílico de algunos OMI. en el compuesto indicado en las Figs. 8 y 9 ($X = Y = Z = W = V = H$).

a) Par no ligante del fósforo

b) Enlace P-H

c) Antienlace P-H

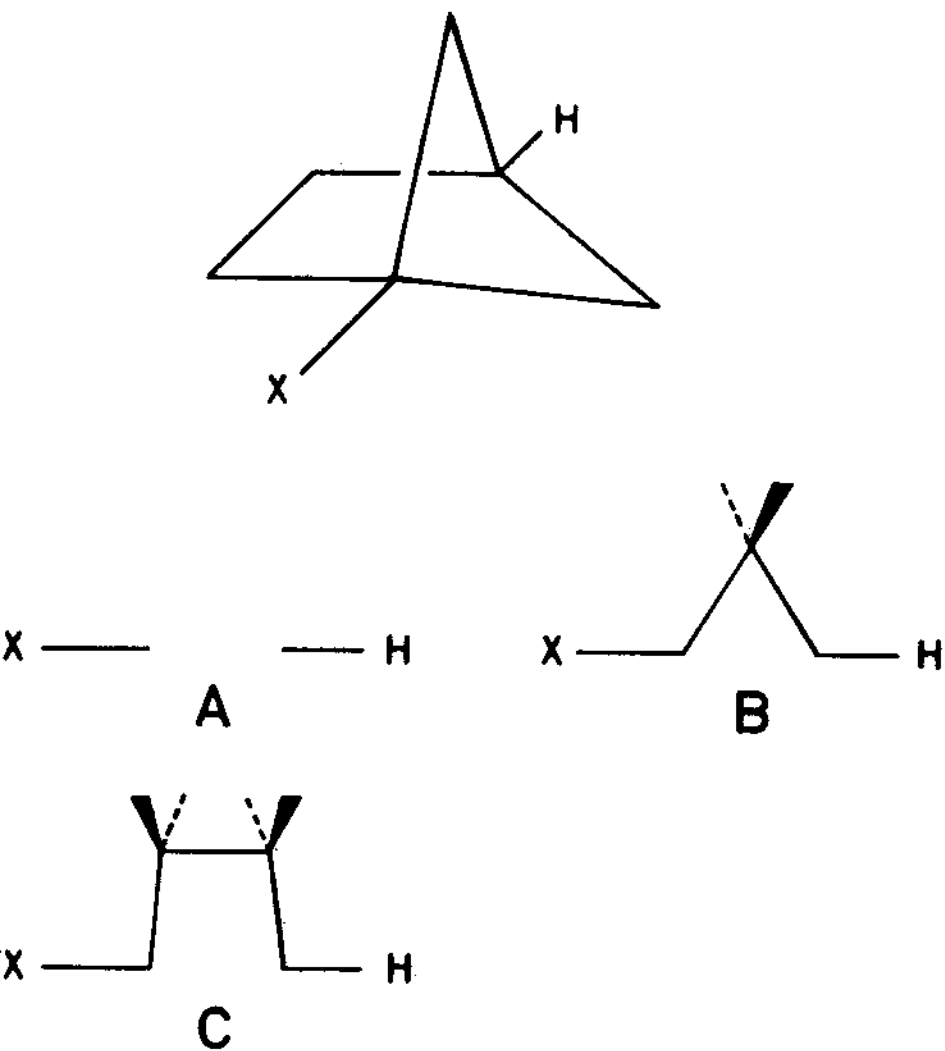


Figura 1

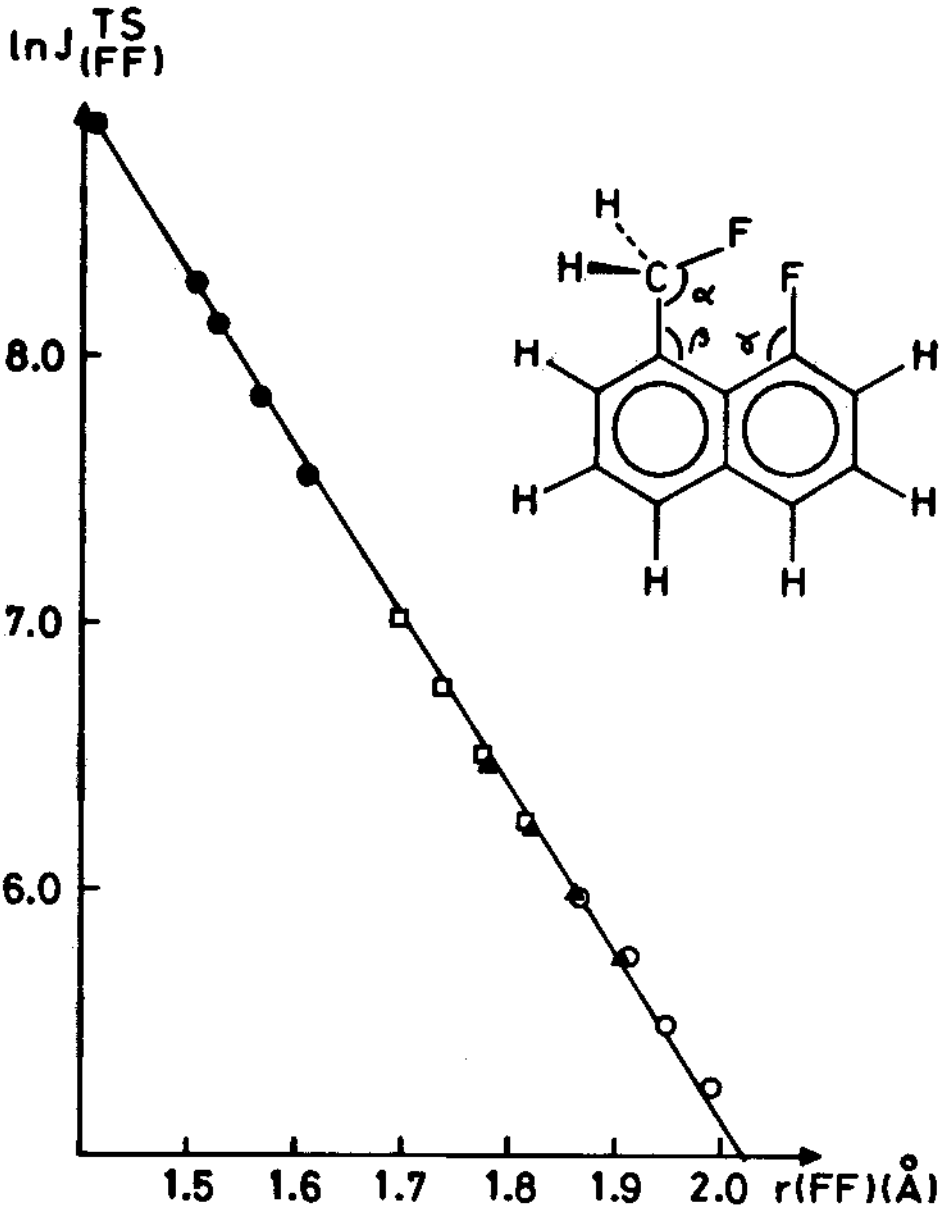


Figura 2

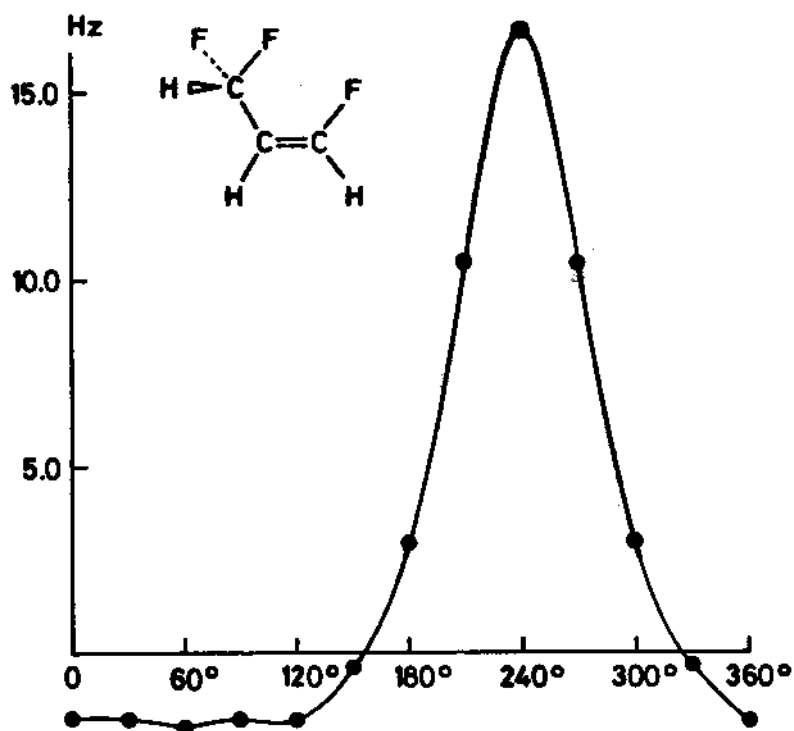


Figura 3

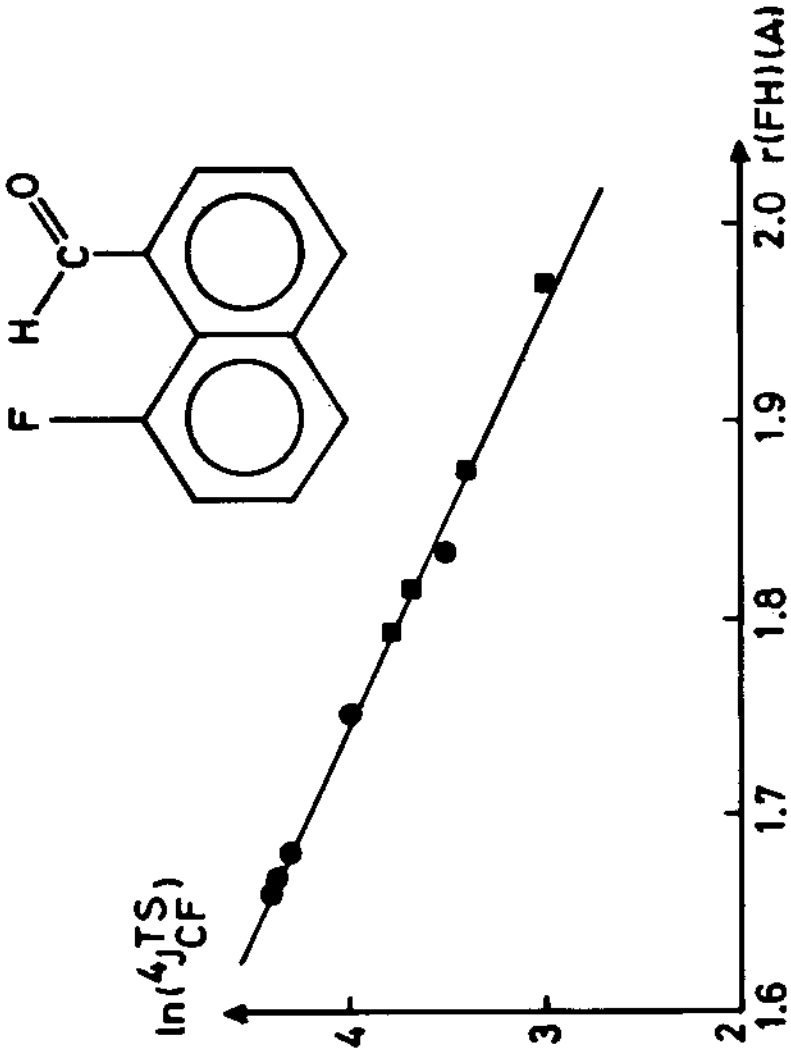


Figure 4

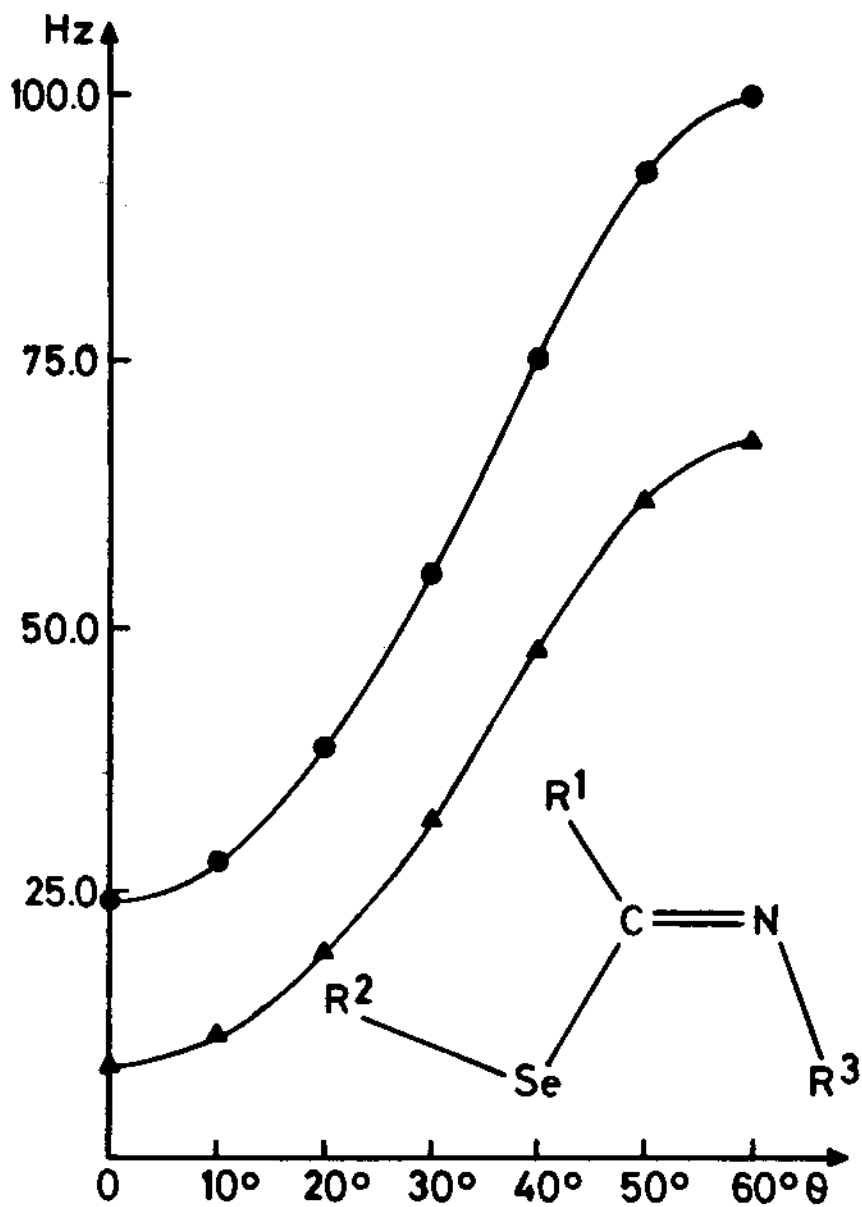


Figura 5

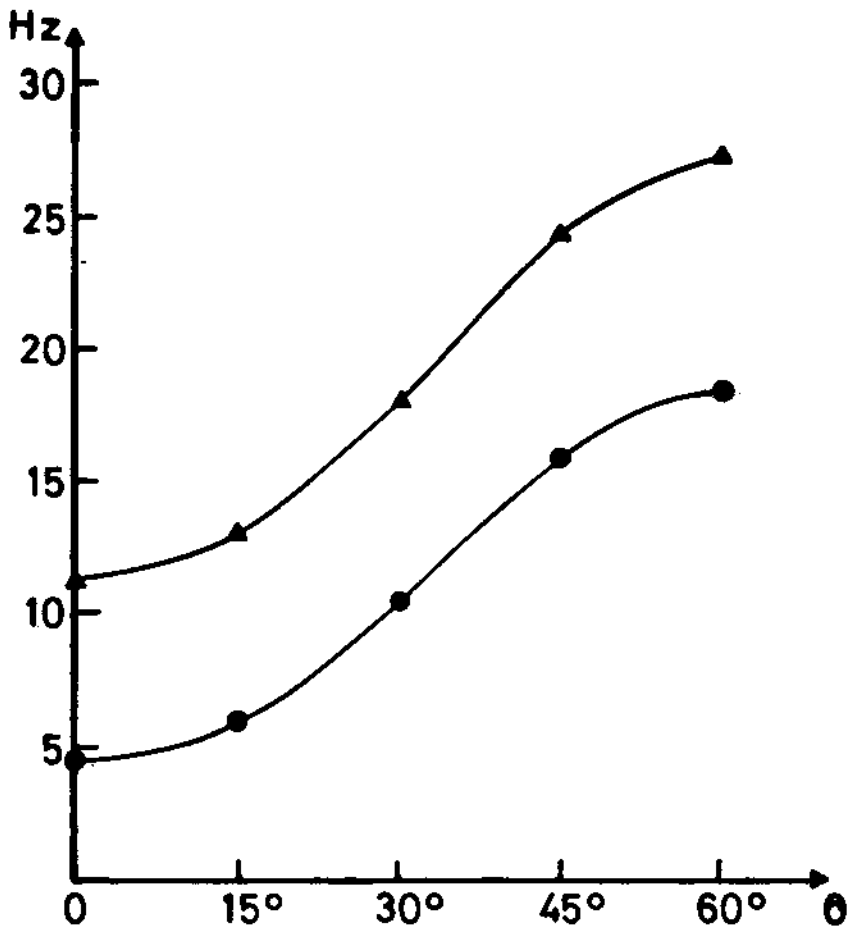


Figura 6

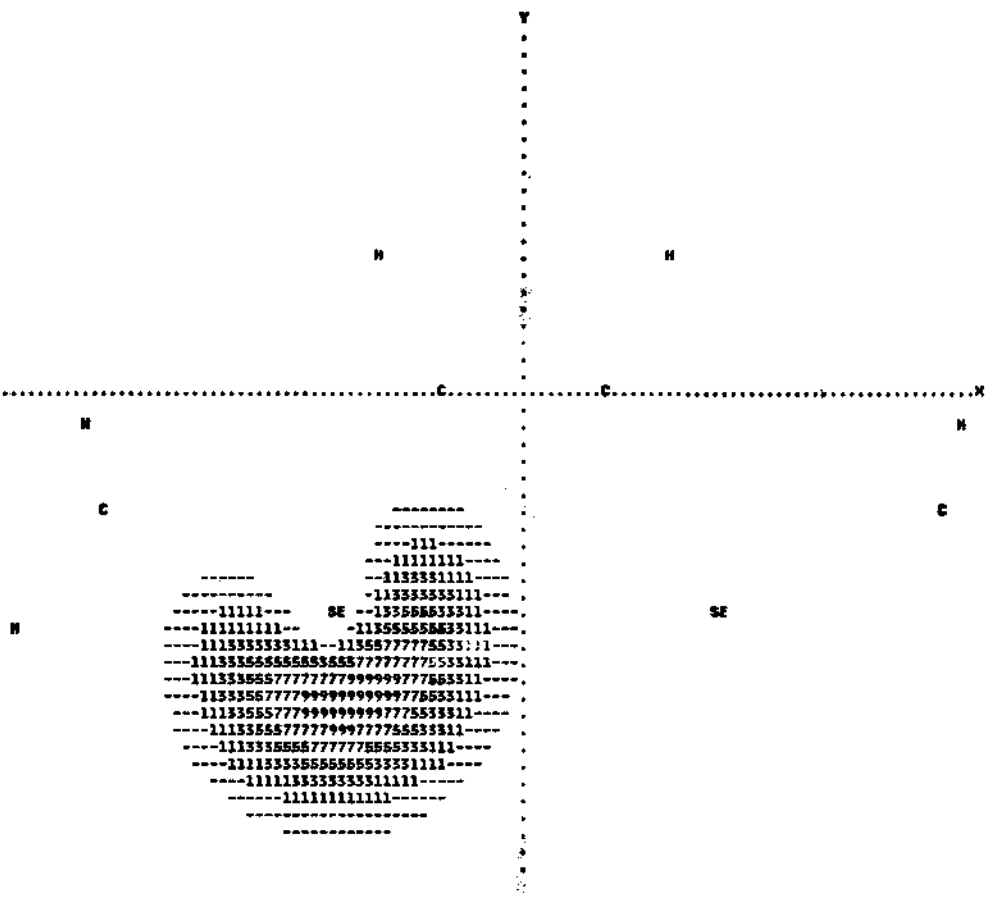


Figura 7a

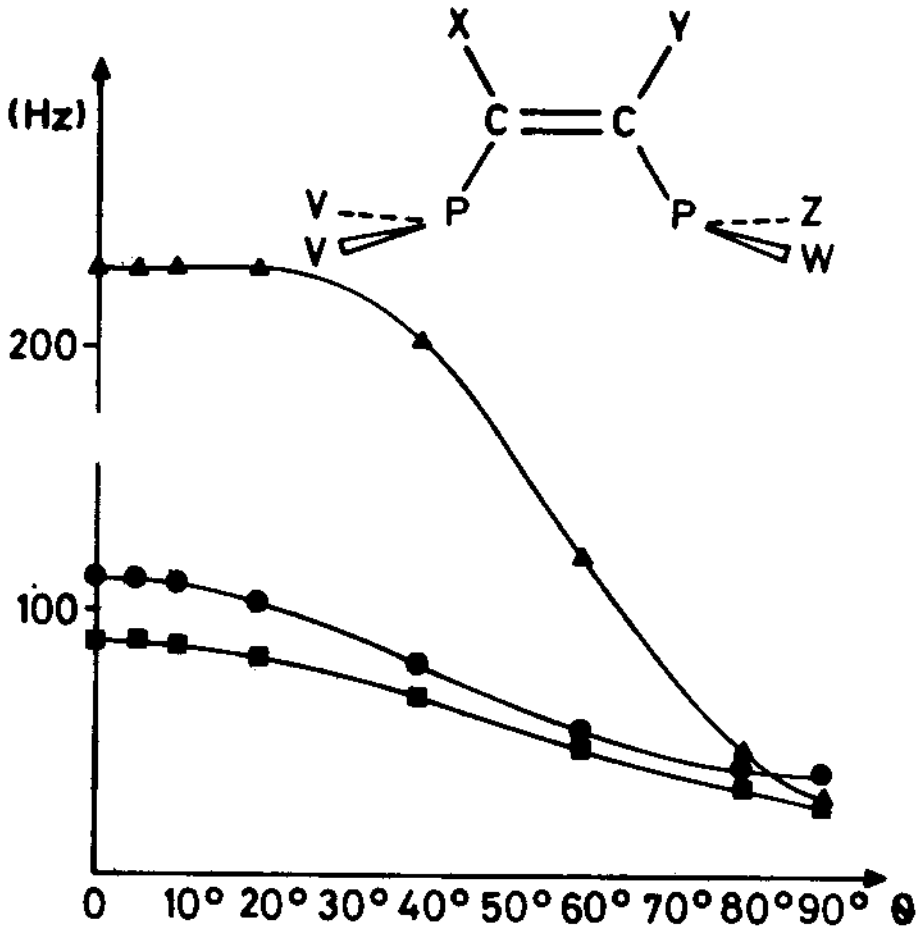


Figura 8

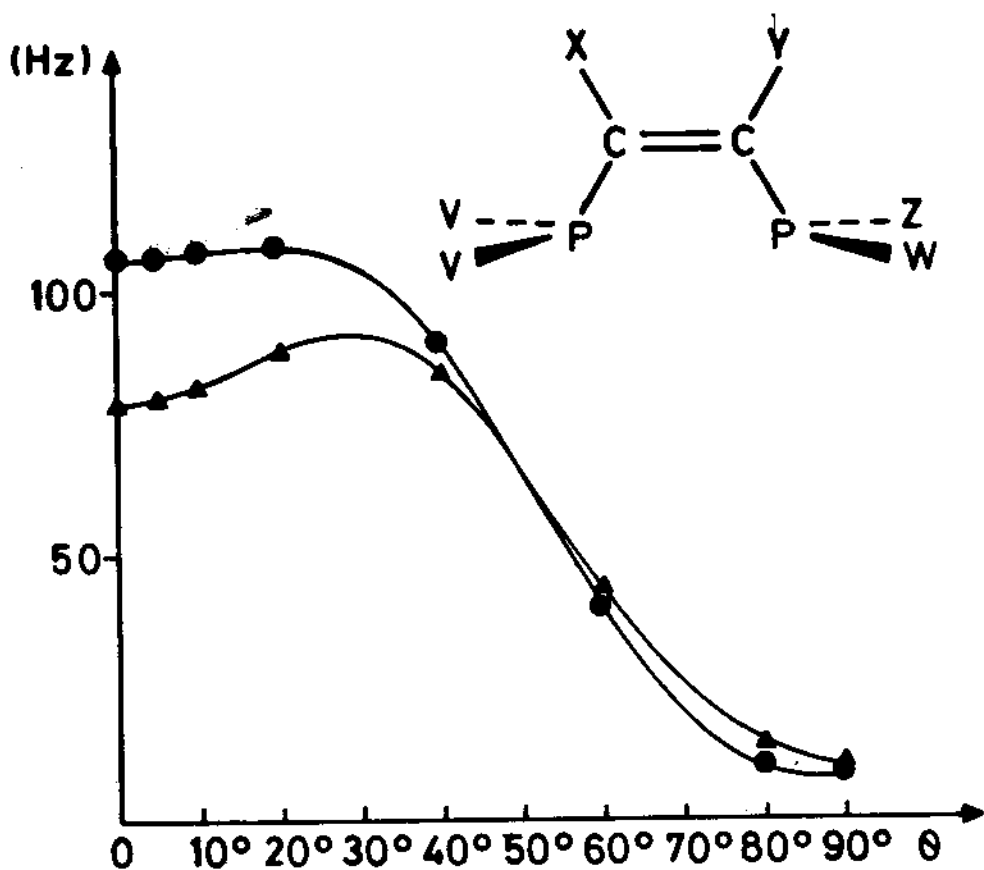


Figura 9

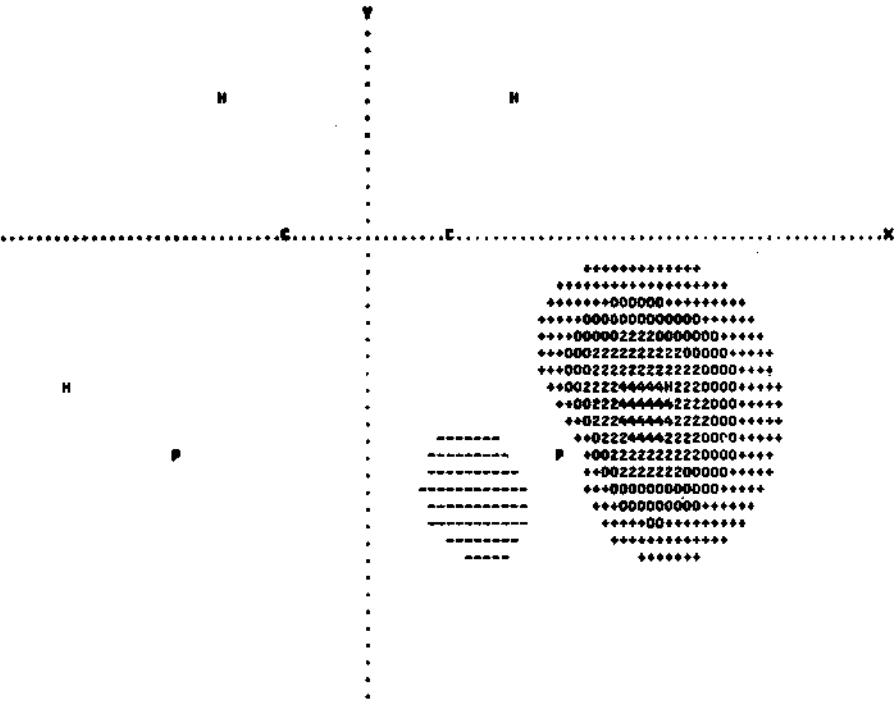
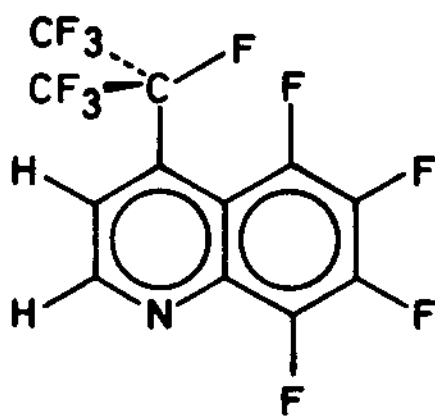
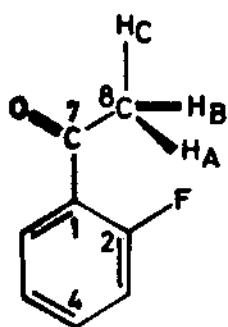


Figura 10b

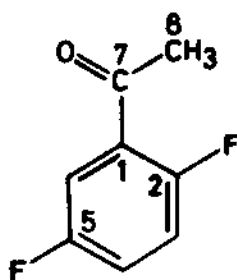


I

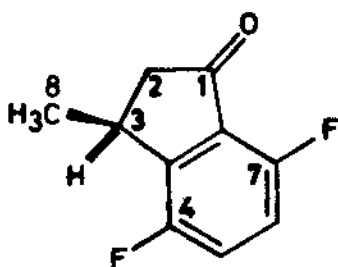
-267-



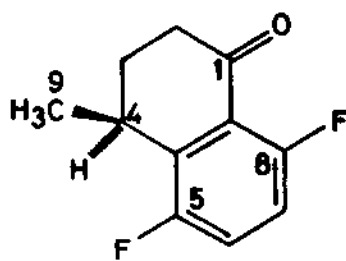
II



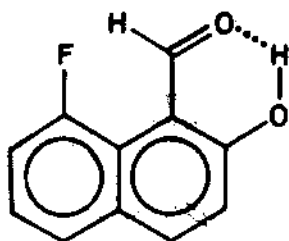
III



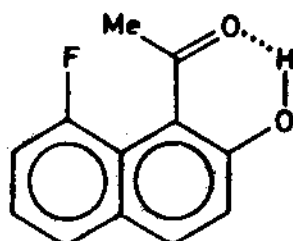
IV



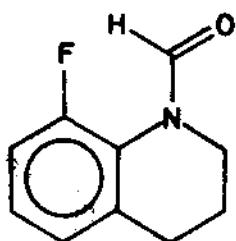
V



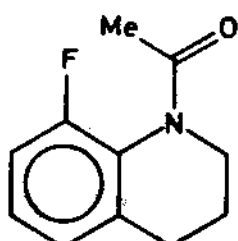
VI



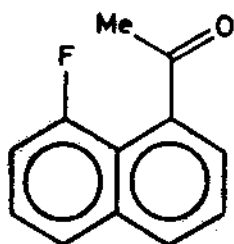
VII



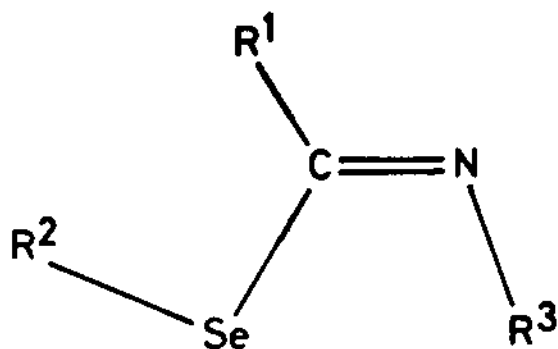
VIII



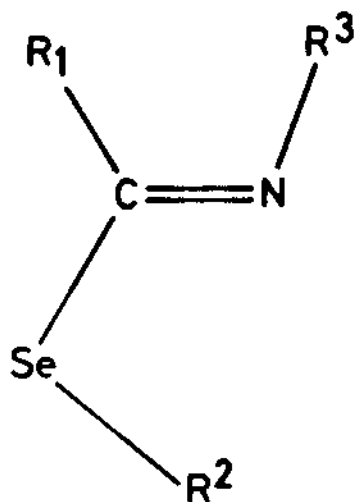
IX



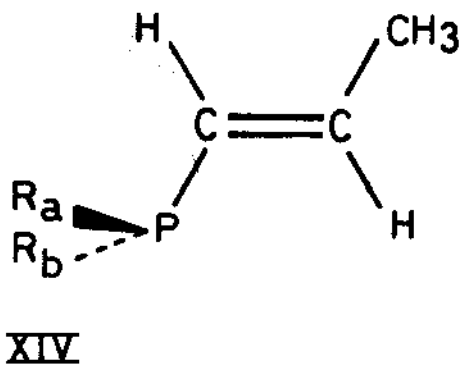
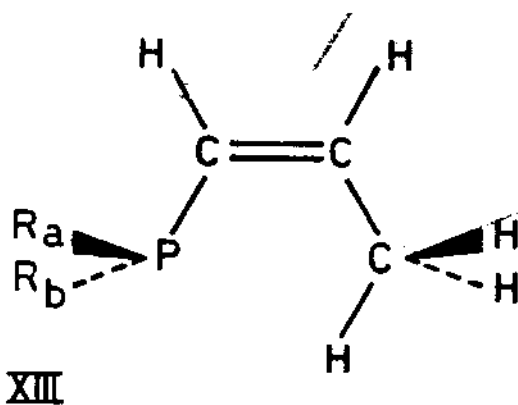
X



XI



XII



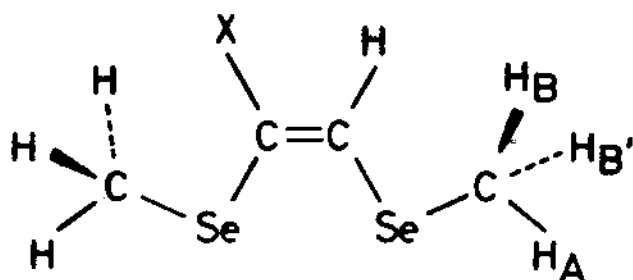
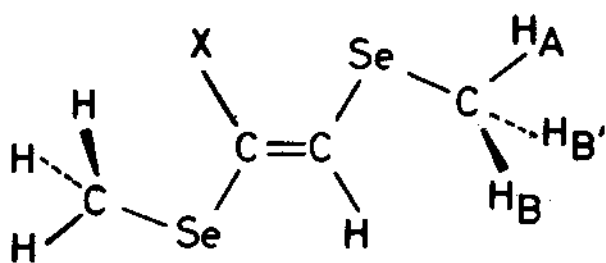
**XV****XVI**

Tabla 1: Análisis IPPP-INDO de la transmisión por caminos múltiples del acoplamiento de Fermi $J(\text{CH})$ en 1-X-biciclo(2.1.1)hexanos. C corresponde al carbono cabeza de puente en posición 1 y H al protón unido al otro carbono cabeza de puente. Los caminos A, B y C se muestran esquemáticamente en la Fig. 1.^{a)}

	X ^H	X = CH ₃	X = CH ₂ OH
A ^b	2,86	2,70	2,62
B ^c	6,37	6,14	5,96
B' = B - A	3,51	3,44	3,34
C ^d	6,69	6,33	6,18
C' = C - A	3,83	3,63	3,56
A + 2B' + C'	13,71	13,21	12,86
Total INDO	13,74	13,09	12,90
Exp. ^e	12,7		

a) Todos los valores están expresados en Hz.

b) Corresponde a la transmisión "through-space" (TS) entre los carbonos cabeza de puente.

c) Corresponde a las contribuciones TS y de 3 enlaces. En B' se descuenta la parte TS.

d) Corresponde a las contribuciones TS y de 4 enlaces. En C' se descuenta la parte TS.

e) Tomado de la Ref./25a/.

Tabla 2: Valores experimentales que muestran que un enlace C-H transmite eficientemente el acoplamiento "through-space" $J(C^{\gamma})$. Estos valores se tomaron de las Refs. /33/ y /34/. (Todos los acoplamientos están expresados en Hz).

Compuesto	A c c o p l a m i e n t o s $^{13}C - ^{19}F$	
II	$J(CH_3, F) = 7,2$	$J(C=O, F) = 3,3$
III	$J(CH_3, F) = 7,3$	$J(C=O, F) = 3,7$
IV	$J(C(2), F) = 0$	$J(C=O, F) = 2,0$
V	$J(C(2), F) = 0$	$J(C=O, F) = 1,6$
VI	--	$J(C=O, F) = 26,2$
VII	$J(CH_3, F) = 15,9$	$J(C=O, F) = 1,3$
VIII	--	$J(C=O, F) = 12,8$
IX	$J(CH_3, F) = 9,5$	$J(C=O, F) < 0,5$
X	$J(CH_3, F) = 9,2$	$J(C=O, F) = 1,1$

Tabla 3: Valores experimentales /45/ de los acoplamientos $^3J(PP)$ en varias vinildifosfinas del tipo esquematizado en las Figs. 8 y 9, con $X = H$; $V = Ph$, y con los otros sustituyentes que se indican en cada caso.

C o m p u e s t o			
Y	Z	W	$^3J(PP)$ (Hz)
CF ₃	Ph	Ph	131
Ph	Ph	Ph	146
t-Bu	Ph	Ph	37
Ph	Ph	Et	146
t-Bu	Ph	Et	45
CF ₃	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	131

BIBLIOGRAFIA

1. J. W. Emsley, J. Feeney y L. H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon, Oxford (1965).
2. J. E. Harriman, Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, Academic, Nueva York (1978).
3. J. Kowalewski, Annual Reps. NMR Spectrosc. 11A, 81 (1982).
4. J. Lounila y J. Jokisaari, Prog. NMR Spectroscopy 15, 249 (1982)
5. J. A. Pople y D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, Nueva York (1970).
6. A. C. Blizzard y D. P. Santry, J. Chem. Phys. 55, 950 (1971); 58, 4714 (1973).
7. R. M. Stevens, R. M. Pitzer y W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 38, 550 (1963).
8. J. Oddershede, en Advances in Quantum Chemistry, Ed. P. O. Löwdin, Academic Nueva York (1978).
9. A. R. Engelmann y R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem. 23, 1033 (1983).
10. P. O. Löwdin, J. Math. Phys. 3, 969 (1962).
11. M. A. Natiello, G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Chem. Phys. Lett. 108, 589 (1984).
12. M. C. Ruiz de Azúa, A. C. Diz, C. C. Giribet, R. H. Contreras y I. D. Rae, Int. J. Quantum Chem. 520, 585 (1986).
13. K. Krogh-Jespersen y M. Ratner, J. Chem. Phys. 65, 1305 (1976) y Theoret. Chim. Acta 47, 283 (1978).
14. M. J. S. Dewar y W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
15. G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Theoret. Chim. Acta 59, 437 (1981).
16. G. E. Scuseria, A. R. Engelmann y R. H. Contreras, Theoret. Chim. Acta 61, 49 (1982).

17. M. F. Guest, V. R. Saunders y R. E. Overill, *Mol. Phys.* 35, 427 (1978).
18. W. S. Lee y J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5184 (1980).
19. A. I. Laaksonen y V. R. Saunders, *Chem. Phys. Lett.* 95, 375 (1983).
20. V. Galasso y G. Fronzoni, *J. Chem. Phys.* 84, 3215 (1986) y 85, 5200 (1986).
21. J. Kowalewski, *Prog. NMR Spectrosc.* 11, 1 (1977).
22. *Specialist Periodical Reports on NMR Spectroscopy*, The Chemical Society, Londres, Ed. G. A. Webb. El Último es el Vol. 17 (1988).
23. A. R. Engelmann, M. A. Natiello, G. E. Scuseria y R. H. Contreras, *Comp. Phys. Comm.* 39, 409 (1986).
24. M. Klessinger y M. Stocker, *Org. Magn. Reson.* 17, 97 (1981); M. Klessinger, H. Van Meegen y K. Wilhelm, *Chem. Ber.* 115, 50 (1982).
25. M. Barfield, E. W. Della y P. E. Pigou, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 5051 (1984).
Para análisis IPPP véase: G. E. Scuseria, J. C. Facelli, R. H. Contreras y A. R. Engelmann, *Chem Phys. Lett.* 96, 560 (1983).
26. J. Hilton y L. H. Sutcliffe, *Prog. NMR. Spectrosc.* 10, 27 (1975).
27. R. H. Contreras, M. A. Natiello y G. E. Scuseria, *Magn. Reson. Rev.* 9, 239 (1985).
28. R. D. Chambers, L. H. Sutcliffe y G. J. Tiddy, *Trans. Faraday Soc.* 66, 1025 (1970).
29. W. J. Crwickshank y R. A. Sparks, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 258, (1960).
30. J. Hilton y L. H. Sutcliffe, *Spectrochim. Acta* 32A, 201 (1976).
31. F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7747 (1973).
32. M. A. Natiello y R. H. Contreras, *Chem. Phys. Lett.* 104, 568 (1984).
33. R. H. Contreras, C. G. Giribet, M. A. Natiello, J. Pérez, I. D. Rae y J. Weigold, *Aust. J. Chem.* 38, 1779 (1985).
34. I. D. Rae, A. Staffa, A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, *Aust. J. Chem.* 40, 1923 (1987).

35. R. H. Contreras, M. A. Natiello, M. F. Tufró y D. G. de Kowalewski, Z. Phys. Chem. 267, 289 (1986).
36. R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet, Magn. Reson. Chem. 24, 675 (1986).
37. A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa, R. H. Contreras y G. A. Aucar, Magn. Reson. Chem. 25, 883 (1987).
38. C. O. Meese y W. Walter, Magn. Reson. Chem. 23, 327 (1985).
39. M. Duncan y M. J. Gallagher, Org. Magn. Reson. 15, 37 (1981).
40. H. O. Gavarini, M. A. Natiello y R. H. Contreras, Theoret. Chim. Acta, 68, 171 (1985) y referencias allí citadas.
41. R. H. Contreras, H. O. Gavarini y M. A. Natiello, J. Comp. Chem. 8, 265 (1987).
42. A. C. Diz, R. H. Contreras, M. A. Natiello y H. O. Gavarini, J. Comp. Chem. 6, 647 (1985).
43. I. Johannsen y H. Eggert, J. Am. Chem. Soc. 106, 1240 (1984).
44. Programa MOMAP (QCPE 313), J. Spanget-Larsen, Universidad de Indiana, Bloomington, Indiana, USA.
45. A. J. Carty, D. K. Johnson y S. E. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 101, 5612 (1979).
46. Programa CNINDO 3.3.3, M. D. Beer, NMR Program Library, Daresbury, Warrington, WA4 4AD, U.K.
47. M. B. Ferraro, M. A. Natiello y R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem. 30, 77 (1986).
48. M. B. Ferraro, D. G. de Kowalewski, R. H. Contreras y F. S. Ortiz, Chem. Phys. 118, 325 (1987).

SOME EXPERIMENTAL ASPECTS OF ELECTRON CORRELATION
IN MOLECULES

by

R. A. BONHAM and R. S. BARBIERI

SOME EXPERIMENTAL ASPECTS OF ELECTRON CORRELATION
IN MOLECULES

R. A. Bonham*

Departamento de Química
Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal 676, 13560
São Carlos, SP, Brasil

and

R. S. Barbieri
Department of Chemistry
Indiana University
Bloomington, IN 47405, U. S. A.

(Abstract)

Electron impact spectroscopy employing high energy (28 keV) electrons has been used to obtain the absolute generalized oscillator strength (GOS) for molecular nitrogen as a function of momentum transfer. Sum rules of the GOS were employed to obtain the X-ray incoherent scattering factor, $S(K)$, as a function of momentum transfer, K . Comparison of the experiment with the results of a near Hartree-Fock molecular wave function calculation of $S(K)$ revealed the effect of electron correlation on the compared quantity. It is argued that these results form the most sensitive test of the effects of ground state electron correlation so far observed by experimental means.

(Resumo)

Espectroscopia por impacto de electrons empregando electrons de alta energia tem sido utilizado para obter a força do oscilador generalizado (FOG) absoluto para nitrogênio molecular como função da transferência de momento, K . A regra da soma da FOG foi empregada para obter o fator de espalhamento incoerente de raio X, $S(K)$, como

*Palestra proferida em português.

uma função da transferência de momento K . Comparação do experimento com os resultados de $S(K)$, calculados com uma função de onda molecular Hartree-Fock revela efeitos de correlação eletrônica na quantidade comparada. É que estes resultados formam o teste mais sensível do efeito de correlação eletrônica do estado fundamental até agora observados por meio experimental.

I. Introduction

We wish to present the results of some new experiments which we believe demonstrate the effects of electron correlation in a very sensitive manner. We have employed the technique of high energy (28 keV) electron impact spectroscopy (HEEIS) to obtain the relative generalized oscillator strength (GOS) for molecular nitrogen [1]. The GOS has been placed on an absolute scale by use of a variant of the Bethe sum rule valid for molecules [2]. The GOS was measured at a number of different scattering angles and, hence, different values of the momentum transfer K . The GOS, for a fixed scattering angle, was measured as a function of the energy loss, E , over a range of zero to 1,000 eV and theoretical data were added beyond 1,000 eV to yield a complete description of the GOS. The complete GOS was then used to obtain the X-ray incoherent scattering factor, $S(K)$, by means of a well known sum rule of the GOS [2]. Because $S(K)$ is closely related to the Fourier transform of the electron pair correlation function we can expect it to show electron correlation effects in a sensitive manner. In recent years a number of studies of the type outlined here have been reported in the literature [3,4].

The very first descriptions of experiments of our type were given already in the 20's [5] and while the theoretical treatments were fairly sophisticated the attempts at experimental observation were less than satisfactory. It has only been with the advent of modern technology that the ideas already expressed more than 60 years ago have been successfully brought into fruition [3,4,6]. It needs to be recognized that unlike electric moments and spectroscopic observations which yield only a single number, the measurement of a function such as $S(K)$ over a significant number of values of K yields a complete picture of an important density quantity. In principle certain other experiments such as the $(e, 2e)$ method yield direct measurements of density quantities but so far their utility to study electron correlation has been inhibited by the poor energy resolution required to obtain a reasonable coincidence count rate [7].

II. Theory

The fundamental quantity in this study, which is directly proportional to the measured scattered electron intensity, is the GOS which can be related to the wave function of the target species as

$$1.) \quad d f(K(E), E) / dE = \frac{28}{v} (E - E_v) E \left| \langle \psi_0 \left| \sum_{n=1}^M Z_n e^{iK \cdot R_n} - \sum_{i=1}^N e^{iK \cdot r_i} \right| \psi_v \rangle \right|^2 / K(E)^2$$

for excitations to the continuum and

$$f(K(E_v), E_v) = E_v \left| \langle \psi_0 \left| \sum_{n=1}^M Z_n e^{iK \cdot R_n} - \sum_{i=1}^N e^{iK \cdot r_i} \right| \psi_v \rangle \right|^2 / K(E_v)^2$$

for discrete excitations [2,8]. The sums above are over all M nuclei of atomic number Z_n in the molecule as well as over all the N electrons in the molecule. The expectation values are carried out between the ground electronic state and the ν th excited state. The momentum transfer is defined as

$$2.) \quad K(E)^2 = k_1^2 + k(E)^2 - 2k_1 k(E) \cos \theta$$

where k_1 is the incident electron momentum, $k(E)$ is the momentum of the scattered electron which has lost the amount of energy E to the target and suffered a deflection of θ , the scattering angle, during the collision.

If the experimental intensity which is normally collected over a finite energy loss range at a constant scattering angle is corrected to constant momentum transfer and if the small missing portion of the tail of the energy loss spectrum is obtained from a theoretical model then it is possible to obtain sum rules of the GOS. Some of these sum rules reduce exactly to expectation values for the electronic ground state of the molecule. The most useful of these for the work presented here are the Bethe sum rule in its molecular form as [2b,c]

$$3.) \quad S(0, \vec{K}) = \sum_{\nu} f(\vec{K}, E_{\nu}) + \int_{I_1}^{\infty} dE df(\vec{K}, E)/dE = N + \sum_{n=1}^M Z_n^2 / (1760 M_n)$$

and the $S(-1, \vec{K})$ sum rule given as [2a]

$$4.) \quad S(-1, \vec{K}) = \sum_{\nu} E^{-1} f(\vec{K}, E_{\nu}) + \int_{I_1}^{\infty} dE E^{-1} df(\vec{K}, E)/dE = S(\vec{K})/K^2$$

where $S(\vec{K})$ is the X-ray incoherent scattering factor which is exactly expressible as the ground state expectation value

$$5.) \quad S(\vec{K}) = \langle \psi_0 | | Z_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} - e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i} |^2 | \psi_0 \rangle = | \langle \psi_0 | Z_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} - e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i} | \psi_0 \rangle |^2$$

and where summations over n and ν are to be understood. If the elastic line contribution, the inelastic rotational-vibrational-translational excitations where the final electronic state is still the ground state, to the GOS is omitted then the sum rules simplify approximately to [2c]

$$6.) \quad S_I(0, \vec{K}) = N$$

and

$$7.) \quad S_I(-1, \bar{K}) = S_I(\bar{K})/\bar{K}^2 = (N + \langle \psi_V \psi_T | \int_0^\infty dr_{12} P_0(r_{12}) \sin Kr_{12} / \bar{K} r_{12} \\ - \int dr_1 P(r_1) \int dr_2 P(r_2) \sin \bar{K} r_{12} / \bar{K} r_{12} | \psi_T \psi_V \rangle) / \bar{K}^2$$

where the rotational averaging has been carried out [9] and the remaining terms are averaged over the vibrational and translational motion. The function $P_0(r_{12})$ is the electron pair correlation function which is defined as [10]

$$8.) \quad P_0(r_{12}) = r_{12}^2 \int d\Omega_{r_{12}} \int dr_2 P_2(R_n, r_2 + r_{12}, r_2; r_2 + r_{12}, r_2, R_n)$$

where P_2 is the diagonal second order molecular density matrix which is averaged over all orientations in space of the inter-electron position vector, r_{12} , and since P_2 is in a body fixed co-ordinate frame the dependence on the nuclear position vectors is fixed by the geometry of the molecule and the vibrational averaging. The quantity P denotes the molecular one electron density [10]. We may write the one electron density term as a classical or Coulomb electron pair correlation function as

$$9.) \quad P_0^{c1}(r_{12}) = r_{12}^2 \int d\Omega_{r_{12}} \int dR P(R + r_{12}/2) P(R - r_{12}/2)$$

and the difference between the two pair correlation functions can be recovered from the experiment by Fourier transformation as

$$10.) \quad P_0(r_{12}) - P_0^{c1}(r_{12}) = (2/\pi) \int_0^\infty d\bar{K} [S_I(\bar{K}) - N] \sin \bar{K} r_{12}.$$

Because $P_0^{c1}(r_{12})$ should be relatively insensitive to electron correlation and since $\Delta P_0(r_{12}) = P_0(r_{12}) - P_0^{c1}(r_{12})$ is the small difference between two large numbers we can anticipate that $\Delta P_0(r_{12})$ will display the effects of correlation in a very sensitive manner. It is also possible to obtain information on the intracule function which is defined as [11]

$$11.) \quad h(r_{12}) = P_0(r_{12})/r_{12}^2.$$

This function appears in the asymptotic limit of $S_I(\bar{K})$ as

$$12.) \quad \lim_{K \rightarrow \infty} [S(\bar{K}) - N] = (2/\bar{K}^4) \bar{h}(\bar{K}) + O(\bar{K}^{-6})$$

where the bar over h indicates V-T averaging and the result is obtained by use of the cusp condition of the intracule function which

was first derived by Smith and Thakkar [11]. A second relation employing the intracule function can be obtained by integration of $S(\bar{K}) - N$ weighted by \bar{K}^2 as

$$13.) \quad [1/(2\pi)^3] \int_0^\infty d\bar{K} \bar{K}^2 [S_I(\bar{K}) - N] = \bar{h}(\theta) - \int dr \langle \rho(r)^2 \rangle_{VT}$$

where the last term on the right, could be relatively insensitive to electron correlation effects since it is a function only of the one electron density function. We may also consider the limit as \bar{K} approaches zero which can be written as [4]

$$14.) \quad \lim_{\bar{K} \rightarrow 0} S_I(\bar{K}) = (\bar{K}^2/3) [\langle r^2 \rangle + \langle r_1 r_2 \cos \theta_{12} \rangle - (\mu_e \cdot \mu_e)/2] + O(\bar{K}^4)$$

with all ground state expectation values V-T averaged and μ_e is the electronic contribution to the permanent dipole moment. We may use Eq. 14 to define a kind of average angle between two electron position vectors relative to the center of mass of the body frame or principle axis co-ordinate system as [4,11,12]

$$15.) \quad \tau_r = \cos \bar{\Omega}_{12} = \langle r_1 r_2 \cos \theta_{12} \rangle / \langle r^2 \rangle$$

which should be particularly sensitive to angular correlation. Note that τ_r is bounded as $-1 \leq \tau_r \leq 1$. Finally it is of interest to point out that the integral over $S(\bar{K}) - N$ yields an energy related to the electron-electron repulsive potential energy as [1]

$$16.) \quad (2/\pi) \int_0^\infty d\bar{K} [S_I(\bar{K}) - N] = V_{ee} - V_{ee}^{cl}$$

where

$$17.) \quad V_{ee} = \int_0^\infty dr_{12} P_0(r_{12})/r_{12}$$

is the V-T averaged electron-electron repulsive potential energy and

$$18.) \quad V_{ee}^{cl} = \int_0^\infty dr_{12} P_0^{cl}(r_{12})/r_{12}$$

is its classical or Coulomb counterpart.

If a near molecular Hartree-Fock (HF) wave function is available for the molecule under study we may compute values for all of the quantities given above and form the differences between the experimental prediction and the HF prediction. These differences, referred to as Δ functions, yield the electron correlation contribution to the quantities in question by virtue of the fact that

$S(K)$ is linearly related to the energy (Eq. 16) and the potential energy is related to the total energy through the Virial theorem. A second type of Δ function can be defined if very accurate wave functions for the ground states of the constituent atoms of the molecule are available. These wave functions should be capable of yielding in excess of 90 % of the atomic correlation energy. For each property outlined above we can calculate the result for each constituent atom averaged over all angles of orientation. The sum of the property over all constituent atoms of the molecule yields the separated atom limit for the property and hence the corresponding Δ function yields the binding energy contribution. Unfortunately the necessary atomic quantities are not yet available for the atoms of greatest interest (C, N and O). The quantity of primary interest in this paper is the Δ function

$$19.) \quad \Delta S_I(\bar{K})_{COR} = S_I(\bar{K})_{EXP} - S_I(\bar{K})_{HF}$$

which displays the effect of electron correlation on the X-ray incoherent scattering factor. It must be kept in mind that $S_I(\bar{K})_{HF}$ is the theoretical value of $S(K)$ computed with an HF or near HF molecular wave function.

III. Experimental

The details of the experimental technique have been given elsewhere [13]. Scattered electron intensities are measured at fixed scattering angles over an energy loss range extending from zero to 1,000 eV. An incident energy of 28 keV was employed to guarantee the validity of the first Born approximation [1]. These intensities are then converted to relative GOS values by use of the equation

$$20.) \quad df(K(E), E)/dE = I_{kin}(\theta, E) [I_{EXP}(\theta, E) - B] K_{Kol}(E) / F_{ex}(\theta, E)$$

where I_{kin} is a purely kinematic factor given as [16]

$$21.) \quad I_{kin}(\theta, E) = (E(1-\beta^2)k_i [K(E)^2 - E^2/4c^2]^2) / (4k_f K(E)^2 [1 - (E/2c)^2 (1-\beta^2)^{1/2}]),$$

with β the ratio of the electron velocity to the velocity of light, c , K_{Kol} is the Kollath correction [14] for the fact that the resolution of the energy analyzer varies with energy loss and is given as [15]

$$22.) \quad K_{Kol}(E) = [E_o / (E_o - E)]^{2/3},$$

I_{EXP} is the experimentally measured scattered intensity, B is a

-287-

constant background correction and F_{ex} is a correction for electron exchange scattering given as

$$23.) \quad F_{ex}(\theta, E) = 1 - (K(E)/k_i)^2 + (K(E)/k_i)^4$$

with k_i , k_f and $K(E)$ defined in terms of the incident energy, E_0 , energy loss, E , and scattering angle θ as

$$24.) \quad k_i^2 = E_0(1 + E_0/4c^2),$$

$$25.) \quad k_f^2 = k_i^2 - E[1 + (E_0/2c^2) - (E/4c^2)]$$

and

$$26.) \quad K(E)^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \theta.$$

Note that all the equations used above have been corrected for the effects of relativity.

In order to obtain the sum rules outlined in the previous section of this paper we must correct the data for the finite resolution of the energy analyzer, convert the intensities from constant scattering angle to constant momentum transfer and extrapolate the data at high energy loss to infinity. It is possible to express the exact sum rule $S(-1, \bar{K})$ in terms of the experimentally determined ones which include the effect of the resolving power of the electron energy analyzer as [17]

$$27.) \quad S(-1, \bar{K}) = S(-1, \bar{K})_{EXP} - \langle x^2 \rangle S(-3, \bar{K})_{EXP} + \langle x^3 \rangle S(-4, \bar{K})_{EXP}$$

where the moments of the experimental resolution factor, $\langle x^n \rangle$, are estimated from the shape of the elastic intensity, $I(E)_{e1}$, as

$$28.) \quad \langle x^n \rangle = \int dE (E - \bar{E})^n I(E)_{e1} / \int dE I(E)_{e1}$$

and

$$29.) \quad \bar{E} = \int dE E I(E)_{e1} / \int dE I(E)_{e1}$$

where the integrations are over the width of the elastic line. It is of interest to note that the resolution correction vanishes in the case of the Bethe sum rule.

In order to correct the sum rules from constant angle to constant momentum transfer we assume that the GOS can be accurately represented by the first two terms in a McLaurin's series expansion in $K(E)^2$ about the binary encounter value $\bar{K}^2 = E_0 \sin^2 \theta$ [18]. Further, we may expand $K(E)^2$ in the same way as the GOS but in terms of the energy loss E about the average energy loss $\bar{E} = E_0 \sin^2 \theta$ with the result

$$30.) \quad K(E)^2 - \bar{K}^2 = (E - E_0 \sin^2 \theta)^2 / 4E_0$$

which leads to the approximate relation

$$31.) \quad df(\bar{K}, E)/dE = df(K(E), E)/dE - (E - \bar{E})^2 [d/dK^2] df(K(E), E)/dE.$$

Eq. 31 can be used to get sum rules in terms of the constant momentum transfer \bar{K} in terms of constant angle sum rules as

$$32.) \quad S(k, \bar{K}) = S(k, \theta) - ([d/dK^2] S(k+2, K) - \bar{E} [d/dK^2] S(k+1, K) + (\bar{E}^2/4E_0) [d/dK^2] S(k, K))$$

where the slopes of the sum rules as a function of K are estimated from the constant angle sums obtained for many different angles.

The problem of obtaining the missing large energy loss data is solved by fitting a hydrogenic model for the GOS to accurately measured ($\pm 3\%$) data points at energy loss values between 500 and 1,000 eV. The model used can be written in the form [19]

$$33.) \quad df(K, E)/dE = [N_t E(E-I)^{1/2} \xi^2 P](\xi^2 [4(K+q_c)^2 - (q_c^2 + \xi^2)] - 6\lambda \xi q_c (K+q_c) + \lambda^2 (3q_c^2 + \xi^2)) / [3\pi K^6 (q_c^2 + \xi^2)^3]$$

where

$$q_c = (E - K^2 - I + \xi^2) / 2K$$

$$P = [2\pi\gamma / (1 - \exp(-2\pi\gamma))] \exp(-2\gamma \arctg[\xi(E-I)^{1/2} / (\xi^2 - Kq_c)])$$

and

$$\gamma = \lambda / (E-I)^{1/2}$$

with N_t the effective number of electrons in the atomic core, I is the ionization potential of the core electrons, ξ is the orbital exponent of a Slater orbital wave function description of the core electrons and λ is the effective ion charge which the ejected electron feels. In applying this correction I was set equal to the experimental value of the ionization potential and λ was set equal to one. The values of N_t , λ and ξ were then adjusted to fit the experimental data at large E and also to match its slope. The best fits were normally obtained when $I = \lambda^2 = \xi^2$ which is the choice for a hydrogen like ion.

While all of the corrections discussed above were routinely made they were always small in the region where the GOS had its largest values. A detailed error analysis showed that the largest errors occurred from the uncertainty in the scattering angle [13]. The simple

-209-

formula $\Delta K^2 = 2E_0 \theta \Delta \theta$ was found to yield an excellent estimate of the uncertainty in K^2 which varied from 1.7 to 0.25 % as θ varied from 0.6° to 4.0° . Because $S(K)$ obtained by Bethe sum rule normalization is proportional to K^2 the relative error in $S(K)$ from the angle uncertainty is the same as the error in K^2 . A more detailed error treatment is given elsewhere [13]. These errors such as the statistical error in the number of events recorded were always found to be smaller than the angle uncertainty. The other major sources of uncertainty came from the theoretical tail correction and the background correction. The tail correction error was bounded from above and below by using a tail correction of the form

$[df(K, E_L)/dE] (E_L/E)^a$ where E_L is the energy loss of the last experimental point and a is a parameter chosen to be 3.5 to obtain a lower bound on the missing area and the value obtained from a least squares fit of the last few data points, all collected with a statistical accuracy of 3 %, which provided an upper bound to the missing area. The latter value of a was usually found to be around 2.5. The final value of $S(K)$ was obtained using the hydrogenic model as described above. The lower bound to $S(K)$ was found to be quite close to the value we obtained using the hydrogenic tail and the difference was close to the angle uncertainty. The upper bound was close to the hydrogenic tail values for small scattering angles but became unrealistically large for angles greater than 2 degrees. The background correction became important at the larger angles and is the major contributor to the uncertainty.

IV. Results

The results are shown in Fig. I for $\Delta S_I(\bar{K})_{COR}$ and are compared with the predictions of an extensive configuration interaction (CI) calculation using a Gaussian basis set which yields slightly more than 50 % of the molecular correlation energy [20]. Our $\Delta S_I(\bar{K})_{COR}$ values were obtained by subtracting near HF results for $S(K)$ [21] from our experimental values. Note that the agreement is excellent for small K values but the uncertainties increase enormously for the larger angles. Further experimental effort will be required to determine the exact behavior at large values of K . To do this it will be necessary to collect data to higher values of the energy loss to reduce the uncertainty caused by use of the theoretical tail correction and to obtain a better experimental documentation of the background correction.

In Table I a list of numerical values of $S(\bar{K})$ are given and in Table II values of some properties derived from the data are presented. Note that with the exception of the large K data all bounds and uncertainties are less than 10 % of the observed correlation

effect. This can be compared with the 50 % or larger uncertainties associated with Compton scattering or $(e,2e)$ experiments [7,22].

We conclude that the calculations by Breitenstein et al [20] are in agreement with the experimental results but that their assumption as to the behavior of the missing correlation contribution from the core electrons is incorrect. One would expect on the basis of helium like atoms with large nuclear charge that the correlation effect should spread to larger values of K as the nuclear charge is increased.

V. Acknowledgements

We wish to thank the National Science Foundation (NSF) for their support through grant CHE-8600746. We also wish to thank the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for their support of RAB and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for a fellowship for RSB. RAB also wishes to thank Professors José Carlos Nogueira, Ione Iga and Lee Mu-Tao of the Universidade Federal de São Carlos and Professors Gerson G. B. de Souza and Cecelia de Souza of the Universidade Federal do Rio de Janeiro for their hospitality.

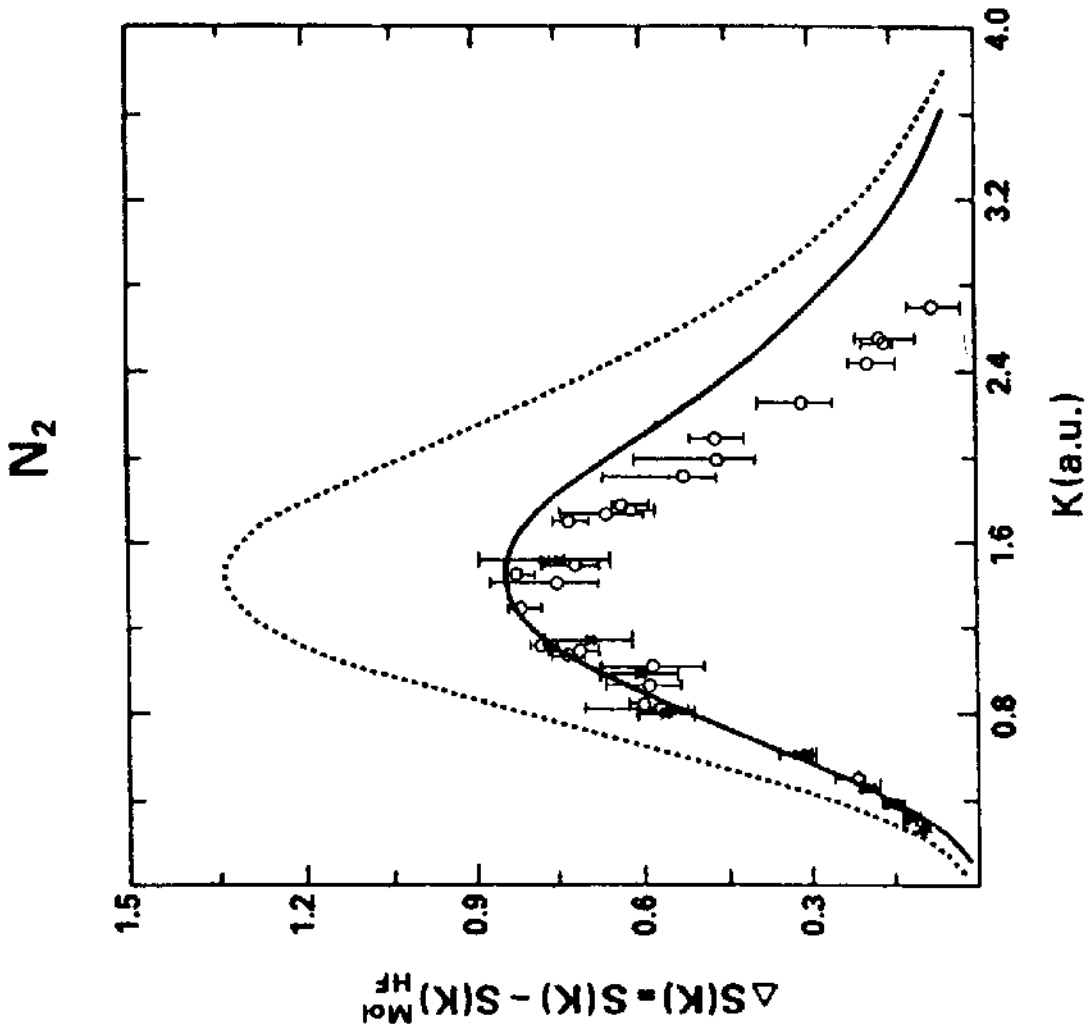


Fig. 1

Figure I. Comparison of $\Delta S_I(\vec{k})_{COR}$ experimental values with theoretical results. The solid line is the result from Ref. 20 while the dotted line is an extrapolation proposed in the same reference based on the assumption that the missing core correlation contribution has the same shape as the valence shell curve. The experimental points given as open circles were taken from Ref. 4, the stars are from Ref. 3 and the squares are from this study.

Table I. Experimental Values of $S_I(\bar{K})_{\text{EXP}}$ and $\Delta S_I(\bar{K})_{\text{COR}}$
as a Function of \bar{K}

\bar{K}	$S_I(\bar{K})_{\text{EXP}}$	$\Delta S_I(\bar{K})_{\text{COR}}$
0.51	1.18	- 0.22
0.82	2.54	- 0.58
0.83	2.55	- 0.61
0.95	3.23	- 0.59
1.02	3.63	- 0.58
1.09	3.83	- 0.74
1.10	3.94	- 0.72
1.11	3.88	- 0.79
1.29	4.76	- 0.82
1.43	5.43	- 0.75
1.45	5.43	- 0.83
1.51	5.78*	- 0.73*
1.71	6.51*	- 0.73*
1.73	6.66*	- 0.66*
1.75	6.77*	- 0.62*
1.76	6.79*	- 0.63*
1.90	7.32*	- 0.52*
2.05	7.81*	- 0.46*
2.09	7.91*	- 0.46*
2.24	8.41*	- 0.32*
2.42	9.29*	- 0.20*
2.53	9.49*	- 0.19*
2.55	9.51*	- 0.18*
2.66	9.61*	- 0.09*

* These values are to be considered as lower bounds as the background, B, was chosen to be the smallest possible value.

Table II. Some Expectation Values Derived From $\Delta S_I(\bar{k})_{\text{COR}}$

Property	Result
$\langle r_1 r_2 \cos \theta_{12} \rangle / \langle r^2 \rangle$	- 0.616 (Ref. 4)
$\Delta \bar{h}(0)$	15 ± 4
$[\Delta V_{ee} - \Delta V_{ee}^{\text{CI}}]_{\text{COR}}$	- 1.1 ± 0.4 Ryd a.u.'s

VI. Bibliography.

- * The Permanent Address of this Author is: Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405, U.S.A.
- 1.) R. A. Bonham and M. Fink, High Energy Electron Scattering, (Van Nostrand-Reinhold Co., New York, 1974).
 - 2.) (a) V. I. Bahzhanov, Teor. Eksp. Khim. 12, 226 (1976).
(b) I. Shimamura, J. Phys. B 15, 93 (1982).
(c) R. A. Bonham and G. G. B. de Souza, J. Chem. Phys. 79, 134 (1983).
 - 3.) S. N. Ketkar and R. A. Bonham, Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp. 20, 627 (1986).
 - 4.) R. A. Bonham and R. S. Barbieri, Quimica Nova 11, 29 (1988).
 - 5.) A. H. Compton and S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment, (D. Van Nostrand Co., New York, 1935) Second Edition.
 - 6.) T. Iijima and T. Mitsuhashi, Chem. Phys. Lettrs. 109, 195 (1984).
 - 7.) A-M. Grisogono, J. Mitroy, R. Pascual, G. Stefani and E. Weigold, J. Phys. B 21, 895 (1988) and A. D. Bawagan, C. E. Brion, E. R. Davidson and D. Feller, Chem. Phys. 113, 19 (1987).
 - 8.) M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. 43, 297 (1971); M. Inokuti, Y. Itikawa and J. E. Turner, Rev. Mod. Phys. 50, 23 (1978).
 - 9.) T. Iijima, R. A. Bonham and T. Ando, J. Phys. Chem. 67, 1472 (1963).
 - 10.) F. L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, (McGraw-Hill, New York, 1968).
 - 11.) A. J. Thakkar in Density Matrices and Density Functionals, (D. Reidel Pub. Co., New York, 1987), Eds. R. Erdahl and V. H. Smith, Jr., page 553.
 - 12.) J. L. Krause, J. D. Morgan, III, and R. S. Berry, Phys. Rev A 35, 3189 (1987).
 - 13.) R. S. Barbieri and R. A. Bonham, To be Published.
 - 14.) R. Kollath, Ann. der Phys. 27, 721 (1936).
 - 15.) K. H. Gaukler, Z. Physik 196, 85 (1966).
 - 16.) R. A. Bonham and C. Tavard, J. Chem. Phys. 39, 469 (1973).
 - 17.) H. F. Wellenstein and R. A. Bonham, Chem. Phys. Lettrs. 15, 530 (1972).
 - 18.) R. A. Bonham, Chem. Phys. Lettrs. 18, 454 (1973).
 - 19.) M. J. Brothers and R. A. Bonham, J. Phys. B 17, 4235 (1984).
 - 20.) M. Breitenstein, H. Mayer and A. Schweig, Z. Naturforsch. 39a, 1208 (1984).
 - 21.) J. Epstein and R. F. Stewart, J. Chem. Phys. 66, 4057 (1977).
 - 22.) A. J. Thakkar, J. W. Liu and W. J. Stevens, Phys. Rev. A 34, 4695 (1986).

Lista de participantes da VI^a Escola Latino Americana
de Química Teórica.

Brasília

- Nestor Santos Correia
- Antônio Luciano de A. Fonseca
- Luis Miguel Reyes Pinto
- Marçal de Oliveira Neto
- Armando de Mendonça Maroja
- Marco Cezar Barbosa Fernandes
- Zolacir Trindade de Oliveira Junior
- Paulo Hora Acioli

Goiás

- Maria Suely Pedrosa

Minas Gerais

- Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
- Heloisa H.R. Schor
- Jadson Cláudio Belchior
- Evaldo Lúcio Teixeira
- Luiz Marques de Oliveira
- José Rachid Mohallem
- Chantal Prevost

Paraná

- Moisés de Aquino

Recife

- Kaline Rabelo Coutinho
- Tasso Roberto de Melo Sales
- Nivan Bezerra da Costa Jr.
- Jeremias Borges da Silva
- Christiane Philippini Ferreira Borges dos Sa
- Silvio R.A. Canuto
- Manuel de Jesus Cunha Braga
- Alfredo Mayall Simas

Rio de Janeiro

- Claudio José de Araujo Mota
- Mauri José Baldini Cardoso
- Hosam A. A. Rehim
- Luci Martins Viana
- Mario Antônio Chaer Nascimento
- Ira M. Brinn
- Eduardo Hollauer
- Diana Guenzburger
- Claudio Costa Neto
- Anibal Omar Caride
- José Maria Pires
- Arthur Eduardo de Serpa Vieira
- Suely Reis Nogueira de Silva
- Sonia Regina Alves NOgueira de Sá
- Ney Vermon Vugman
- Kleber Carlos Mundim
- Susana Isabel Zanette
- Carlos Eduardo Bielschowsky
- Ana Cecilia de Azevedo e Souza
- Gerardo Gerson B. de Souza
- Joice Pereira Terra e Souza
- Heloisa Helena Valério Ferreira
- Suely Menth
- Juan José Gonçalves Oreiro
- Eliane Alves da Costa
- Rosana Janot Martins
- Aldo Soares Cardoso
- Ademãtio Iris da Silva Júnior
- Heloisa Maria Boechat Roberty
- Carlos Alberto Lucas
- Liane Franco Pitombo
- Marcelo de Lima Bastos
- Sergio Ricardo Nogueira de Souza
- Paulo Cesar Muniz Lacerda Miranda
- Julio Murilo T. dos Santos
- Antonio Luiz de Almeida
- Mario Giambiagi
- Myriam Malvina Segre de Giambiagi

Salvador

- Raimundo Muniz Teixeira Filho
- Luiz Augusto Carvalho Malbouisson
- Antonio Moreira de C. Sobrinho
- Maria das Graças Reis Martins

São Paulo

- Eduardo Santini
- Sergio Emanuel Galembeck
- Levi Gonçalves dos Santos
- Alejandro Lopez Castillo
- Osmar Moraes da Silva
- Ronaldo Mathiazzi
- José Silvério Edmundo Germano
- Orville Wayene Day Jr.
- Francisco Bolivar Correto Machado
- Herbert Florey M. da Costa
- Ricardo Celeste
- Roberval Stefani
- Paulo Antônio Marinho
- João Bosco Lucena de Oliveira
- Juan Omar Machuca Herrera
- Yuji Takahata
- Elisabete Suto
- Paulo Roberto Livotto
- Harley Paiva Martins Filho
- Nelson Henrique Morgon
- Márcia Miguel Castro Ferreira
- Yoshiyuki Hase
- Milan Trsic
- Fúlvia Stamato
- Luiz Carlos Gomide Freitas
- José Manuel Riveros
- Yvonne Primerano Mascarenhas
- Francisco José de Martinez Concha
- Maria Letícia Murta Vale
- Bernadete M. Rulff

Argentina

- Rubén Horacio Contreras
- Julián Echave
- Claudia Gloria Giribet
- Rodolfo Roberto Blekofsky
- Ruiz de Azúa Martín César
- Claudio Cavasotto
- Gustavo A. Aucar
- Nélida María Peruchena
- Sergio Adrian Maluendes
- Emilce Ethel Ottavianelli

Bolivia

- Pedro Crespo Alvizuri

Chile

- Renato R. Contreras

Cuba

- Luis René Sierra Medina
- Juan Jorge Parera Lopez

Espanha

- Ramón Carbó

Estados Unidos

- Aron Kuppermann
- Russell Bonham

Israel

- Jacob Katriel

México

- Rodolfo Octavio Esquivel Olea
- María Villa Villa
- Marco Antonio Mora D.
- José Francisco Recamier Angelini
- Gabriel Jesus Vazquez Torres

Uruguay

- Carlos Fernando Z. Sánchez
- Elena Laura C. Izaguirre
- José Bonito Rama Pons
- Fernando Gualberto Ortega Saine
- Margot Paulino Zunini de Blumenfeld
- Kenneth Irving
- Maria hansz Astengo
- Sandra Norino A. Cuiba

Suécia

- Osvaldo Goscinski

Venezuela

- Fernando Ruette
- Maximo Garcia Sucre

França

- Alexandre Laforgue