

## DESARROLLO A ORDEN ESTRICTO $c^{-4}$ DEL MODELO SEMIRELATIVISTA LRESC PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES MAGNETICAS MOLECULARES

Teresita SANTA Cruz y Gustavo A. AUCAR<sup>(1)</sup>

**Resumen:** En el presente trabajo se abordó el estudio de una de las posibles limitaciones de un método propio que introduce correcciones de efectos relativistas en el cálculo y análisis de propiedades magnéticas. Se trata del modelo teórico expresado en 2-componentes, denominado *Linear response elimination of small components* (LRESC), que parte del formalismo perturbativo de RSPT en 4-componentes. Mediante transformaciones adecuadas se obtienen operadores de corrección relativista dentro de una serie de potencias en  $c^{-1}$ .

Como punto inicial del trabajo se retomó el desarrollo de este modelo (Melo et al., 2003). En el mismo, se calcularon los términos diamagnéticos con correcciones a orden  $c^{-4}$  para el apantallamiento magnético nuclear; se consideró en dicho trabajo solo el primer término del desarrollo en serie de la inversa de la diferencia de energías. En este trabajo se incluyen todos los términos correctivos de dicha inversa que contribuyen al desarrollo en serie al orden  $c^{-4}$ . Se demuestra aquí que, a orden  $c^{-4}$ , el primer término de dicha serie incluye todas las correcciones hasta este orden. Por otro lado se desarrolló un esquema de expansión de la serie que permite hallar los términos correctivos a todo orden en potencias de  $c^{-1}$ .

### INTRODUCCIÓN

Los efectos relativistas adquieren importancia cuando los cuerpos se desplazan a velocidades comparables a las de la luz. La interacción electrón-núcleo de los electrones de un átomo en las vecindades del núcleo puede ser tan importante que se requiera la inclusión de los efectos relativistas para describir adecuadamente la dinámica de dichos electrones. (Autschbach, 2012).

Desde los primeros tiempos se hizo evidente que el tratamiento mecano-cuántico de la dinámica de los electrones en sistemas moleculares requiere la inclusión de los efectos relativistas cuando se pretende calcular de manera muy precisa las propiedades moleculares. En particular, para las propiedades que dependen fuertemente de la densidad electrónica en las regiones cercanas a los núcleos como es el caso de los parámetros espectroscópicos de la resonancia magnética nuclear (RMN).

En los últimos años hubo un notable incremento tanto en el número de nuevos formalismos como en sus aplicaciones al estudio de propiedades moleculares que incluyen los efectos relativistas. Estos formalismos son de cuatro, dos y una componente. Luego de varias décadas de desarrollos es ahora evidente que se deben incluir los mismos para obtener una buena reproducción de las mediciones experimentales. (Pyykko. Ann, 2012).

---

(1) Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNNE e Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT), CONICET-UNNE

Hacia fines del siglo pasado se consideraba que el efecto denominado espín-órbita (SO) era por lejos el efecto relativista más importante en la descripción de las propiedades moleculares de sistemas atómicos o moleculares que contuvieran átomos pesados o semipesados. (Jameson *et al.*, 2005) Los resultados numéricos de los cálculos del apantallamiento magnético nuclear, que se obtienen con funciones de onda de 4-componentes aplicando teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) de 2-componentes, son comparables entre sí solo para el apantallamiento de átomos pesados en moléculas tipo HX solo si se agrega un término diferente al SO. El llamado término de corrección de masa (MC) fue propuesto por primera vez por Fukui y Baba. (Fukui *et al.*, 1998) Dicho término se obtuvo al desarrollar un formalismo mediante el cual el campo magnético externo se incluye explícitamente en el Hamiltoniano de Breit-Pauli para obtener un esquema que es invariante ante transformaciones de gauge hasta el orden  $c^{-4}$ . El término MC es de segundo orden y contiene los operadores de contacto de Fermi (FC) y de energía cinética  $p^2$ .

El estado del arte de los métodos de dos componentes, y por tanto de aquellos que involucran solo electrones (en los de cuatro componentes se debe considerar la creación y aniquilación virtual de pares electrón-positrón) es tal que es posible desacoplar completamente, es decir a orden infinito, el operador de Fock relativista. (Peng *et al.*, 2012) Se desarrollaron distintos esquemas que fueron evolucionando en el tiempo. (Barysz *et al.*, 2002; Ilias *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2007; Reiher *et al.*, 2004). Todos ellos se concentraron fundamentalmente en la reproducción de los niveles energéticos y las propiedades directamente ligadas a ellos. Estos métodos, denominados X2C (exact two-component) se aplicaron también al estudio de propiedades magnéticas, que exigen para su estudio una gran rigurosidad en sus desarrollos formales y potencias de cálculo importantes. Los primeros intentos por extenderlos fueron propuestos por Ootani y colaboradores (Maeda *et al.*, 2007). Su formulación se basó en desarrollos a nivel de operadores y consta de cuatro pasos. Desacoplaron primero la parte del operador de Dirac independiente del operador de campo (que es vectorial) y luego transformaron este último operador. Entre las debilidades más marcadas de este método se pueden mencionar la aparición de severas singularidades por haber considerado momentos dipolares puntuales como origen del potencial vectorial, y errores del tipo cambio de descripción (*picture*). Liu y colaboradores propusieron un tratamiento equivalente, pero a nivel matricial, con lo que los errores señalados se pudieron minimizar o evitar. (Xiao *et al.*, 2009) Su propuesta consistió en diagonalizar por bloques la representación matricial del operador de Fock en una base dependiente del campo magnético. Tanto el hamiltoniano X2C como las matrices transformadas se pueden expandir en una serie, de modo de obtener las expresiones de las propiedades de interés. Saue publicó recientemente una revisión de los hamiltonianos utilizados para cálculos de 4 y 2 componentes. (Saue, 2012) En esta revisión se hizo un análisis sencillo en cuanto a ventajas y desventajas de la utilización de los diversos métodos en uso actual.

La teoría de dos componentes de Fukui y colaboradores es invariante frente a una transformación de gauge. En primer lugar considera el Hamiltoniano de energía positiva que incluye el potencial de interacción magnética. A partir de la inclusión del término MC se obtiene una nueva contribución al apantallamiento magnético nuclear. Sin

embargo, en dicho método también surgen otros términos que fueron considerados *a priori* despreciables por Fukui y colaboradores, como por ejemplo el término de mass-velocity. Es importante entonces destacar la simplificación hecha en el desarrollo de este método. Debido a que el término MC es el más importante de los que incorporan correcciones relativistas al apantallamiento magnético de átomos pesados, se supuso que podría haber otros términos importantes de los obtenidos por Fukui y colaboradores y que fueron despreciados por ellos. El método denominado *linear response elimination of small components* o LRESC surgió en parte para dar respuesta a estas suposiciones, aunque con prescripciones y desarrollos totalmente diferentes a los del modelo mencionado. (Melo *et al.*, 2003).

La aplicación de los métodos perturbativos permite el cálculo de los efectos relativistas utilizando el espectro molecular de energías electrónicas de Schrödinger, lo cual es atractivo ya que puede ser implementado dentro de cualquier programa estándar de química cuántica. En este trabajo se estudia un posible mejoramiento de la teoría LRESC, la que es una teoría en 2-componentes para el cálculo y análisis de apantallamientos magnéticos nucleares partiendo del formalismo perturbativo de RSPT en 4-componentes. Se obtiene un conjunto de operadores de corrección relativista al expandir las expresiones de 4-componentes en serie de potencias de  $c^{-1}$ . No se desprecia ninguno de los términos en los pasos intermedios de derivación.

Los resultados que se obtuvieron con el método de LRESC a orden  $c^{-4}$  tienen una buena precisión cuando se lo aplica al análisis de sistemas que contienen átomos de la cuarta fila de la Tabla Periódica. Sin embargo, cuando se extiende el análisis a moléculas con átomos pertenecientes a la quinta y sexta fila, los resultados para el apantallamiento magnético difieren en un 20-30 % al compararlos con los resultados que se obtienen con métodos de 4-componentes. Se introduce por tanto en este trabajo una metodología que permite agregar los infinitos términos correctivos pertenecientes al desarrollo a dicho orden, buscando el valor de convergencia de la serie.

### El modelo Linear response – elimination of small component

En ésta sección daremos una breve descripción del modelo LRESC para identificar sus diferentes términos y luego presentar las novedades propias de este trabajo.

La definición teórica del tensor de apantallamiento magnético nuclear se puede obtener aplicando la teoría de perturbaciones de Rayleigh - Schrödinger a segundo orden. Es esta una propiedad bilineal que depende tanto del campo externo  $\mathbf{B}$  como de los momentos magnéticos de los núcleos  $\boldsymbol{\mu}_M$ .

Consideremos la estructura electrónica molecular de una molécula descrita por el hamiltoniano de Breit. Se la coloca luego en presencia de un campo magnético externo uniforme y se consideran los momentos magnéticos sus núcleos,  $\boldsymbol{\mu}_M$ . Sea  $V$  el potencial perturbativo debido a ambos campos.

$$V = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}, \quad (1)$$

$$\mathbf{A} = \sum_M^{nuc} \mathbf{A}_M + \mathbf{A}_B = \sum_M^{nuc} \left( \boldsymbol{\mu}_M \times \frac{\mathbf{r}_M}{r_M^3} \right) + \mathbf{B} \times \frac{\mathbf{r}}{2}, \quad (2)$$

donde  $r_M = r - R_M$  (distancia electrónica desde el núcleo M),  $r$  representa la distancia tomada desde el origen de gauge, y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío.

Los principales términos correctivos relativistas provienen de tener en cuenta las siguientes suposiciones:

1. Suponemos la existencia de un conjunto completo de autoestados del hamiltoniano de Breit en el espacio de Dirac-Fock

$$H^B = h^D + V^C + V^B$$

Donde  $h^D$  es el hamiltoniano de una partícula en el campo de los núcleos considerados como fijos,  $V^C$  y  $V^B$  son los operadores de Coulomb y de Breit respectivamente. (Bethe et al., 1977; Cohen-Tannoudji et al., 1997; Cohen-Tannoudji et al., 1977; Dyall et al., 2007; Moss, 1973)

2. La corrección a segundo orden de la energía se escribe

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n} - \sum_{n \neq vac} \frac{\langle \overline{vac}|V|n\rangle\langle n|V|\overline{vac}\rangle}{E_{\overline{vac}} - E_n} \quad (3)$$

Los estados  $|n\rangle$  son aquellos del espacio Dirac-Fock que se pueden conectar con  $|0\rangle$  (o con  $|\overline{vac}\rangle$  en el segundo término) mediante la aplicación de la perturbación  $V$ . El segundo término de la derecha de la ecuación (3) se refiere a la polarización del vacío debida a la presencia del campo magnético externo representado por el operador  $V$ .

3. A partir de elementos matriciales completamente relativistas se obtienen elementos matriciales de dos componentes expandiendo aquellos hasta el orden  $c^{-4}$  en una serie de potencias en  $c^{-1}$ .

4. Se divide en dos términos el miembro de la derecha de la ecuación (3). Estos términos se redefinen según sea su límite no relativista, NR

$$E^{(2)} = E_a + E_b \quad (4)$$

$$E_a = \sum_{n_a \neq 0} \frac{\langle 0|V|n_a\rangle\langle n_a|V|0\rangle}{E_0 - E_{n_a}} \quad (5)$$

$$E_b = \sum_{n_b} \frac{\langle 0|V|n_b\rangle\langle n_b|V|0\rangle}{E_0 - E_{n_b}} - \sum_{n \neq vac} \frac{\langle \overline{vac}|V|n_b\rangle\langle n_b|V|\overline{vac}\rangle}{E_{\overline{vac}} - E_{n_b}} \quad (6)$$

$E_a$  contiene los términos para los cuales en el límite con  $c \rightarrow \infty$  de  $(E_0 - E_{n_a})^{-1}$  se obtienen valores no nulos. Es decir  $|n_a\rangle$  representarán aquellos estados moleculares a partir de los cuales se obtiene el espectro molecular de Schrödinger.

$E_b$  contiene aquellos términos que se obtienen a partir de los estados  $|n_b\rangle$  que en el límite de  $c \rightarrow \infty$   $(E_0 - E_{n_b})^{-1} = 0$ . Los efectos de la polarización del vacío que provienen de

la presencia del campo externo  $V$  y del operador de Breit se incluyen en  $E_b$ .

Conviene recordar que, en el régimen relativista, el espectro de los estados  $\{|0\rangle, |n\rangle\}$  debe conservar la carga total  $Q = -eN$  para un sistema que contiene  $N$  electrones en el límite no relativista. Cuando se encienden las interacciones el número total de partículas no se conserva necesariamente. En nuestro caso esto se debe a que los operadores  $V$  y  $H^B$  proporcionan pares de operadores de creación/destrucción de partículas virtuales. En este sentido  $|\bar{v}\bar{a}\bar{c}\rangle$  representa el estado vacío en la representación de QED, en donde (el vacío es un mar de electrones de energía negativa y) los operadores de excitación puede crear o destruir uno o dos pares de partículas virtuales, polarizan el vacío. (Cohen-Tannoudji *et al.*, 1997; Dyall *et al.*, 2007)

Las correcciones relativistas para  $E_a$  y  $E_b$  al menor orden aparecerán en potencias de  $c^{-2}$ .

La expansión de  $E_a$  conducirá a los términos paramagnéticos y sus correcciones, y la de  $E_b$  dará los términos diamagnéticos y sus correcciones. Tanto  $E_a$  como  $E_b$  contendrán operadores de uno y dos cuerpos. En nuestro caso nos focalizaremos solo en los operadores de un cuerpo.

Para obtener los términos que provienen de  $E_b$ , se realizan los siguientes desarrollos y consideraciones:

$$(E_0 - E_{n_b})^{-1} = -(2mc^2 + \Delta_{n_b0})^{-1} \cong -\frac{1}{2mc^2} \left( 2 + \frac{E_0 - E_{n_b}}{2mc^2} \right) \quad (7)$$

donde se consideró que  $\Delta_{n_b0} = E_{n_b} - E_0 - 2mc^2$ .

Para que este desarrollo en serie sea válido, debe cumplirse estrictamente que

$$\left| \frac{\Delta_{n_b0}}{2mc^2} \right| < 1 \Rightarrow \left| \frac{E_{n_b} - E_0 - 2mc^2}{2mc^2} \right| < 1 \quad (8)$$

lo cual implica que  $0 < E_{n_b} - E_0 < 4mc^2$ .

En un paso posterior se desdoblan nuevamente los términos que surgen de  $E_b$  (Melo *et al.*, 2003), en donde el término de la energía de creación de un solo par de partículas es el siguiente,

$$E_b^{N+2} = \frac{-1}{2mc^2} \sum_{n_{N+2}} \left[ \langle 0_N | 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^{(0)}, V] | n_{N+2} \rangle \langle n_{N+2} | V | 0_N \rangle \right] \\ + \frac{+1}{2mc^2} \sum_{n_2} \left[ \langle \bar{v}\bar{a}\bar{c} | 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^{(0)}, V] | n_2 \rangle \langle n_2 | V | \bar{v}\bar{a}\bar{c} \rangle \right] \quad (9)$$

Un modo conveniente de estudiar las contribuciones de estos elementos matriciales es subdividir los operadores a calcular. Es decir,

$$X = 2V + \frac{1}{2mc^2} [H^{(0)}, V] \quad (10)$$

$$X(1) = 2V + \frac{1}{2mc^2} [h^D, V] \quad (11)$$

$$X(2) = \frac{1}{2mc^2} [V^C + V^B, V] \quad (12)$$

El operador  $X(1)$  solo contiene operadores de un cuerpo y son los que nos interesará estudiar en mayor detalle, debido a que son los que mayor contribución tiene en las propiedades del sistema.

En resumen, en el modelo LRESC se desarrolla el límite NR de  $E^{(2)}$  en potencias de  $c^{-1}$ . Esto se consigue en dos pasos: a) reescribiendo la ecuación (3) según sea la conducta de  $(E_0 - E_n)^{-1}$  en el límite NR, y b) transformando las expresiones de los operadores completamente relativistas  $V$  y  $HB$ , con consideraciones especiales sobre los operadores de creación/aniquilación de pares de partículas virtuales sobre los estados fundamental,  $|0\rangle$  y de vacío  $\overline{vac}$ .

Para una descripción más detallada del modelo LRESC se sugiere la lectura de la referencia (Melo et al., 2003).

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Uno de los objetivos centrales de este trabajo fue el de realizar un desarrollo exacto, hasta orden  $c^{-2}$ , del operador  $X(1)$  (ver ecuación (11)). Con ello se lograría que la corrección a la energía debida a interacciones diamagnéticas de un cuerpo  $E^{diam}(1)$  contenga todos los términos correctivos hasta orden  $c^{-4}$ . A su vez se intentó lograr la convergencia de la serie a dicho orden.

Por tal motivo, se partió de la ecuación (7) teniendo en cuenta todos los términos de la serie. Considerando la condición (8), la serie infinita será,

$$\begin{aligned} (E_0 - E_{n_b})^{-1} &= -(2mc^2 + (E_{n_b} - E_0 - 2mc^2))^{-1} \\ &= -(2mc^2 + \Delta_{n_b0})^{-1} \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left(1 + \frac{\Delta_{n_b0}}{2mc^2}\right)^{-1} \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left(1 - \frac{\Delta_{n_b0}}{2mc^2} + \left(\frac{\Delta_{n_b0}}{2mc^2}\right)^2 - \left(\frac{\Delta_{n_b0}}{2mc^2}\right)^3 + \dots\right) \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \sum_{k=0}^{\infty} \left(1 + \frac{E_0 - E_{n_b}}{2mc^2}\right)^k \end{aligned} \quad (13)$$

Desarrollando el binomio de Newton,

$$(E_0 - E_{n_b})^{-1} = -\frac{1}{2mc^2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=1}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} (E_0 - E_{n_b})^{k-l}. \quad (14)$$

Reemplazando el desarrollo (14) de  $(E_0 - E_{n_b})^{-1}$ , en la ecuación (6), se obtiene un desarrollo en serie de infinitos términos para la energía  $E_b$ ,

$$\begin{aligned} E_b = & -\frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=1}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} (E_0 - E_{n_b})^{k-l} \langle 0|V|n_b\rangle \langle n_b|V|0\rangle \\ & + \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=1}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} (E_{\overline{vac}} \\ & - E_{n_b})^{k-l} \langle \overline{vac}|V|n_b\rangle \langle n_b|V|\overline{vac}\rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Introduciendo  $(E_0 - E_{n_b})$  en el braket, se obtiene una relación de conmutación,

$$\begin{aligned} E_b = & -\frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} \langle 0|[H^B, [H^B, \dots [H^B, V] \dots]]|n_b\rangle \langle n_b|V|0\rangle \\ & + \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} \langle \overline{vac}|[H^B, [H^B, \dots [H^B, V] \dots]]|n_b\rangle \langle n_b|V|\overline{vac}\rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

donde  $H^B$  se repite  $k-l$  veces en el nido de conmutadores.

De estas ecuaciones, se desarrolla en serie el operador de un cuerpo  $X(1)$ , en analogía con la ecuación (10) y (11), el cual se expande en función del parámetro  $c^{-1}$  con los infinitos términos.

$$\begin{aligned} E_b = & -\frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} \langle 0|[h^D, [h^D, \dots [h^D, V] \dots]]|n_b\rangle \langle n_b|V|0\rangle \\ & + \frac{1}{2mc^2} \sum_{n_b} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} \langle \overline{vac}|[h^D, [h^D, \dots [h^D, V] \dots]]|n_b\rangle \langle n_b|V|\overline{vac}\rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

Según sea la combinación de términos en el nido de conmutadores, y considerando el potencial a partir del cual se calcula el apantallamiento magnético,  $V = \vec{a} \cdot \vec{A}$  con

$$\vec{A} = \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}}{r^3} + \frac{\vec{B}_0 \times \vec{r}}{2} \quad (18)$$

$X(1)$  se puede escribir como suma de términos con los órdenes sucesivos en  $c^{-1}$ ,

$$X(1) = X(1)^{(0)} + X(1)^{(1)} + X(1)^{(2)} + \dots \quad (19)$$

Donde

$$\begin{aligned}
 X(1)^{(0)} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} [\beta mc^2, [\beta mc^2, \dots [\beta mc^2, V] \dots]] \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2}\right)^{k-l} [\beta, [\beta, \dots [\beta, V] \dots]] \quad (20)
 \end{aligned}$$

Desarrollando la serie infinita, se obtiene como solución final,

$$X(1)^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \sum_{k=0}^{\infty} 2^k \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{A} & 0 \end{pmatrix} \quad (21)$$

Para  $X(1)^{(1)}$ , se procede de manera similar,

$$\begin{aligned}
 X(1)^{(1)} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} [c \vec{\alpha} \cdot \vec{p}, [\beta mc^2, \dots [\beta mc^2, V] \dots]] \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} (mc)^{-1} \left(\frac{1}{2}\right)^{k-l} [\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, [\beta, \dots [\beta, V] \dots]] \quad (22)
 \end{aligned}$$

donde se deben tener en cuenta todas posibles combinaciones en los nidos de conmutadores. De esta manera, la expresión final de  $X(1)^{(1)}$  es,

$$X(1)^{(1)} = \frac{1}{2mc} \begin{pmatrix} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] \sum_{k=1}^{\infty} 2^{k-1} - \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \sum_{k=1}^{\infty} 2^{k-1} - 1 & 0 \\ 0 & [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] \sum_{k=1}^{\infty} 2^{k-1} + \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \sum_{k=1}^{\infty} 2^{k-1} - 1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

El orden  $c^{-2}$  de  $X(1)$ , corresponde a la combinación de nido de conmutadores en donde está presente  $\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$  dos veces.

$$\begin{aligned}
 X(1)^{(2)} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} \left(\frac{1}{2mc^2}\right)^{k-l} [c \vec{\alpha} \cdot \vec{p}, [c \vec{\alpha} \cdot \vec{p}, \dots [\beta mc^2, V] \dots]] \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \frac{k!}{l!(k-l)!} (mc)^{-2} \left(\frac{1}{2}\right)^{k-l} [\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, [\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, \dots [\beta, V] \dots]], \quad (24)
 \end{aligned}$$

Luego continuando con la misma metodología podemos expresar  $X(1)^{(2)}$  de una manera más compacta,

$$\begin{aligned}
X(1)^{(2)} &= \\
&= \frac{1}{4m^2 c^2} \begin{pmatrix} 0 & \sum_{k=2}^{\infty} (k 2^{k-3} C_1 + (k-2) 2^{k-3} (C_1 + C_2) - ((k-4) 2^{k-3} + 1)C_2) \\ \sum_{k=2}^{\infty} (k 2^{k-3} C_1 - (k-2) 2^{k-3} (C_1 + C_2) - ((k-4) 2^{k-3} + 1)C_2) & 0 \end{pmatrix}, \quad (25)
\end{aligned}$$

siendo,

$$C_1 = [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]], \quad (26)$$

$$C_2 = \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\}\}, \quad (27)$$

Reemplazando (21), (23) y (25) en (19), e incluyendo solo hasta el orden  $c^{-2}$ ,

$$\begin{aligned}
X(1) &= \\
&= \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \sum_{k=0}^{\infty} 2^k \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{A} & 0 \end{pmatrix} \\
&+ \frac{1}{2mc} \begin{pmatrix} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] \sum_{k=1}^{\infty} 2^{k-1} - \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \sum_{k=1}^{\infty} 2^{k-1} - 1 & 0 \\ 0 & [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] \sum_{k=1}^{\infty} 2^{k-1} + \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \sum_{k=1}^{\infty} 2^{k-1} - 1 \end{pmatrix} \\
&+ \frac{1}{4m^2 c^2} \begin{pmatrix} 0 & \sum_{k=2}^{\infty} (k 2^{k-3} C_1 + (k-2) 2^{k-3} (C_1 + C_2) - ((k-4) 2^{k-3} + 1)C_2) \\ \sum_{k=2}^{\infty} (k 2^{k-3} C_1 - (k-2) 2^{k-3} (C_1 + C_2) - ((k-4) 2^{k-3} + 1)C_2) & 0 \end{pmatrix}, \quad (28)
\end{aligned}$$

Podemos ver que a través de la sumatoria en  $k$  hasta infinito en todos los términos considerados de  $X(1)$ , este operador es divergente, ya que a medida que aumenta el valor de  $k$ , aumenta  $X(1)$ .

Si  $k$  toma los valores  $k=0,1$  se obtiene el resultado del paper(Melo et al., 2003)

$$X(1) = \begin{pmatrix} 0 & 3\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{A} & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2mc} \begin{pmatrix} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] & 0 \\ 0 & [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] \end{pmatrix}, \quad (29)$$

Si  $k=0,1,2$

$$X(1) = \begin{pmatrix} 0 & 7\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{A} & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2mc} \begin{pmatrix} 3[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] - \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} & 0 \\ 0 & 3[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] + \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \end{pmatrix} +$$

$$+ \frac{1}{4m^2c^2} \begin{pmatrix} 0 & [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]] \\ [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]] & 0 \end{pmatrix}, \quad (30)$$

Y luego si  $k=0,1,2,3$

$$X(1) = \begin{pmatrix} 0 & 15\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{A} & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2mc} \begin{pmatrix} 7[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] - 4\{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} & 0 \\ 0 & 7[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] + 4\{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \end{pmatrix} + \frac{1}{4m^2c^2} \begin{pmatrix} 0 & 5[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]] + \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\}\} \\ 3[\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]] - \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\}\} & 0 \end{pmatrix}, \quad (31)$$

Vemos como aumenta  $X(1)$  y se agregan distintos términos. Para hallar la energía diamagnética en los diferentes órdenes de  $k$ , debemos remitirnos a la ecuación (B4) de (Melo *et al.*, 2003). La misma tiene la forma,

$$E^{diam}(1) = \frac{1}{2mc^2} \langle 0_N | \sum_i M_i | 0_N \rangle \cong \langle \vec{0} | \sum_i O_i(M) | \vec{0} \rangle, \quad (32)$$

donde  $M = VP_p X(1) = V_N(1 - P_e)X(1)$ , el cual es un operador de un cuerpo. A su vez,  $X(1)$  está dada por la matriz (28) y  $V_N(1 - P_e)$  es:

$$V_N(1 - P_e) = \begin{pmatrix} \frac{-\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} & \vec{\sigma} \cdot \vec{A} - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} p^2}{4m^2c^2} \\ \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} p^2}{4m^2c^2} & \frac{-\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} \end{pmatrix}. \quad (33)$$

Luego de realizar el producto matricial, los diferentes elementos matriciales de  $M$  hasta el orden  $c^{-2}$  para el operador  $X(1)$  de la ecuación (30) serán:

$$M_{LL} = \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} - 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2c^2} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]] \quad (34)$$

$$M_{LS} = -7 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} + 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{2mc} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{2mc} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \quad (35)$$

$$M_{SL} = \frac{-\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{2mc} \quad (36)$$

$$M_{SS} = 7 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} p^2 \vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} - 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \quad (37)$$

Para el operador  $X(1)$  de la ecuación (31), las componentes del operador  $M$  son:

$$M_{LL} = \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} - 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \\ + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]] \quad (38)$$

$$M_{LS} = -7 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} + 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{2mc} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{2mc} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \quad (39)$$

$$M_{SL} = \frac{-\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{2mc} \quad (40)$$

$$M_{SS} = 7 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} p^2 \vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} - 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \quad (41)$$

Extrayendo de la ecuación (B8) de la referencia (Melo et al., 2003) el operador  $O(M)$ ,

$$O(M) = M_{LL} - \frac{1}{8m^2 c^2} \{p^2, M_{LL}\} + M_{LS} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} M_{SL} + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p} M_{SS} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc} \quad (42)$$

Reteniendo los términos hasta el orden  $c^2$ , para  $k=0,1,2$

$$O(M) = A^2 - 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]] \\ - \frac{1}{8m^2 c^2} \{p^2, A^2\} - 7 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} + 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} \quad (43)$$

Realizando el mismo procedimiento para  $k=0,1,2,3$ ,

$$O(M) = A^2 - 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}]] \\ - \frac{1}{8m^2 c^2} \{p^2, A^2\} - 7 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{4m^2 c^2} + 3 \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}] \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} - \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A}}{4m^2 c^2} \quad (44)$$

Luego de desarrollar las diferentes relaciones entre los operadores, el operador  $O(M)$  toma la forma:

$$O(M) = A^2 - \frac{1}{4m^2c^2} W. \quad (45)$$

Donde W para ambos caso es,

$$\begin{aligned} W &= \frac{3}{2} A^2 p^2 + \frac{p^2 A^2}{2} + 2\vec{\sigma} \cdot \vec{A} p^2 \vec{\sigma} \cdot \vec{A} + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} + \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ &= \{p^2, A^2\} + \frac{1}{2} [A^2, p^2] + \{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \vec{\sigma} \cdot \vec{A}\}^2 + \vec{\sigma} \cdot \vec{A} p^2 \vec{\sigma} \cdot \vec{A} - \vec{\sigma} \cdot \vec{p} A^2 \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \end{aligned} \quad (46)$$

Reemplazando (44) en la ecuación (31),

$$E^{diam}(1) \cong \frac{1}{2mc^2} \left\langle \tilde{0} \left| \sum_i O_i(M) \right| \tilde{0} \right\rangle = \frac{1}{2mc^2} \left\langle \tilde{0} \left| \sum_i A_i \right| \tilde{0} \right\rangle - \frac{1}{8m^3c^4} \left\langle \tilde{0} \left| \sum_i W_i \right| \tilde{0} \right\rangle$$

Comparando la ecuación (42) con la ecuación (43) se puede observar que ambas son iguales. Al agregar un término a la serie de X(1), siempre a orden  $c^{-2}$ , también se observa que se encuentran los mismos resultados. De esta forma se puede concluir que la serie expandida según el parámetro  $c^{-1}$  de la energía diamagnética de un cuerpo, es convergente a orden  $c^{-4}$ . A su vez, para incluir todos los términos correctivos a dicho orden solo es necesario tener en cuenta  $k=0,1$ .

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se desarrolló una metodología de adición de términos según la serie dada para el denominador de la energía a segundo orden de RSPT del método LRESC. Este esquema permite obtener los distintos términos de la serie a todos los órdenes. Esto facilitó el verificar que hasta el orden  $c^{-4}$  no se encuentran más términos correctivos que los ya encontrados en la referencia (Melo et al., 2003) obteniendo una convergencia de la serie a dicho orden.

El método de obtención de cada término permitirá agregar las correcciones que correspondan al orden que uno quiera evaluar dichas correcciones relativistas dentro del modelo LRESC.

## BIBLIOGRAFÍA

- ANDO I. y G.A. WEBB, 1983. *Theory of NMR Parameters*. Academic Press.  
 AUTSCHBACH, J., 2012. *J. Chem. Phys.*, 136:150902.  
 BARYSZ, M. y A. SADLEJ, 2002. *J. Chem. Phys.*, 116:2696.

- BETHE, H.A. y E. SALPETER, 1977. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. New York: Plenum.
- COHEN-TANNOUDJI C.; J. DUPONT-ROC y G. GRYNBERG, 1997. *Photons and Atoms*. Wiley, New York.
- COHEN-TANNOUDJI, C.; B. DIU y F. LALOË, 1977. *Quantum Mechanics*, Vol. 1-2. New York: Wiley.
- DYALL, K.G. y K. FÆGRIG JR., 2007. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford University Press.
- FUKU, H. y T. BABA, 1998. *J. Chem. Phys.*, 108:3854.
- GREINER, W., 2000. *Relativistic Quantum Mechanics: Wave Equations*. Springer, 3<sup>rd</sup> edition.
- ILIAS, M. y T. SAUE, 2007. *J. Chem. Phys.*, 126:064102.
- JAMESON, C.J. y A.C. de DIOS, 2005. *A Specialist Periodical Report on NMR*, volume 34.
- LIU, W. y W. KUTZELNIGG, 2007. *J. Chem. Phys.*, 126:114107.
- MAEDA, H.; H. FUKUI y Y. OOTANI, 2007. *J. Chem. Phys.*, 127:084117.
- MELO, J.I.; M.C. RUTZ de AZÚA; C.G. GIRIBET; G.A. AUCAR y R.H. ROMERO, 2003. *J. Chem. Phys.*, 118:104.
- MOSS, R.E., 1973. *Advanced Molecular Quantum Mechanics: An Introduction to Relativistic Quantum Mechanics and the Quantum Theory of Radiation*. Chapman and Hall: London.
- PENG, D. y M. REIHER, 2012. *Theor. Chem. Acc.*, 131:1081.
- PROVASI, P.F.; G.A. AUCAR; M. SANCHEZ; I. ALKORTA; J. ELGUERO y S.P.A. SAUER, 2005. *J. Phys. Chem. A*, 109: 6555.
- PYYKKO, ANN P., 2012. *Rev. Phys. Chem.*, 63:45.
- REIHER, M. y A. WOLF, 2004. *J. Chem. Phys.*, 121:10945
- SAUE, T., 2012. *Chem. Phys. Chem.*, 12:3077.
- XIAO, Y.; Q. CHENG; L. SUN y W. LIU, 2009. *J. Chem. Phys.*, 131:081101.
- ZARYCZ, N. y G.A. AUCAR, 2008. *J. Phys. Chem. A*, 112:8767.
- ZARYCZ, N.; G.A. AUCAR y C.O. DELLA VÉDOVA, 2010. *J. Phys. Chem. A*, 14:7162.

Recibido/Received/: 19-Ago-2014  
Aceptado/Accepted/: 06-Oct-2014