

# Estudio entre el tensor anapolo magnético de segundo orden y el tensor asociado al poder rotatorio.

Gabriel I. Pagola<sup>1\*</sup>, P. Provasi<sup>2</sup>, Marta B. Ferraro<sup>1</sup>, S. Pelloni<sup>3</sup>, P. Lazzeretti<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, IFIBA, CONICET,

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional del Noreste, IMIT, CONICET, Corrientes, Argentina

<sup>3</sup>Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Modena, Italia.

\*Correo electrónico: gpagola@df.uba.ar

El anapolo de la susceptibilidad magnética, permite caracterizar la respuesta de la nube electrónica de una molécula en presencia de un campo magnético  $\mathbf{B}$  independiente del tiempo cuyo rotor  $\mathbf{C}$  es uniforme y no nulo. El tensor anapolo de segundo rango se define a través de las segundas derivadas de la energía de interacción de la molécula respecto de las componentes de  $\mathbf{B}$  y de  $\mathbf{C}$ . Como se ha visto en un trabajo previo[1], en el caso de tener un medio ordenado (o bien tener una molécula aislada) las componentes diagonales del tensor anapolo, calculadas en el sistema de coordenadas correspondiente a los ejes principales de la susceptibilidad magnética, son invariantes de medida y tienen diferente signo para los enantiómeros L y D de una molécula quiral (consecuentemente, lo mismo es válido para la traza del tensor). Razón por la cual estas magnitudes, en principio, pueden ser medidas experimentalmente.

En este trabajo se hace un estudio comparativo entre el tensor *anapolo* y el tensor asociado al *poder rotatorio*. Tomando como sistema modelo la molécula  $\text{O}_2\text{H}_2$ , se estudian la variación de la traza y de las componentes diagonales de ambos tensores en función del ángulo diedro (H-O-O-H), analizando particularmente el cero intermedio en el gráfico de la traza de ambos tensores que se produce entre los diedros  $80^\circ$  y  $100^\circ$ . Estos cálculos se efectúan a tanto a nivel DFT como CC(SD).

Energía de una molécula en función del campo magnético y del gradiente del campo:

$$W = W^{(0)} - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta - \chi_{\alpha,\beta\gamma} B_\alpha B_{\beta\gamma}$$

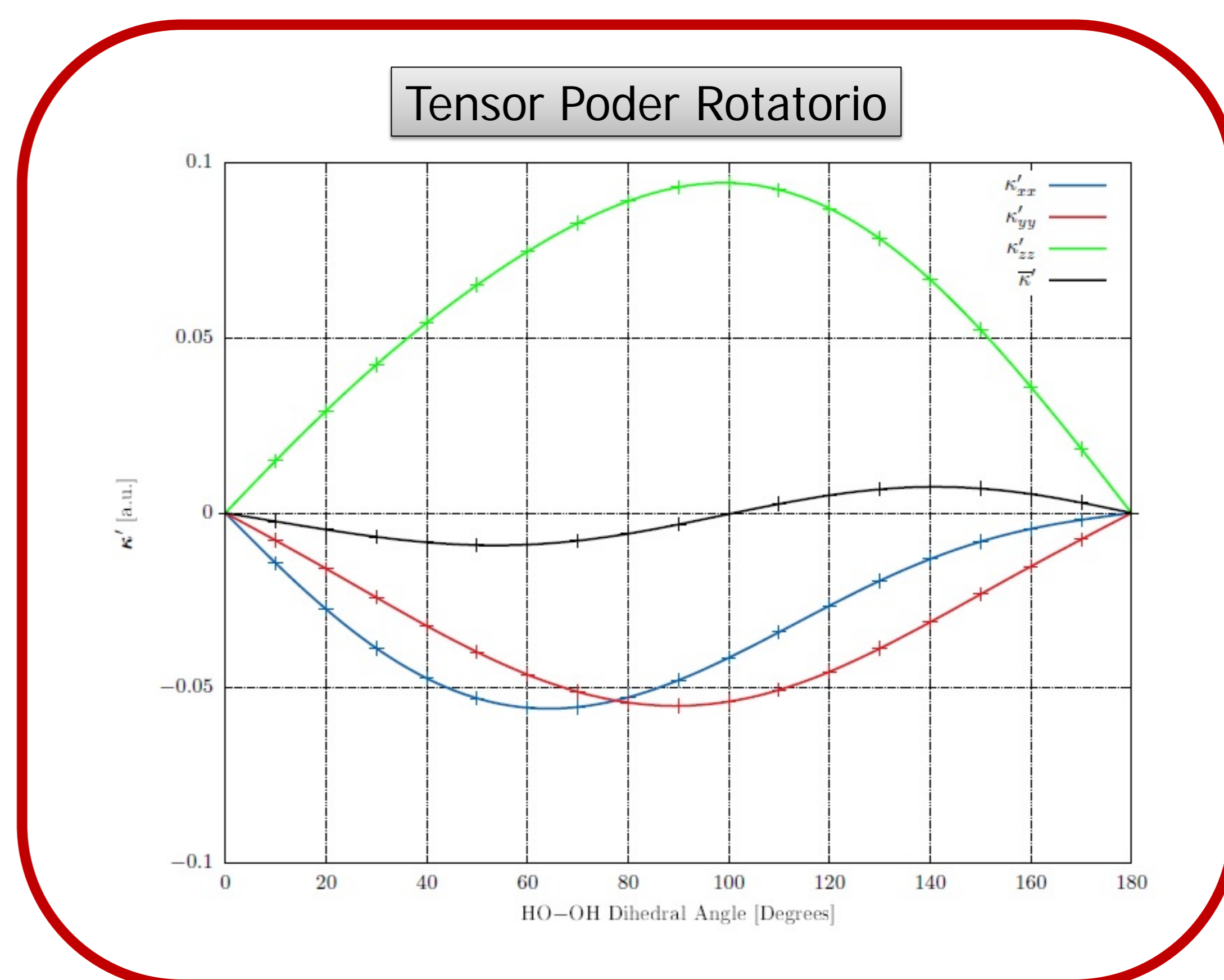
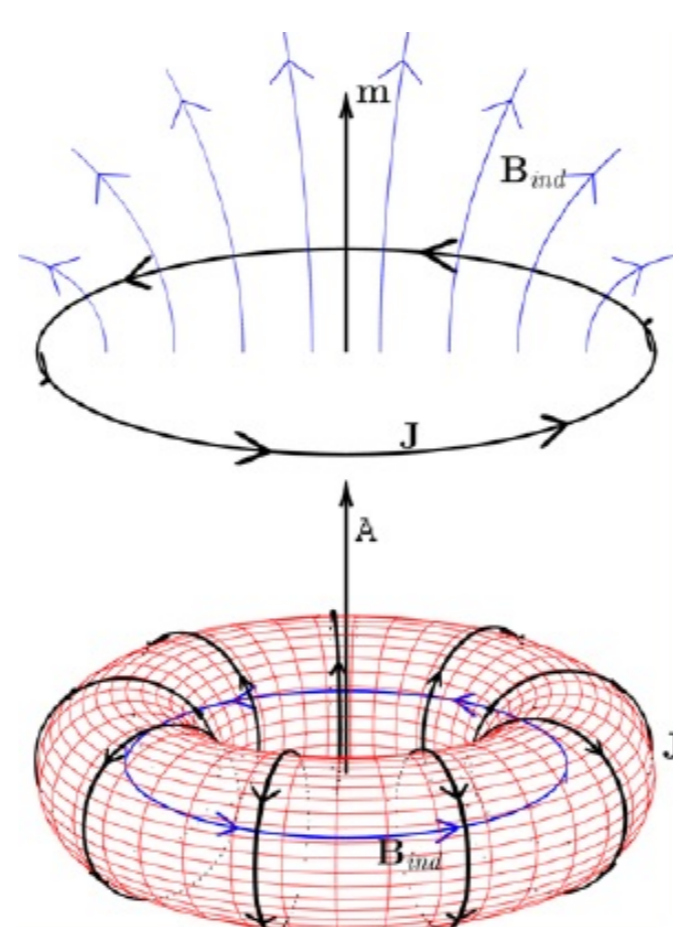
Se define el vector anapolo como:

$$-\frac{\partial W}{\partial C_\lambda} = \mathcal{A}_\lambda \iff \mathbf{C} = (\nabla \times \mathbf{B})$$

Mientras que el tensor anapolo (de segundo orden) como:

$$a_{\gamma\delta} = -\frac{\partial^2 W}{\partial B_\delta \partial C_\gamma} = \frac{\partial \mathcal{A}_\gamma}{\partial B_\delta} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \chi_{\alpha\beta,\delta}$$

Se define el pseudo-escalar a través de la traza:  $\bar{a} = \frac{1}{3} a_{\gamma\gamma}$



Se muestran las curvas calculadas a nivel DFT-B3LYP.

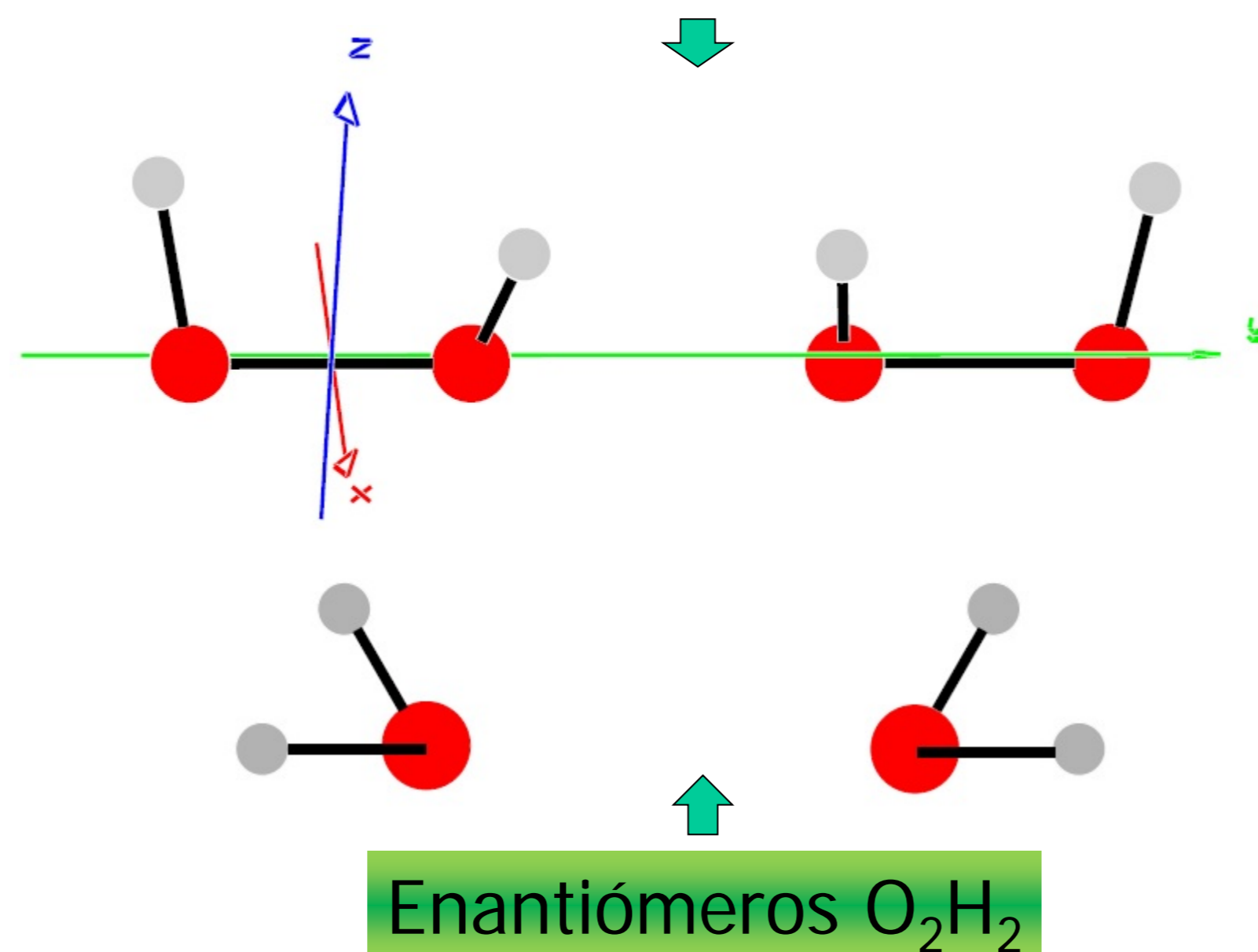
Tensor asociado al Poder Rotatorio

$$\kappa'_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2\omega}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \Im \{ \langle a | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{m}_\beta | a \rangle \}$$

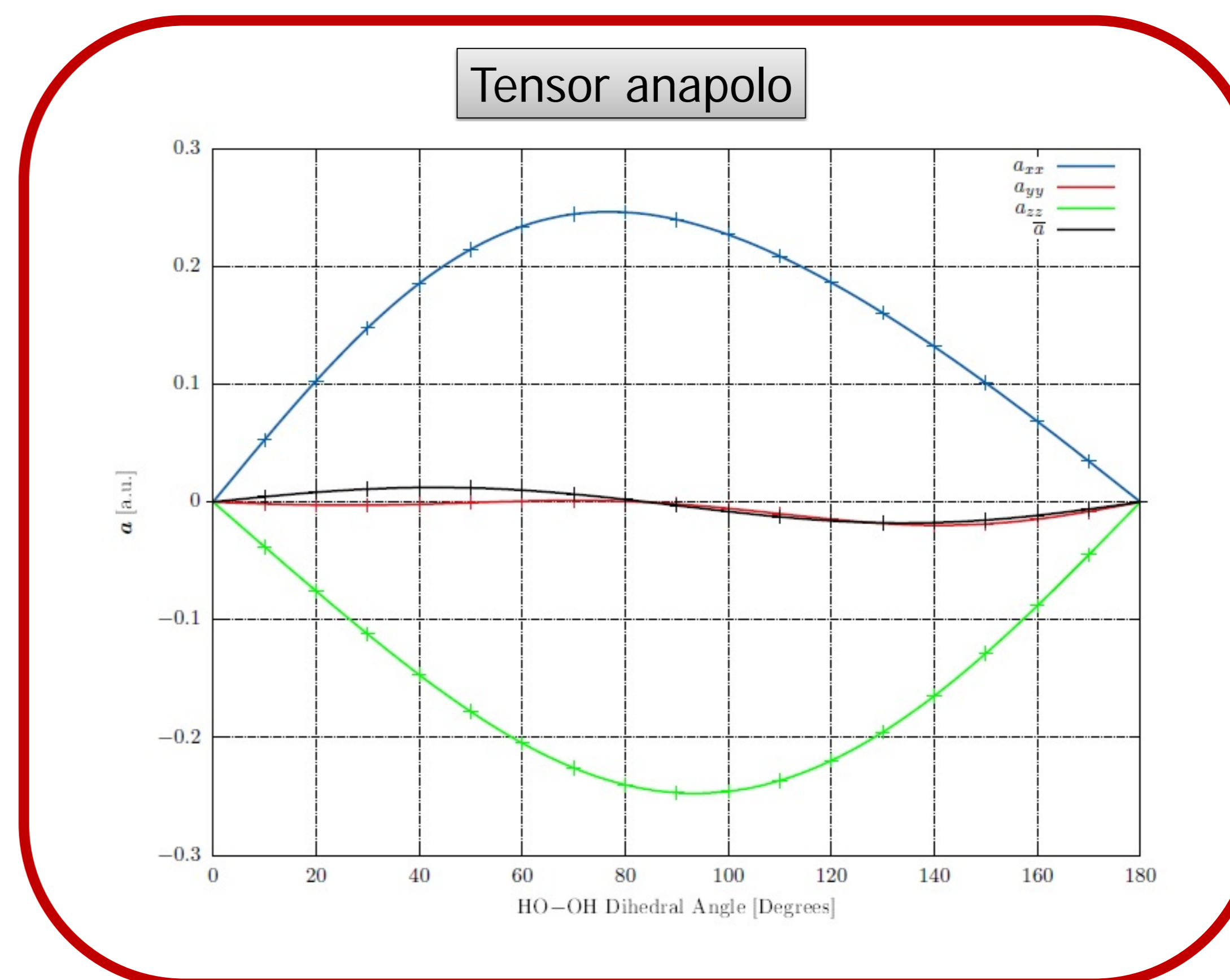
Donde  $\hat{\mu}_\alpha$  y  $\hat{m}_\beta$  son los momentos dipolares eléctrico y magnético

Análogamente se define el pseudo-escalar:  $\bar{\kappa}' = \frac{1}{3} \kappa'_{\alpha\alpha}$

Sistema de coordenadas



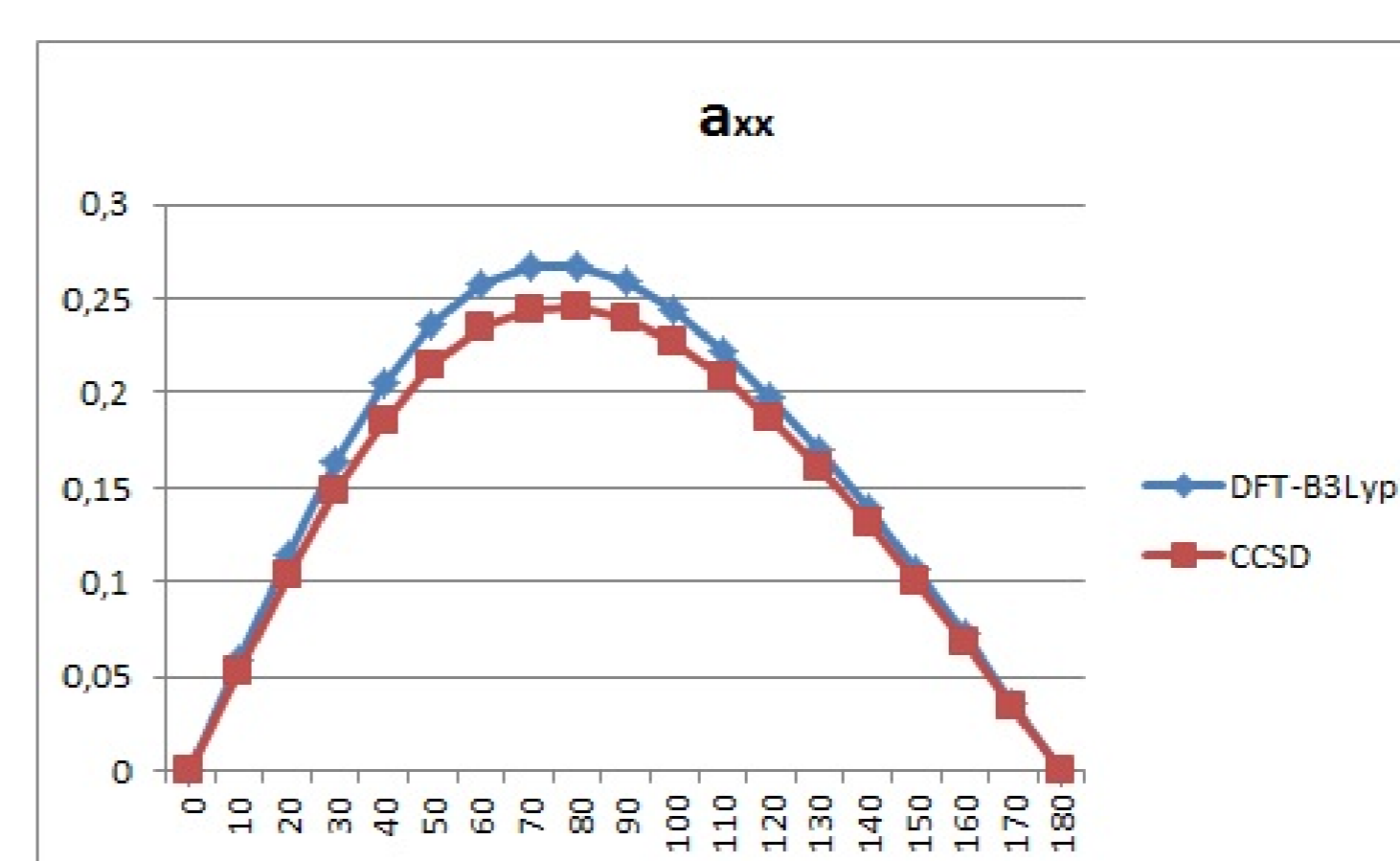
Enantiómeros  $\text{O}_2\text{H}_2$



• En los gráficos de  $\bar{\kappa}'$  y  $\bar{a}$  versus diedro se observa que ambas propiedades valen cero en 3 puntos. Dos de las raíces corresponden a los ángulos  $0^\circ$  y  $180^\circ$  en los cuales la geometría de la molécula es plana. Pero en ambas curvas hay un cero intermedio que no está asociado a la simetría de la molécula.

• Para el anapolo, la componente  $a_{xx}$  es siempre positiva, mientras que la componente  $a_{zz}$  es siempre negativa. Ambas tienen su máximo en valor absoluto cerca del diedro  $80^\circ$ . La compensación entre ambas produce el cero intermedio de  $\bar{a}$ .

• Similarmente para el tensor  $\kappa'$ , las componentes  $\kappa'_{xx}$  y  $\kappa'_{yy}$  son negativas y  $\kappa'_{zz}$  es positiva, dan lugar al cero intermedio de  $\bar{\kappa}'$ .



Los cálculos a nivel DFT-B3LYP y a nivel CC(SD) dan resultados cualitativamente similares.

[1] "Magnetizabilities of Diatomic and Linear Triatomic Molecules in a Time-Independent Nonuniform Magnetic Field"; P.F. Provasi, G.I. Pagola, M.B. Ferraro, S. Pelloni, P. Lazzeretti; Journal of Physical Chemistry A, (2013) – DOI: 10.1021/jp408969k

[2] "Theoretical estimates of the anapole magnetizabilities of  $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}_2$  cyclic molecules for  $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se},$  and  $\text{Te}$ "; G. I. Pagola, M. B. Ferraro, P. F. Provasi, S. Pelloni, P. Lazzeretti; The Journal of Chemical Physics 141, 094305 (2014); DOI: 10.1063/1.4893991