

93° Reunión Nacional de la Asociación
Física Argentina

XI° Reunión de la Sociedad Uruguaya de
Física

15 al 19 de Setiembre de 2008

Buenos Aires - Argentina

es el de propagadores de polarización relativista [2, 3]. Luego se encuentran los métodos de dos-componentes. Entre ellos el LR-ESC [4] o su equivalente apoyado en la teoría de perturbaciones de Breit-Pauli, BPPT [5].

En esta comunicación se presenta un estudio riguroso del apantallamiento magnético sobre los átomos de Cd y Hg realizada con los métodos de PPR y el BPPT, en los compuestos del tipo Me_2X , MeHX ($\text{X}=\text{Cd}$, Hg). Los estudios se realizaron con bases saturadas y se comparan los valores full relativistas con los del método BPPT o LR-ESC. Se determinaron las contribuciones más importantes y sus características distintivas. Se proponen los mecanismos electrónicos que subyacen a dichos patrones de comportamiento.

[1] J. Vaara, Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 199. [2] G. A. Aucar, J. Oddershede, Int. J. Quantum Chem. 1993, 47, 425. [3] L. Visscher y otros, J. Comput. Chem. 1999, 20, 1262. [4] J. I. Melo y otros, J. Chem. Phys. 2003, 118, 471. [5] P. Manninen y otros, J. Chem. Phys. 2003, 119, 2623.

A115: Efecto de átomo pesado sobre el apantallamiento magnético nuclear de otro átomo pesado vecino

Alejandro Maldonado¹, Gustavo Aucar¹
 1 Dpto de Física FCENA-UNNE

El conocimiento de los parámetros espectroscópicos de la RMN permite determinar tanto las estructuras geométricas como las configuraciones electrónicas de la absoluta mayoría de los compuestos moleculares existentes en la naturaleza. Es por tanto una herramienta muy poderosa en cuanto a sus aplicaciones.

En el caso del apantallamiento magnético nuclear, las mediciones experimentales, que se apoyan en cálculos teóricos precisos, no son ya confiables pues dichos cálculos toman en cuenta consideraciones válidas solo a nivel NR. Es este aspecto uno de los temas abiertos de mayor relevancia en el área [1]. Por otro lado, cuando los compuestos contienen átomos pesados, es decir, los pertenecientes a las filas más bajas de la Tabla Periódica, los cálculos más precisos se realizan con métodos full relativistas. Estos requieren la construcción de funciones de base según dos metodologías diferentes. Un primer aspecto considerado en este trabajo se refiere a la utilización de estas metodologías: UKB y RKB. Se presentan cálculos del apantallamiento magnético nuclear con ambas metodologías para los sistemas moleculares XH_n ($n=1, 2, 3, 4$) y átomos de gases nobles. La comparación de dichos resultados entre sí y con cálculos previos, indican que es la prescripción UKB la más confiable.

También se estudiaron los efectos relativistas debidos a átomos pesados vecinos a los átomos pesados para los cuales se pretende establecer su apantallamiento magnético nuclear (efecto HAVHA). En particular se estudiaron los sistemas moleculares XYH_3 ($\text{X}=\text{C}$, Si , Ge y Sn ; $\text{Y}=\text{Br}$, I) utilizando la prescripción UKB y el propagador de polarización relativista a nivel RPA de aproximación [2]. Los resultados indican que para átomos vecinos ambos pertenecientes a la 5ª fila, los efectos

HAVHA son del orden del 20%. Por último, los resultados teóricos son más confiables que los presentados en la literatura con base experimental.

[1] M. A. M. Forgeron y otros, J. Phys. Chem. A 108, 4751 (2004) [2] A. Maldonado, G. Aucar, J. Chem. Phys. 127, 154115 (2007).

A116: Apantallamiento magnético nuclear en compuestos con Sn y con elementos del grupo 16 de la TP

Alejandro Maldonado¹, Gustavo Aucar¹, Sergio Gómez¹
 1 Dpto de Física FCENA-UNNE

Los efectos relativistas son importantes para la determinación de la estructura electrónica de moléculas que contienen átomos pesados. Esto es particularmente cierto para las propiedades de RMN. El acoplamiento entre espines nucleares puede ser medido directamente a partir del espectro de resonancia. En el caso del apantallamiento magnético, sin embargo, se mide el corrimiento químico, que es una diferencia de apantallamientos del núcleo en dos entornos diferentes. Para obtener el valor absoluto del apantallamiento se utilizan mediciones de la constante de espín rotacional debido a que existe una relación teórica entre ambas. No hay una prueba teórica de la validez de dicha relación cuando los efectos relativistas son importantes, como es el caso de los sistemas estudiados en la presente investigación: moléculas de SnX ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Para estos casos, es de esperar que el apantallamiento en el átomo de Sn presente correcciones relativistas importantes, debido tanto a la presencia del átomo X como al hecho que el estaño pertenece a la 5ª fila de la TP. En el presente trabajo se realizaron cálculos ab-initio relativistas y NR de la constante de apantallamiento en el átomo de Sn y en los del grupo 16 de la TP, los cuales se compararon con resultados indirectos experimentales [1, 2]. Se utilizó el método de propagadores de polarización relativista a nivel RPA para calcular dicha propiedad, y se obtuvieron sus valores en el límite NR. Estos últimos presentan un mejor acuerdo con los valores de referencia. Por ejemplo, en el caso de SnSe , para el Sn el apantallamiento total de referencia es 1291 ppm, el cálculo NR da 1002 ppm mientras que el relativista da -6 ppm. En todos los casos se observa que los efectos relativistas son importantes, y que el cálculo del apantallamiento a partir de la constante de espín rotacional solo sería confiable para los casos donde los efectos relativistas no son importantes.

[1]. C. T. Dewberry y otros Physical Chemistry Chemical Physics 9, 5897 (2007). [2]. C. T. Dewberry y otros, Journal of Molecular Spectroscopy 248, 20 (2008)

A117: REGLA DE MADELUNG Y FUNCIONALES DE LA DENSIDAD DEL TIPO THOMAS FERMI

Cristina Donnamaria¹, Zulma Cataldi², Fernando Lage³
 1 IFLYSIB-CONICET-UNLP-CIC, C. 565 (1900) La Plata, Argentina,
 2 FI-UBA, UTN-FRBA, Argentina