

Notas acerca del CLOPPA para el acoplamiento

Student name: *Daniel F. E. Bajac*

Professor: *Dr. Gustavo A. Aucar*

Due date: *6 de julio del 2022*

Camino de acoplamiento en C_2H_6

Acoplamiento utilizando todos los orbitales moleculares ocupados y virtuales. Se analiza utilizando el programa *pyPPE* los diferentes mecanismos que contribuyen al acoplamiento entre espines nucleares $J_{ia,jb}$ a saber, los dependientes del espín nuclear Fermi-Contact (FC) y Spin Dependiente (SD) y el independiente del espín electrónico Paramagnetic Spin Orbital (PSO), variando el ángulo diedro entre dos hidrógenos separados por tres enlaces. Para dicho cálculo se utilizó la aproximación CLOPPA [1] con orbitales moleculares previamente localizados con las transformaciones de Pipek-Mezey, implementados en el código *pySCF*

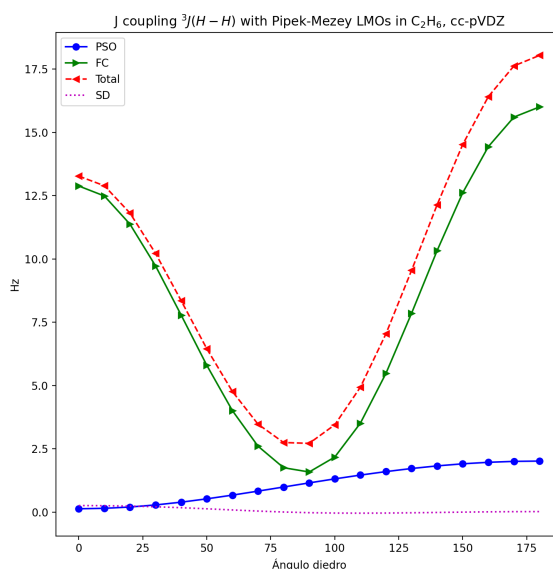


Figure 1: Mecanismos que contribuyen al acoplamiento $J(H-H)$ del C_2H_6 , utilizando el método CLOPPA

donde se observa, en principio, que el acoplamiento entre los hidrógenos cumple con la regla de Karplus, la regla empírica que relaciona el acoplamiento entre que la contribución SD y PSO son pequeñas comparadas con el acoplamiento total, y que el mecanismo FC tiene la mayor contribución al mismo. Es importante mostrar que los resultados obtenidos son similares a los encontrados con el programa Dalton, utilizando orbitales moleculares canónicos.

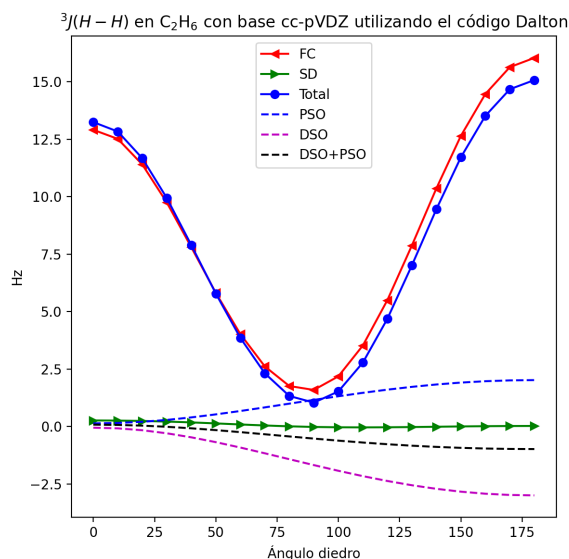


Figure 2: Mecanismos que contribuyen al acoplamiento $J(\text{H-H})$ del C_2H_6 , utilizando orbitales moleculares canónicos

Eligiendo caminos de acoplamiento con diferentes LMOs ocupados y todos los virtuales. En ésta sección se muestran los valores del acoplamiento J utilizando diferentes LMOs ocupados y todos los LMOs virtuales. Se busca cuáles son los orbitales moleculares i, j que más contribuyen a la propiedad $J(\text{H} - \text{H})_{ia,jb}$, siendo $i, j(a, b)$ orbitales moleculares ocupados (desocupados).

Para dicho fin, es menester detallar de qué manera cambian los valores de $J_{ia,jb}(\text{H} - \text{H})$ si los LMOs se encuentran centrados en la misma zona, y por ende se van a superponer, o si se encuentran separados espacialmente. Éstos son los mecanismos hiperconjuntivos posibles en el cálculo de $J_{ia,jb}$.

References

- [1] Ruiz de Azua; Giribet; Vizioli; Contreras. In: *Journal of Molecular Structure* 444 (1998), p. 221101.

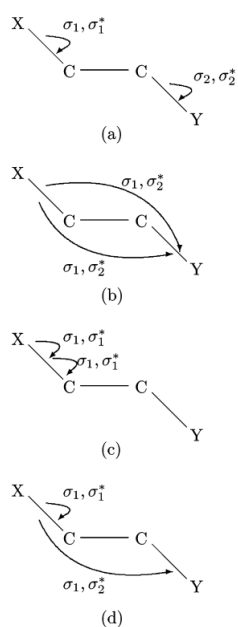


Figure 3: Mecanismos hiperconjugativos: (a) local-local hyperconjugative (LLH), (b) double-vicinal hyperconjugative (DVH); (c) double-local hyperconjugative (DLH); (d) local-vicinal hyperconjugative (LVH)