



APLICACIONES

TEMAS ESPECIALES

Hamiltoniano molecular PERTURBADO por campos eléctricos y magnéticos

$$\hat{\pi}_i = m_e \hat{v}_i = \hat{p}_i + e \hat{A}(\vec{r}_i)$$

Campo magnético

$$-e \sum_i^N \hat{\phi}(\vec{r}_i) + e \sum_K^M Z_K \hat{\phi}(\vec{R}_K)$$

Campo eléctrico

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2m_e} \sum_i^N \left[\hat{p}_i + e \hat{A}(\vec{r}_i) \right]^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{iK}^{NM} \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - \sum_i^N e \hat{\phi}(\vec{r}_i) + e \sum_K^M Z_K \hat{\phi}(\vec{R}_K) \end{aligned}$$

Propiedades eléctricas

- Desarrollo multipolar
- Potencial generado por la distribución de cargas , $\rho(\mathbf{r})$.
(electrones y cargas nucleares generan un campo eléctrico)

$$\phi^p(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathcal{V}} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{R} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} = \frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}_O|} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}=\vec{R}_O} (r_{\alpha} - R_{O,\alpha})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}=\vec{R}_O} (r_{\alpha} - R_{O,\alpha})(r_{\beta} - R_{O,\beta})$$

+ ...

Desarrollo de Taylor

Reemplazando el desarrollo en el potencial

$$\begin{aligned}\phi^p(\vec{R}) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}_O|} \int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right. \\ & + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \right)_{\vec{r}=\vec{R}_O} \int_V \rho(\vec{r}) (r_{\alpha} - R_{O,\alpha}) d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \right)_{\vec{r}=\vec{R}_O} \int_V \rho(\vec{r}) (r_{\alpha} - R_{O,\alpha})(r_{\beta} - R_{O,\beta}) d\vec{r} \\ & + \dots \left. \right]\end{aligned}$$

Identificación término en la suma contiene a los diferentes multipolos eléctricos:

$$\begin{aligned}q &= \int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ \mu_{\alpha}(\vec{R}_O) &= \int_V (r_{\alpha} - R_{O,\alpha}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ Q_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) &= \int_V (r_{\alpha} - R_{O,\alpha}) (r_{\beta} - R_{O,\beta}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}\end{aligned}$$

- Carga
- Dipolo
- Quadrupolo

Por ejemplo:

$$\vec{\mu} = \sum q_i \vec{R}_i$$

- Dipolo de una distribución de cargas puntuales.
- Momento cuadrupolar de la distribución. (mide el apartamiento de la densidad de la distribución esférica)

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) = \frac{1}{2} \int_V \left[3(r_\alpha - R_{O,\alpha})(r_\beta - R_{O,\beta}) - \delta_{\alpha\beta} (r - R_O)^2 \right] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Expansión multipolar de l potencial electrostático

$$\begin{aligned} \phi^p(\vec{R}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{|\vec{R} - \vec{R}_O|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \mu_\alpha(\vec{R}_O) \frac{R_\alpha - R_{O,\alpha}}{|\vec{R} - \vec{R}_O|^3} \\ &+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) \frac{3(R_\alpha - R_{O,\alpha})(R_\beta - R_{O,\beta}) - \delta_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}_O)^2}{|\vec{R} - \vec{R}_O|^5} + \end{aligned}$$

Energía en presencia de Campo eléctrico externo

$$E(\vec{\mathcal{E}}, \mathcal{E}) = \int_{\mathcal{V}} \rho(\vec{r}) \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}) d\vec{r},$$

$$\mathcal{E}_{\alpha}(\vec{R}_O) = - \left. \frac{\partial \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r})}{\partial r_{\alpha}} \right|_{\vec{r}=\vec{R}_O}$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) = - \left. \frac{\partial^2 \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r})}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right|_{\vec{r}=\vec{R}_O}$$

- campo eléctrico externo generado por un potencial $\phi^{\mathcal{E}}$.
- Campo eléctrico en \mathbf{R}_O
- Gradiente de campo eléctrico en \mathbf{R}_O

Energía de interacción campo-distribución.

$$\begin{aligned} E(\vec{\mathcal{E}}, \mathcal{E}) &= \phi^{\mathcal{E}}(\vec{R}_O) \int_{\mathcal{V}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{R}_O) \int_{\mathcal{V}} (r_{\alpha} - R_{O,\alpha}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) \int_{\mathcal{V}} (r_{\alpha} - R_{O,\alpha}) (r_{\beta} - R_{O,\beta}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \end{aligned}$$

Interacción de la distribución con el campo externo.

$$E(\vec{\mathcal{E}}, \mathcal{E}) = q \phi^{\mathcal{E}}(\vec{R}_O) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}(\vec{R}_O) \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{R}_O) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) + \dots$$

- expresión mecánico cuántica del momento dipolar eléctrico:

$$\mu_{\alpha}(\vec{R}_O) = \int_{\vec{r}} (\tau_{\alpha} - R_{O,\alpha}) \rho^{\text{el}}(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_K Z_K e (R_{K,\alpha} - R_{O,\alpha})$$

Introducir la función de onda electrónica para describir la densidad de carga

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}(\vec{R}_O) &= \int_{\vec{r}} (\tau_{\alpha} - R_{O,\alpha}) (-e) \langle \Psi_0^{(0)} | \sum_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \Psi_0^{(0)} \rangle d\vec{r} \\ &\quad + \sum_K Z_K e (R_{K,\alpha} - R_{O,\alpha}) \end{aligned}$$

Desarrollo perturbativo para obtener , i. e. , momento dipolar, y cuadrupolar eléctrico

- **El campo eléctrico externo y su gradiente aparecen en el Hamiltoniano dentro de un potencial:**

$$\hat{\phi}^{\mathcal{E}}(\vec{r}) = - (\vec{r} - \vec{R}_O) \cdot \mathcal{E}(\vec{R}_O) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left[(r_\alpha - R_{O,\alpha})(r_\beta - R_{O,\beta}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} (\vec{r} - \vec{R}_O)^2 \right] \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{R}_O)$$

Este potencial introduce una perturbación de **PRIMER ORDEN** en el Hamiltoniano Molecular

$$\hat{H}^{(1)} = - \sum_{\alpha} \left[\hat{O}_{\alpha}^{\mathcal{E}}(\vec{R}_O) + \hat{\Omega}_{\alpha}^{\mathcal{E}}(\vec{R}_O) \right] \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{R}_O) - \sum_{\alpha\beta} \left[\hat{O}_{\alpha\beta}^{\nabla\mathcal{E}}(\vec{R}_O) + \hat{\Omega}_{\alpha\beta}^{\nabla\mathcal{E}}(\vec{R}_O) \right] \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{R}_O)$$

$$\begin{aligned} \hat{O}_{\alpha}^{\mathcal{E}}(\vec{R}_O) &= \sum_i^N \hat{o}_{i,\alpha}^{\mathcal{E}}(\vec{R}_O) = -e \sum_i^N (r_{i,\alpha} - R_{O,\alpha}) \\ &\equiv \hat{\mu}_{\alpha}(\vec{R}_O) \end{aligned}$$

Operador
momento dipolar
eléctrico

$$\hat{O}_{\alpha\beta}^{\nabla\mathcal{E}}(\vec{R}_O) = \sum_i^N \hat{o}_{i,\alpha\beta}^{\nabla\mathcal{E}}(\vec{R}_O) = -\frac{e}{2} \sum_i^N \left[(r_{i,\alpha} - R_{O,\alpha})(r_{i,\beta} - R_{O,\beta}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} (\vec{r}_i - \vec{R}_O)^2 \right]$$

$$\equiv \frac{1}{3} \hat{\Theta}_{\alpha\beta}(\vec{R}_O)$$

Operador momento
cuadrupolar eléctrico

$$\hat{\Omega}_{\alpha}^{\mathcal{E}}(\vec{R}_O) = \sum_K Z_K e (R_{K,\alpha} - R_{O,\alpha})$$

Contribuciones nucleares a operadores dipolo y cuadrupolo eléctrico.

$$\hat{\Omega}_{\alpha\beta}^{\nabla\mathcal{E}}(\vec{R}_O) = \frac{1}{2} \sum_K Z_K e \left[(R_{K,\alpha} - R_{O,\alpha})(R_{K,\beta} - R_{O,\beta}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} (\vec{R}_K - \vec{R}_O)^2 \right]$$

$$\mu_{\alpha}(\vec{R}_O) = -\frac{\partial E_0^{(1)}(\vec{\mathcal{E}})}{\partial \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{R}_O)} = -\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{R}_O)} \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

$$\Theta_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) = -3 \frac{\partial E_0^{(1)}(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{R}_O)} = -3 \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{R}_O)} \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

Dipolo y cuadrupolo eléctricos

Por Hellmann Feynman:

$$\mu_{\alpha}(\vec{R}_O) = \langle \Psi_0^{(0)} | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \epsilon_{\alpha}}(\vec{R}_O) | \Psi_0^{(0)} \rangle$$
$$\Theta_{\alpha\beta}(\vec{R}_O) = 3 \langle \Psi_0^{(0)} | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}(\vec{R}_O) | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

Aparece una contribución electrónica que depende de la función de onda y otra nuclear que es constante por BO.

MOMENTOS INDUCIDOS y POLARIZABILIDADES

Como los electrones se mueven en presencia del campo eléctrico externo se produce una **redistribución de la carga electrónica**, se **polariza**, se induce un momento dipolar.

$$\begin{aligned}\mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}}, \mathcal{E}) &= \mu_{\alpha} + \mu_{\alpha}^{\text{ind}}(\vec{\mathcal{E}}, \mathcal{E}) \\ \Theta_{\alpha\beta}(\vec{\mathcal{E}}, \mathcal{E}) &= \Theta_{\alpha\beta} + \Theta_{\alpha\beta}^{\text{ind}}(\vec{\mathcal{E}}, \mathcal{E})\end{aligned}$$

(μ_{α} y $\theta_{\alpha\beta}$, momentos permanentes)

Los momentos inducidos se desarrollan en potencias del campo externo:

$$\begin{aligned}\mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}}, \mathcal{E}) &= \mu_{\alpha} + \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} + \frac{1}{6} \sum_{\beta\gamma\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} \mathcal{E}_{\delta} \\ &+ \frac{1}{3} \sum_{\beta\gamma} A_{\alpha,\beta\gamma} \mathcal{E}_{\beta\gamma} + \frac{1}{3} \sum_{\beta\gamma\delta} B_{\alpha,\beta,\gamma\delta} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma\delta} + \dots\end{aligned}$$

$\alpha_{\alpha\beta}$, polarizabilidad eléctrica;

$\beta_{\alpha\beta\gamma}$, primera hiperpolarizabilidad eléctrica;

$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$, segunda hiperpolarizabilidad eléctrica.

$$\alpha_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial \mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}})}{\partial \mathcal{E}_{\beta}} \right|_{|\vec{\mathcal{E}}|=0}$$

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \left. \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}})}{\partial \mathcal{E}_{\gamma} \partial \mathcal{E}_{\beta}} \right|_{|\vec{\mathcal{E}}|=0}$$

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left. \frac{\partial^3 \mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}})}{\partial \mathcal{E}_{\delta} \partial \mathcal{E}_{\gamma} \partial \mathcal{E}_{\beta}} \right|_{|\vec{\mathcal{E}}|=0}$$

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha\alpha}$$

← Valor isotrópico,
(se mide experimentalmente)

$$\beta_{\parallel} = \frac{1}{5} \sum_{\alpha} (\beta_{z\alpha\alpha} + \beta_{\alpha z\alpha} + \beta_{\alpha\alpha z})$$

$$\beta_{\perp} = \frac{1}{5} \sum_{\alpha} (2\beta_{z\alpha\alpha} - 3\beta_{\alpha z\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha z})$$

← 2 valores isotrópicos para la
primera hiperpolarizabilidad.

$$E(\vec{\mathcal{E}}) = E^{(0)}$$

$$- \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} - \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} \mathcal{E}_{\delta}$$

(campo homogéneo)

Energía de una distribución polarizable de carga.

$$E(\vec{\mathcal{E}}, \boldsymbol{\varepsilon}) = E^{(0)} + q \phi^{\boldsymbol{\varepsilon}} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} - \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha\beta}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} C_{\alpha\beta,\gamma\delta} \mathcal{E}_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\gamma\delta} - \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} A_{\alpha,\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta\gamma}$$

$$- \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} - \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} B_{\alpha,\beta,\gamma\delta} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma\delta}$$

$$- \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} \mathcal{E}_{\delta} - \dots$$

$$\alpha_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 E(\vec{\mathcal{E}})}{\partial \mathcal{E}_{\beta} \partial \mathcal{E}_{\alpha}} \right|_{|\boldsymbol{\varepsilon}|=0}$$

$$A_{\alpha,\beta\gamma} = -3 \left. \frac{\partial^2 E(\vec{\mathcal{E}}, \boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \mathcal{E}_{\beta\gamma} \partial \mathcal{E}_{\alpha}} \right|_{|\vec{\mathcal{E}}|=|\boldsymbol{\varepsilon}|=0}$$

(campo inhomogéneo)

Expresiones mecánico cuánticas de polarizabilidades

$$-e \sum_i^N \hat{\phi}(\vec{r}_i) + e \sum_K^M Z_K \hat{\phi}(\vec{R}_K)$$

El campo eléctrico es una perturbación al Hamiltoniano que ingresa como un potencial

$$\begin{aligned} \alpha_{\alpha\beta} &= - \left. \frac{\partial^2 E_0^{(2)}(\vec{\mathcal{E}})}{\partial \mathcal{E}_\alpha \partial \mathcal{E}_\beta} \right|_{|\vec{\mathcal{E}}|=0} \\ &= - \left. \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}_\alpha \partial \mathcal{E}_\beta} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \right|_{|\vec{\mathcal{E}}|=0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{\alpha,\beta\gamma} &= -3 \left. \frac{\partial^2 E_0^{(2)}(\vec{\mathcal{E}}, \boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \mathcal{E}_\alpha \partial \mathcal{E}_{\beta\gamma}} \right|_{|\vec{\mathcal{E}}|=|\boldsymbol{\varepsilon}|=0} \\ &= -3 \left. \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}_\alpha \partial \mathcal{E}_{\beta\gamma}} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \right|_{|\vec{\mathcal{E}}|=|\boldsymbol{\varepsilon}|=0} \end{aligned}$$

Propiedades Magnéticas

Se busca una expresión mecánico cuántica.
Es más difícil que el caso eléctrico porque además del **campo magnético externo** hay **momentos magnéticos nucleares** en átomos con spin nuclear distinto de CERO

$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow$

$\vec{j}(\vec{r}) :$

$$\vec{j}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \vec{v}(\vec{r})$$

$\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \vec{A}(\mathbf{r})$

$$\vec{A}^j(\vec{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\vec{r}} \frac{\vec{j}(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\vec{r}$$

Potencial vector

$$\hat{\pi}_i = m_e \hat{v}_i = \hat{p}_i + e \hat{A}(\vec{r}_i)$$

Desarrollo multipolar magnético

$$A_{\alpha}^j(\vec{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}_{GO}|} \int_{\vec{r}} j_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\beta} \frac{R_{\beta} - R_{GO,\beta}}{|\vec{R} - \vec{R}_{GO}|^3} \int_{\vec{r}} j_{\alpha}(\vec{r}) (r_{\beta} - R_{GO,\beta}) d\vec{r} + \dots$$

Empleando que, para una
Corriente estacionaria

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$$

Se obtiene:

$$A_{\alpha}^j(\vec{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\beta} \frac{R_{\beta} - R_{GO,\beta}}{|\vec{R} - \vec{R}_{GO}|^3} \int_{\vec{r}} (r_{\beta} - R_{GO,\beta}) j_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r}$$

y aplicando algunos pasos matemáticos: 

$$\vec{A}^j(\vec{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{2} \int_{\vec{r}} [(\vec{r} - \vec{R}_{GO}) \times \vec{j}(\vec{r})] \times \frac{(\vec{R} - \vec{R}_{GO})}{|\vec{R} - \vec{R}_{GO}|^3} d\vec{r} + \dots$$

$$\vec{A}^j(\vec{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{m} \times \frac{(\vec{R} - \vec{R}_{GO})}{|\vec{R} - \vec{R}_{GO}|^3} + \dots$$

momento dipolar magnético

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}} (\vec{r} - \vec{R}_{GO}) \times \vec{j}(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}} \rho(\vec{r}) (\vec{r} - \vec{R}_{GO}) \times \vec{v}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Energía de la distribución en un campo magnético externo.

$$E(\vec{B}) = - \int_{\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{A}^{\mathcal{B}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

con:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}^{\mathcal{B}}(\vec{r})$$

Desarrollando el potencial vector alrededor del origen de medida:

$$A_{\alpha}^{\mathcal{B}}(\vec{r}) = A_{\alpha}^{\mathcal{B}}(\vec{R}_{GO}) + \sum_{\beta} (r_{\beta} - R_{GO,\beta}) \left(\frac{\partial A_{\alpha}^{\mathcal{B}}(\vec{r})}{\partial r_{\beta}} \right)_{\vec{r}=\vec{R}_{GO}} + \dots$$

Se obtiene un desarrollo para la energía de interacción:

$$E(\vec{B}) = -\sum_{\alpha} A_{\alpha}^B(\vec{R}_{GO}) \int_{\vec{r}} j_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial A_{\alpha}^B(\vec{r})}{\partial r_{\beta}} \right)_{\vec{r}=\vec{R}_{GO}} \int_{\vec{r}} (r_{\beta} - R_{GO,\beta}) j_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} + \dots$$

nulo

$$E(\vec{B}) = -\sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial A_{\alpha}^B(\vec{r})}{\partial r_{\beta}} \right)_{\vec{r}=\vec{R}_{GO}} \frac{1}{2} \int_{\vec{r}} [(r_{\beta} - R_{GO,\beta}) j_{\alpha}(\vec{r}) - (r_{\alpha} - R_{GO,\alpha}) j_{\beta}(\vec{r})] + \dots$$

ó

$$E(\vec{B}) = -\frac{1}{2} \int_{\vec{r}} [(\vec{r} - \vec{R}_{GO}) \times \vec{j}(\vec{r})] \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{A}^B(\vec{r})]_{\vec{r}=\vec{R}_{GO}} d\vec{r} + \dots$$

Ahora el desarrollo de la energía se escribe en función del potencial y el momento magnético

$$E(\vec{\mathcal{B}}) = -\vec{m} \cdot \vec{\mathcal{B}}(\vec{R}_{GO}) + \dots$$

que verifica:

$$m_{\alpha} = -\frac{\partial E(\vec{\mathcal{B}})}{\partial \mathcal{B}_{\alpha}(\vec{R}_{GO})}$$

El potencial vector que define a un campo externo estático es:

$$\hat{A}^{\mathcal{B}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \vec{\mathcal{B}} \times (\vec{r}_i - \vec{R}_{GO})$$

Ahora basta con escribir el hamiltoniano perturbativo y se derivan las expresiones mecánico cuánticas de las propiedades

Hamiltoniano perturbativo

$$\hat{H}^{(1)} = - \sum_{\alpha} \mathcal{B}_{\alpha} \left[\hat{O}_{\alpha}^{lB}(\vec{R}_{GO}) + \hat{O}_{\alpha}^{sB} \right]$$

operadores

$$\begin{aligned} \hat{O}_{\alpha}^{lB}(\vec{R}_{GO}) &= \sum_i^N \hat{o}_{i,\alpha}^{lB}(\vec{R}_{GO}) \\ &= -\frac{e}{2m_e} \hat{L}_{\alpha}(\vec{R}_{GO}) = -\frac{e}{2m_e} \sum_i^N \hat{l}_{i,\alpha}(\vec{R}_{GO}) = -\frac{e}{2m_e} \sum_i^N \left[(\vec{r}_i - \vec{R}_{GO}) \times \hat{\vec{p}}_i \right]_{\alpha} \\ &\equiv \hat{m}_{\alpha}^l(\vec{R}_{GO}) \end{aligned}$$

$$\hat{O}_{\alpha}^{sB} = \sum_i^N \hat{o}_{i,\alpha}^{sB} = -\frac{g_e e}{2m_e} \hat{S}_{\alpha} = -\frac{g_e e}{2m_e} \sum_i^N \hat{s}_{i,\alpha}$$

operadores orbital y spin:

$$\hat{L} = \sum_i^N \hat{l}_i$$

$$\hat{S} = \sum_i^N \hat{s}_i$$

$$\left. \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{B}_\alpha} \right|_{|\vec{\mathcal{B}}|=0} = \frac{\partial \hat{H}^{(1)}}{\partial \mathcal{B}_\alpha} = -\hat{O}_\alpha^{l\mathcal{B}} - \hat{O}_\alpha^{s\mathcal{B}}$$


$$\begin{aligned} m_\alpha &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{O}_\alpha^{l\mathcal{B}} + \hat{O}_\alpha^{s\mathcal{B}} | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{m}_\alpha^l(\vec{R}_{GO}) | \Psi_0^{(0)} \rangle - \frac{g_e e}{2m_e} \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{S}_\alpha | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= -\frac{e}{2m_e} \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{L}_\alpha(\vec{R}_{GO}) + g_e \hat{S}_\alpha | \Psi_0^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Momento angular: imaginario puro. La contribución es nula
Momento de spin diferente de **CERO**, solo para spin total no nulo, ej triplete de O₂, radicales de capa abierta.

Momentos magnéticos nucleares, magnetizabilidad, apantallamiento magnético

- En el caso de moléculas además del campo magnético externo son muy importantes los momentos magnéticos nucleares, para átomos con spin nuclear no nulo.
- El campo externo interactúa con las cargas en movimiento, aparece un momento inducido.
- El momento magnético en presencia de un campo externo y **M** momentos magnéticos nucleares, es:

$$m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}}, \{\vec{m}^K\}) = m_{\alpha} + m_{\alpha}^{ind}(\vec{\mathcal{B}}, \{\vec{m}^K\})$$

$$m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}}, \{\vec{m}^K\}) = m_{\alpha} + \sum_{\beta} \xi_{\alpha\beta} \mathcal{B}_{\beta} - \sum_K \sum_{\beta} \sigma_{\beta\alpha}^K m_{\beta}^K + \dots$$

Componentes cartesianas.

susceptibilidad

Apantallamiento magnético nuclear

Tensor de susceptibilidad magnética

- Aparece un momento inducido porque el campo induce una corriente adicional. La susceptibilidad **mide** el momento inducido.

$$\bar{\xi} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \xi_{\alpha\alpha}$$

$$\xi_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}})}{\partial \mathcal{B}_{\beta}} \right|_{|\vec{\mathcal{B}}|=0}$$

considerando un cambio infinitesimal en la energía debido a al campo:

$$dE = - \sum_{\alpha} m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}}) d\mathcal{B}_{\alpha} = -\vec{m}(\vec{\mathcal{B}}) \cdot d\vec{\mathcal{B}}$$

$$E(\vec{\mathcal{B}}) - E^{(0)} = - \sum_{\alpha} \int_0^{\mathcal{B}_{\alpha}} \left(m_{\alpha} + \sum_{\beta} \xi_{\alpha\beta} \mathcal{B}'_{\beta} + \dots \right) d\mathcal{B}'_{\alpha}$$

Magnetizabilidad y tensor de apantallamiento magnético nuclear

$$\xi_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}})}{\partial \mathcal{B}_{\beta}} \right|_{|\vec{\mathcal{B}}|=0}$$

$$\sigma_{\beta\alpha}^K = - \left. \frac{\partial m_{\alpha}(\vec{m}^K)}{\partial m_{\beta}^K} \right|_{|\vec{m}^K|=0}$$

Respuesta lineal del momento dipolo magnético al campo externo.

Respuesta lineal del momento dipolo magnético al momento magnético del núcleo K. (RMN: corrimiento químico)

Energía de la distribución de cargas en presencia de un campo magnético \mathbf{B} y momentos magnéticos nucleares \mathbf{m}^K .

$$E(\vec{\mathcal{B}}, \{\vec{m}^K\}) = E^{(0)} - \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathcal{B}_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \xi_{\alpha\beta} \mathcal{B}_{\alpha} \mathcal{B}_{\beta} + \sum_K \sum_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^K m_{\alpha}^K \mathcal{B}_{\beta} + \dots$$

Propiedades magnéticas de segundo orden

$$\xi_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 E(\vec{\mathcal{B}})}{\partial \mathcal{B}_\alpha \partial \mathcal{B}_\beta} \right|_{|\vec{\mathcal{B}}|=0}$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^K = \left. \frac{\partial^2 E(\vec{\mathcal{B}}, \vec{m}^K)}{\partial \mathcal{B}_\beta \partial m_\alpha^K} \right|_{|\vec{\mathcal{B}}|=|\vec{m}^K|=0}$$

Expresión mecánico cuántica de la **magnetizabilidad** (susceptibilidad):

$$\begin{aligned} \xi_{\alpha\beta} &= - \left. \frac{\partial^2 E_0^{(2)}(\vec{\mathcal{B}})}{\partial \mathcal{B}_\alpha \partial \mathcal{B}_\beta} \right|_{|\vec{\mathcal{B}}|=0} \\ &= - \left. \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{B}_\alpha \partial \mathcal{B}_\beta} \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(0)} \rangle \right|_{|\vec{\mathcal{B}}|=0} \\ &\quad - \left. \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{B}_\alpha \partial \mathcal{B}_\beta} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \right|_{|\vec{\mathcal{B}}|=0} \end{aligned}$$

Ejemplo: magnetizabilidad

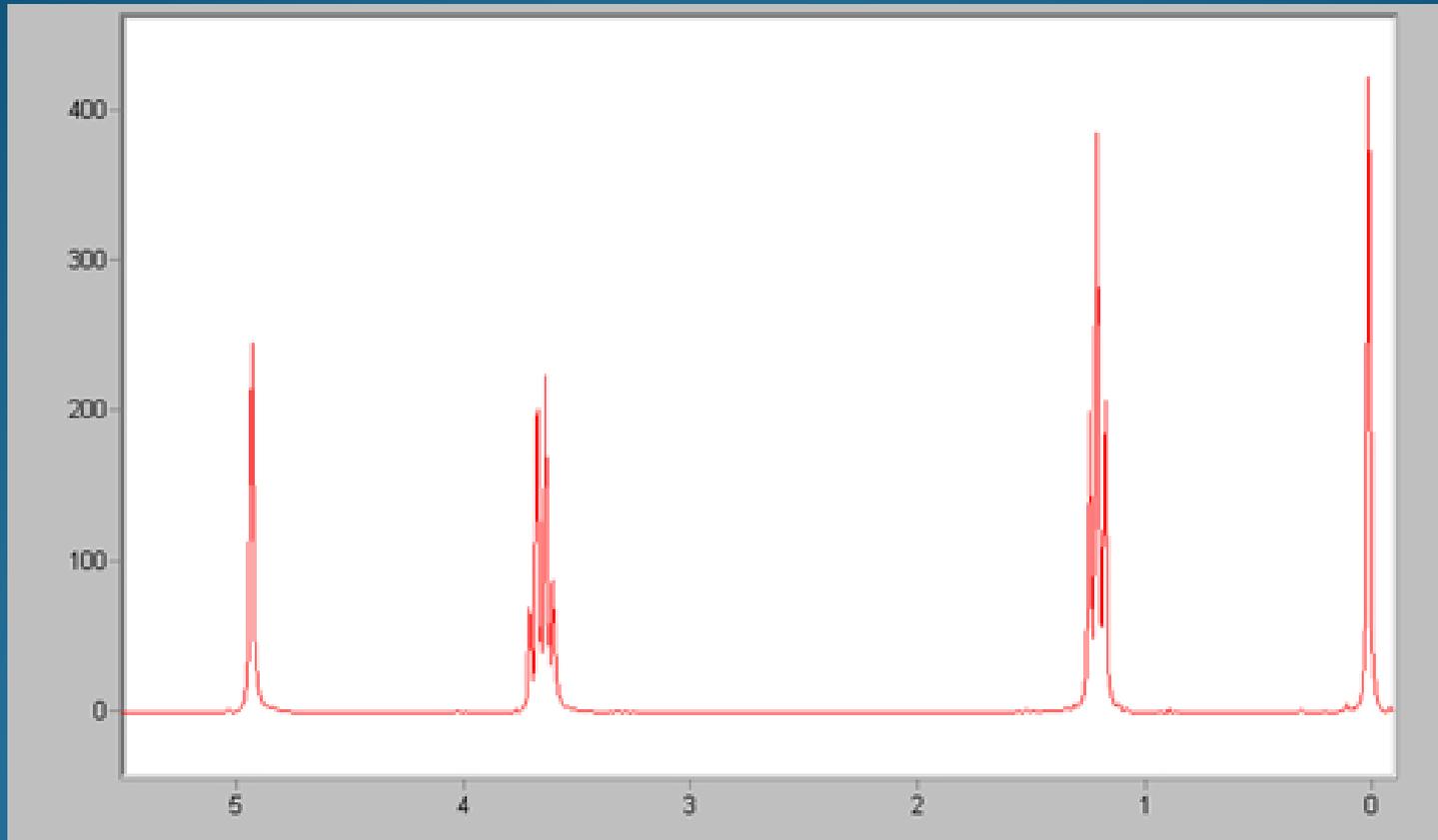
$$\hat{H}^{(2)} = \sum_{\alpha\beta} \hat{O}_{\alpha\beta}^{\text{BB}}(\vec{R}_{GO}) \mathcal{B}_{\alpha} \mathcal{B}_{\beta}$$

$$\begin{aligned} \hat{O}_{\alpha\beta}^{\text{BB}}(\vec{R}_{GO}) &= \sum_i^N \hat{o}_{i,\alpha\beta}^{\text{BB}}(\vec{R}_{GO}) \\ &= \frac{e^2}{8m_e} \sum_i \left[(\vec{r}_i - \vec{R}_{GO})^2 \delta_{\alpha\beta} - (r_{i,\alpha} - R_{GO,\alpha})(r_{i,\beta} - R_{GO,\beta}) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \xi_{\alpha\beta} = & - \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{O}_{\alpha\beta}^{\text{BB}}(\vec{R}_{GO}) + \hat{O}_{\beta\alpha}^{\text{BB}}(\vec{R}_{GO}) | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ & - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{m}_{\alpha}^l(\vec{R}_{GO}) | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{m}_{\beta}^l(\vec{R}_{GO}) | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ & - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{m}_{\beta}^l(\vec{R}_{GO}) | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{m}_{\alpha}^l(\vec{R}_{GO}) | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned}$$

!!!!!!!!!!!!

Espectro RMN



Cada núcleo no equivalente da origen a una línea en el espectro que a su vez se desdobra por interacción con otros núcleos magnéticamente activos

El Tensor de Apantallamiento Magnético Nuclear

$$E = -\bar{\mu}_N \cdot \bar{B}_0 = -\mu_{Nz} B_0$$

$$H = -\mu_{Nz} B_0 = -\gamma_N I_{Nz} B_0 \hbar$$

$$\Rightarrow h\nu = \gamma_N B_0 \hbar$$

$$\bar{B}_{\text{efectivo}}(\bar{r}_N) = \bar{B}_0 + \bar{B}_{\text{ind}}(\bar{r}_N) = (1 - \bar{\sigma}_N) \bar{B}_0$$

$$\Rightarrow h\nu = \gamma_N B_0 \hbar (1 - \sigma_N)$$

átomo de hidrógeno

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \sim 5.05 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$$

Constante de apantallamiento del núcleo

N

$$\sigma_N = \frac{1}{3}(\sigma_{N_{xx}} + \sigma_{N_{yy}} + \sigma_{N_{zz}})$$

$$\sigma_N = 1 - \frac{h\nu_N}{\gamma_N B_0}$$

Corrimiento químico del núcleo N

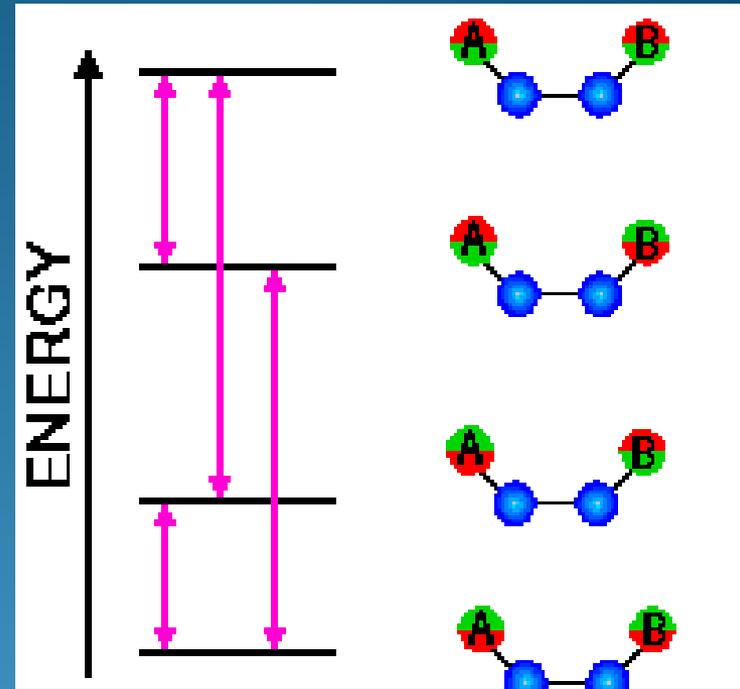
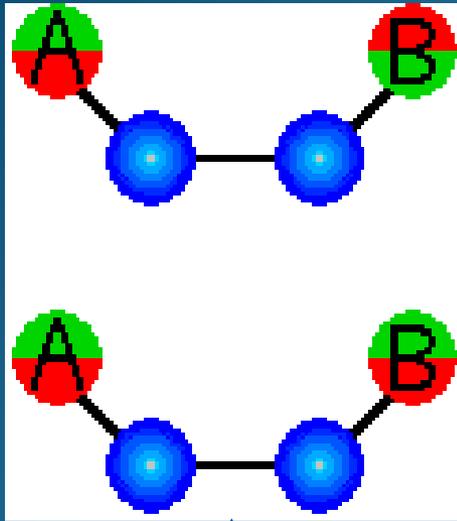
$$\delta_N = \frac{\nu_N - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6$$

$$\delta_N = (\sigma_{ref} - \sigma_N) 10^6$$

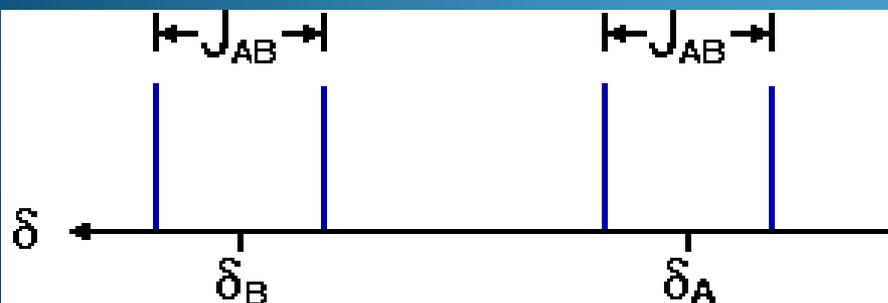
Cálculo Mecánico-cuántico

$$\sigma_{N_{\alpha\beta}} = \frac{\partial^2 E(\mu_N, B)}{\partial \mu_{N_\alpha} \partial B_\beta}$$

Estructura hiperfina: Interpretación de la constante de acoplamiento indirecto



El spin de cada núcleo (A, B) puede estar paralelo o antiparalelo al campo externo



-4 posibles configuraciones de spin

-2 transiciones permitidas para A y 2 transiciones permitidas para B.

Estructura hiperfina: hamiltonianos perturbativos

Momento de spin nuclear \mathbf{I}

$$\vec{m}^K = \frac{g_K \mu_N}{\hbar} \vec{I}^K$$

$$H_{\text{hf}} = \left(\frac{\mu_0 g_e \gamma_e \gamma_N}{4\pi r^3} \right) \left(\mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I})}{r^2} \right)$$

Contacto de Fermi :

$$H_{\text{hf}} = -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 \delta(\mathbf{r}_N) \mathbf{s} \cdot \mathbf{I}$$

Interacción entre momentos magnéticos nucleares y spin electrónico

Acoplamiento indirecto entre spines nucleares

$$H^{(\text{spin})} = J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B$$

...Un montón de aplicaciones

- Química:

- § Identificación y estudio estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos

- § Identificación, información estructural y estereoquímica e distintos grupos químicos en una molécula.

- § Estudio de cambios moleculares rápidos, interconversión de formas isoméricas e intercambio de protones con otras moléculas

- § Determinación de velocidades de mecanismos de reacción

- Computación Cuántica

- Medicina – Biología:

- § Diagnóstico por Imágenes – Diferenciación de tejidos

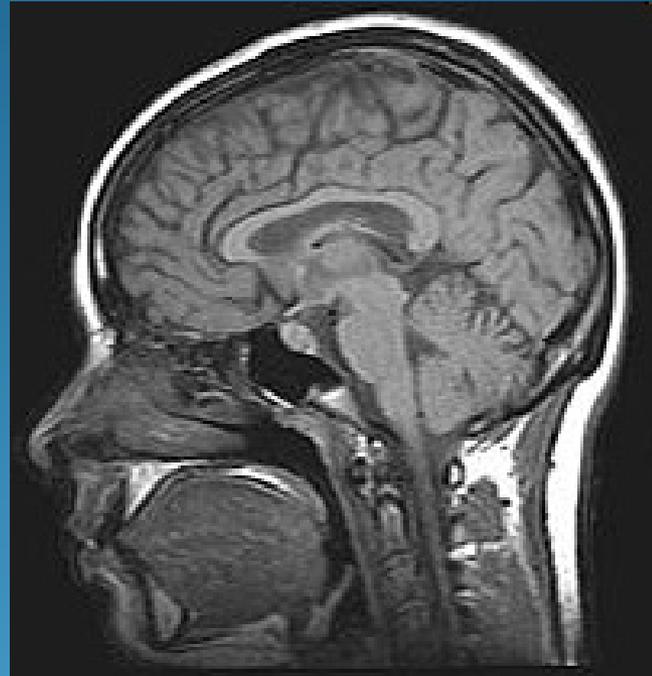
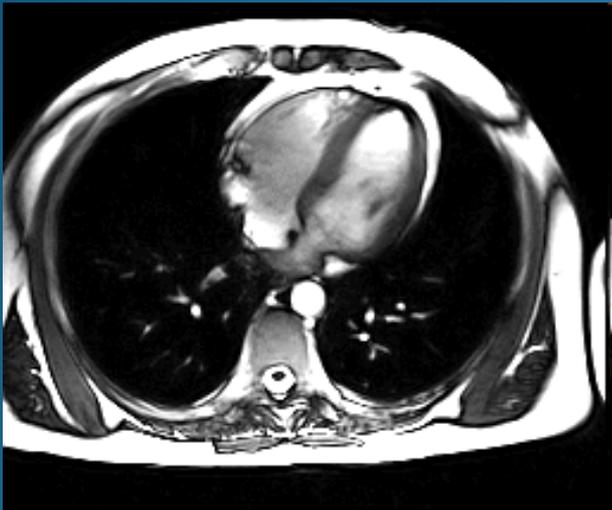
- Aplicaciones Industriales - Tecnológicas:

- § Caracterización de yacimientos de petróleo y gas. Imágenes de la distribución del tamaño de los poros del suelo.

- § Identificación de compuestos y productos naturales para la industria farmacéutica, cosmética, agroquímica, alimentaria etc

- § Análisis de drogas y fármacos

Imágenes obtenidas por resonancia magnética



Efectos relativistas

- Gases nobles
- Color dorado del oro
- Estructura cristalina del mercurio en estado sólido.
- En una batería ácida 1.7 de cada 2.1 volt, se debe a efectos relativista.
- DCB : hamiltoniano Dirac-Coulomb-Breit
- Efectos relativistas en distancias interatómicas.
(6to período :Cs-Rn)

TEMAS ESPECIALES

.Transiciones electrónicas y estructura vibracional.

- Espectro Raman. Experimento, transiciones, aplicaciones.
- Espectro IR. Experimento, transiciones, aplicaciones.
- Transición dipolar eléctrica. Transiciones permitidas y prohibidas. Principio de Franck-Condon.
- Polarizabilidades. Efecto Stark
- Efecto Jahn Teller. Modos rotacionales
- Fosforescencia y fluorescencia.
- Transiciones Magnéticas. Estructura fina y acoplamiento spin-órbita.
- RMN, NQR, ESR
- Corrimiento de Lamb.
- Orbitales naturales-
- Densidades de transición entre estados CI.
- Teoría del funcional de la densidad
- Colisiones atómicas.