Distribución electrónica, Función densidad electrónica

Bibliografía

-Methods of Molecular Quantum Mechanics- McWeeny- ed. 1992. **capítulo 5.**

-*Per-Olov Löwdin,``Present Situation of Quantum Chemistry,´´* ***Journal. Phys. Chem, 1957, 61(1) pp. 55-68.***

-*Per-Olov Löwdin, ``Quantum Theory of Many-Particle Sistems. I Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction´´,* ***Phys- Rev. 97, 6(1955) pp. 1474-1489.***

-*Charles Bender and Ernest Davidson," A Natural Orbital Based Energy Calculation for Helium Hydride and Lithium Hydride****, Journal Phys. Chem, 70,8 (1955) pp. 2675-2685.***

NBO

-*Laimutis Bytautas, Joseph Ivanic y Klaus Ruedenberg, "Split-localized orbital can yield stronger configuration interaction convergence than natural orbitals"*, ***Journal Phys. Chem,*** **119,16 (2003) pp.8217-8224.**

-A. Reed, L. Curtiss, F. Weinhold, **Chem. Rev.88 (1988),899-926**

- F. Weinhold and C. Landis, Chemistry education: research and practice in Europe. **Vol. 2, nº 2, (2001) 91-104.**

Problema general

-Bohr 1913 → átomo de hidrógeno

generalizar la teoría para el caso de dos o más electrones??

El problema de muchos cuerpos debe ser resuelto de manera aproximada

Aproximación más simple-→modelo de un electrón,

N electrones --→ producto de N spines-orbitales (**Producto de Hartree**)

Función de onda ⟶ *Antisimetrizada*: **determinantes de Slater**

Dado que los electrones pertenecen a la molécula, cluster, sistema, como un todo, aparecen las funciones que los representan: los

orbitales moleculares

⟶ **Aproximación de Hartree - Fock**

restricto **irrestricto**

Hartree-Fock **no tiene en cuenta la correlación electrónica**: más allá del modelo de campo medio :

$$v^{HF}(i) = \sum_j (J_j(i) - K_j(i))$$

$E_{corr} = \varepsilon_o - E_o$

E_{corr} : energía de correlación

ε_o energía exacta resultado de resolver la ec. de Schrödinger en forma exacta

E_o : solución de Hartree-Fock

Configuración de interacciónes (CI) : función de onda de muchos electrones, combinación de determinantes de Slater con todas las excitaciones posibles, simples, dobles, triples, etc., construidos con los orbitales moleculares **de la solución Hartree Fock**

CI :**solución exacta, computacionalmente inmanejable**

2K spin-orbitales y N electrones: $\binom{2K}{N}$ determinantes de Slater

La expansión **CI** presenta el problema de **convergencia lenta.**
Es posible **CI** construyendo los determinantes de Slater con una base de orbitales que tenga la propiedad de de **convergencia rápida**

base de orbitales naturales

RECORDATORIO : Principio variacional !!!!!!

herramienta poderosa para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, ecuación de autovalores

-Dada una **Ø** normalizada que tiende a 0 en el infinito, el valor de expectación del Hamiltoniano es una cota superior de la energía del estado del fundamental

$$E_0 = \langle Ø|H|Ø \rangle \geq \varepsilon_0$$

La **calidad** de la función de onda con que se realizan los cálculos es función de su energía: **cuanto más baja es la energía, mejor es la función de onda**

-Dada una función de prueba **Ø.** expansión de un conjunto **completo** de funciones Ψ_i ortonormales.

$Ø = \Sigma C_i \times \Psi_i$, con coeficientes únicos (C_i), resolver el problema variacional se reduce a diagonalizar la matriz del **Hamiltoniano H**

En lugar de encontrar los (C_i), de **Ø**, se buscan las N soluciones ortonormales **Øα,** correspondientes a los autovectores de autovalor **Eα,**

E0, es la mejor aproximación a la energía del estado fundamental.

El método variacional lineal es equivalente a resolver la ecuación de autovalores $H\Psi=\varepsilon\Psi$

-Dada una función de prueba **Ø,** expansión de un conjunto **completo** de funciones Ψ_i ortonormales,

$Ø = \Sigma C_i \times \Psi_i$, con coeficientes únicos (**C_i**), resolver el problema variacional se reduce a diagonalizar la matriz del **Hamiltoniano H**

En lugar de encontrar los (**C_i**), de **Ø**, se buscan las N soluciones ortonormales **Øα,**

correspondientes a los autovectores de autovalor **Eα,**

E0, es la mejor aproximación a la energía del estado fundamental.

El método variacional lineal es equivalente a resolver la ecuación de autovalores $H\Psi=\varepsilon\Psi$

Función densidad de 1 electrón

Ejemplo:

$$\chi_A(\mathbf{x}) = \psi_A(r)\alpha(s)$$ Spin orbital

$$\rho(\mathbf{x}) = \left|\psi_{\mathbf{A}}(\mathbf{x})\right|^2$$ Función densidad de una partícula

$$\rho(\mathbf{x})dx = \left|\psi_{\mathbf{A}}(\mathbf{r})\right|^2 \left|\alpha(s)\right|^2 drds$$

$$P(r)dr = dr\int \rho(\mathbf{x})ds = \left|\psi_A(r)\right|^2 dr$$

Sistema de MUCHOS ELECTRONES

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)\Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)\,d\mathbf{x}_1\,d\mathbf{x}_2 \ldots d\mathbf{x}_N$$

La densidad electrónica es una medida de la Probabilidad de encontrar simultáneamente:
un electrón alrededor de x_1, otro alrededor de x_2, …de x_n

$$\rho_1(x_1) = N\int \psi(x_1 x_2 x_3 \mathrm{K}\ x_N)\psi^*(x_1 x_2 x_3 \mathrm{K}\ x_N)dx_2 dx_3 \mathrm{K}\ dx_N$$

Cualquier electrón en $\boldsymbol{x_1}$

X_1 es un punto en el espacio de coordenadas

$$P_1(\boldsymbol{r}_1) = \int \rho_1(\boldsymbol{x}_1)\, \mathrm{d}s_1$$

Densidad medida en X-ray

Densidad de una partícula

$$\rho_2(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = N(N-1) \int \Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N)\Psi^*(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N)\, \mathrm{d}\boldsymbol{x}_3 \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{x}_N$$

X_1 y X_2 son puntos en el espacio de coordenadas

$$P_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \int \rho_2(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2)\, \mathrm{d}s_1\, \mathrm{d}s_2$$

Densidad de 2 partículas

Ej.: Átomo de He en (1s 2s) : A y B orbitales ortogonales

$$^1\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \tfrac{1}{2}[A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) + B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)][\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)]$$

$$^3\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,[A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) - B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)]$$

$$\times \begin{cases} \alpha(s_1)\alpha(s_2) & (M = +1), \\ \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,[\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)] & (M = 0), \\ \beta(s_1)\beta(s_2) & (M = -1). \end{cases}$$

singlete

$$\rho(x_1) = 2 \times \tfrac{1}{4} \int |A(r_1)B(r_2) + B(r_1)A(r_2)|^2 |\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)|^2 \, dr_2 \, ds_2$$

$$= \tfrac{1}{2}[|A(r_1)|^2 + |B(r_1)|^2][|\alpha(s_1)|^2 + |\beta(s_1)|^2].$$

$$P(r_1) = \int \rho_1(x_1) \, ds_1 = |A(r_1)|^2 + |B(r_1)|^2,$$

$$\rho(x_1) = P_\alpha(r_1) \, |\alpha(s_1)|^2 + P_\beta(r_1) \, |\beta(s_1)|^2,$$

$$P_\alpha(r_1) = \tfrac{1}{2}P(r_1) =$$

$$P_\beta(r_1) = \tfrac{1}{2}P(r_1) =$$

triplete

$$P_\beta(\boldsymbol{r}_1) = P(\boldsymbol{r}_1), \quad P_\beta(\boldsymbol{r}_1) = P(\boldsymbol{r}_1), \quad P_\alpha(\boldsymbol{r}_1) = 0$$

M= -1

$$P_\alpha(\boldsymbol{r}_1) = P(\boldsymbol{r}_1), \quad P_\alpha(\boldsymbol{r}_1) = P(\boldsymbol{r}_1), \quad P_\beta(\boldsymbol{r}_1) = 0$$

M = +1

$$P_\alpha(\boldsymbol{r}_1) = P_\beta(\boldsymbol{r}_1) \quad P_\alpha(\boldsymbol{r}_1) = P_\beta(\boldsymbol{r}_1) = \tfrac{1}{2}P(\boldsymbol{r}_1)$$

M= 0

Matrices densidad

$$\rho(x_1) = N \int \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)\Psi^*(x_1, x_2, \ldots, x_N)\, dx_2 \ldots dx_N,$$

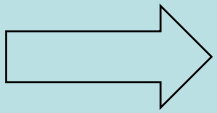
$$\pi(x_1, x_2) = N(N-1) \int \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)\Psi^*(x_1, x_2, \ldots, x_N)\, dx_3 \ldots dx_N,$$

$$P(r_1) = \int \rho(x_1)\, ds_1, \quad \Pi(r_1, r_2) = \int \pi(x_1, x_2)\, ds_1\, ds_2.$$

Permiten pasar de N variables a una o dos variables

Valores medios

Operador de una partícula



$$\langle F \rangle = \int \psi^*(x) F \psi(x)\, dx.$$

?

Si F no actúa sobre las coordenadas:
ej **F**=-e ***r (momento dipolar)***

$$\langle \mathsf{F} \rangle = \int \mathsf{F}\psi(\boldsymbol{x})\psi^*(\boldsymbol{x})\, d\boldsymbol{x} = \int \mathsf{F}\rho(\boldsymbol{x})\, d\boldsymbol{x},$$

Si **F** actúa sobre las coordenadas F=F(***x***):ej, ***F=p=*** $-i\hbar\,\partial_x$

$$\langle \mathsf{F} \rangle = \int_{\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}} \mathsf{F}\psi(\boldsymbol{x})\psi^*(\boldsymbol{x}')\, d\boldsymbol{x},$$

$$\rho(\boldsymbol{x}) = \rho(\boldsymbol{x};\boldsymbol{x}).$$

$$\langle \mathsf{F} \rangle = \int_{\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}} \mathsf{F}\rho(\boldsymbol{x};\boldsymbol{x}')\, d\boldsymbol{x},$$

Densidad generalizada

$$\rho(\mathbf{x}_1;\mathbf{x}'_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)$$

1 partícula

$$\times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)\, d\mathbf{x}_2 \ldots d\mathbf{x}_N,$$

$$\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2;\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)$$

2 partículas

$$\times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \ldots, \mathbf{x}_N)\, d\mathbf{x}_3 \ldots d\mathbf{x}_N,$$

Cálculo de la energía

$$\left\langle \sum_i \mathsf{h}(i) \right\rangle = \int_{x_1'=x_1} \mathsf{h}(1)\rho(x_1; x_1')\, dx_1.$$

$$\left\langle \sum_i \mathsf{V}(i) \right\rangle = \int_{x_1'=x_1} \mathsf{V}(1)\rho(x_1; x_1')\, dx_1 = \int V(1)\rho(x_1)\, dx_1,$$

$$\left\langle \sum_{i,j}{}' g(i, j) \right\rangle = \int_{\substack{x_1'=x_1 \\ x_2'=x_2}} g(1, 2)\pi(x_1, x_2; x_1', x_2')\, dx_1\, dx_2$$

$$= \int g(1, 2)\pi(x_1, x_2)\, dx_1 dx_2.$$

Integración en el spin

(el Hamiltoniano modelo no depende del spin)

$$P(\boldsymbol{r}_1; \boldsymbol{r}'_1) = \int_{s'_1 = s_1} \rho(\boldsymbol{x}_1; \boldsymbol{x}'_1)\, \mathrm{d}s_1 ,$$

$$\Pi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; \boldsymbol{r}'_1, \boldsymbol{r}'_2) = \int_{\substack{s'_1 = s_1 \\ s'_2 = s_2}} \pi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2; \boldsymbol{x}'_1, \boldsymbol{x}'_2)\, \mathrm{d}s_1\, \mathrm{d}s_2 .$$

Finalmente…..

$$E = -\tfrac{1}{2}\int \nabla^2 \rho(\mathbf{x}_1)\, d\mathbf{x}_1 + \int V\rho(\mathbf{x}_1)\, d\mathbf{x}_1 + \tfrac{1}{2}\int g\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\, d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2.$$

$$E = -\tfrac{1}{2}\int \nabla^2 P(\mathbf{r}_1)\, d\mathbf{r}_1 + \int VP(\mathbf{r}_1)\, d\mathbf{r}_1 + \tfrac{1}{2}\int g\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2$$

$$= T + V_{en} + V_{ee},$$

Matriz densidad (notación McWeney)

matriz densidad reducida de primer orden (en diapositivas previas: $\rho(x_1|x_1')$)

$$\gamma(\mathbf{x}_1' \mid \mathbf{x}_1) = N \int \Psi^*(1'23\cdots N)\Psi(123\cdots N)\,(dx_1')$$

matrices densidad de distintos órdenes

Orden 2

$$\Gamma(\mathbf{x}_1'\mathbf{x}_2' \mid \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) = \binom{N}{2} \int \Psi^*(1'2'3\cdots N)\Psi(123\cdots N)\,(dx_{12}')$$

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}_1'\mathbf{x}_2'\cdots\mathbf{x}_N' \mid \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2\cdots\mathbf{x}_N) = \Psi^*(1'2'3'\cdots N')\Psi(123\cdots N)$$

Orden N

$$\Gamma(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 \mid \mathbf{x}_1'\mathbf{x}_2') = \Gamma^*(\mathbf{x}_1'\mathbf{x}_2' \mid \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2)$$

Son hermíticas

$$\Gamma(\mathbf{x}_2'\mathbf{x}_1' \mid \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) = -\Gamma(\mathbf{x}_1'\mathbf{x}_2' \mid \mathbf{x}_1\mathbf{x}_2)$$

y antisimétricas

Interpretación de elementos diagonales

representan la probabilidad de encontrar una partícula en el interior del elemento de volumen dx_1, alrededor del punto $\mathbf{r}_1$ y con spin s_1.

$$\gamma(x_1)dx_1 = \gamma(x_1 : x'_1)dr_1 ds_1$$

$$x1 = x'_1$$

$$\int \gamma(\mathbf{x}_1)dx_1 = N$$

Análogamente para las matrices densidad de orden superior, de 2 partículas, 3 partículas, etc.

Una cantidad física **Ω** asociada con el sistema (ej. desarrollo multipolar) puede ser representada en el espacio de configuración por un operador hermítico que es simétrico en los índices de las partículas. Este puede ser expresado como:

$$\Omega_{op} = \Omega_{(0)} + \sum_i \Omega_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij}{}' \Omega_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk}{}' \Omega_{ijk} + \cdots$$

El valor de expectación del operador puede calcularse como:

$$\langle \Omega_{op} \rangle_{Av} = \int \Psi^* \Omega_{op} \Psi (dx) = \Omega_{(0)} + \int \Omega_1 \gamma(\mathbf{x}_1' | \mathbf{x}_1) dx_1 + \int \Omega_{12} \Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) dx_1 dx_2$$

$$+ \int \Omega_{123} \Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' \mathbf{x}_3' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3) dx_1 dx_2 dx_3 + \cdots$$

Ω_o, Ω_i, Ω_{ij}, etc., representan operadores de 0,1,2... cuerpos.

Ventajas de la densidad en el desarrollo CI

- Sea ahora un desarrollo cualquiera, por ejemplo CI, de la función de onda que genera las matrices densidad.

$$\gamma(x_1, x'_1)$$

función de dos variables, χ_1, χ'_1 , que se puede expandir en

la base ortonormal de **spin-orbitales de Hartree-Fock**

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_{lk} \gamma(l/k)\chi^*_k(x_1)\chi_l(x'_1)$$

$\gamma(l/k)$ - elemento ***lk*** de la matriz densidad de primer orden.

- forman una matriz hermítica y se determinan a partir de los coeficientes $\mathbf{C_k}$ de la función de onda suma infinita de determinantes de Slater:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots \mathbf{x}_N) = \sum_{\mathrm{K}} C_{\mathrm{K}} \Psi_{\mathrm{K}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots \mathbf{x}_N)$$

Los coeficientes $\mathbf{c_k}$ **(pesos de cada una de las configuraciones)** pueden determinarse por el método variacional

$\gamma(x_1 / x_1')$ es hermítica → existe una transformación unitaria U que la diagonaza :

$$\mathbf{U}^{\dagger}\boldsymbol{\gamma}\mathbf{U}=\mathbf{n}$$

Para los elementos de la diagonal vale:

$$\gamma_{kk} = \sum_{K}^{(k)} |C_K|^2$$

El conjunto de funciones que diagonaliza la matriz densidad son los **orbitales naturales,** los η_k, sus autovalores, λ_k , son los **números de ocupación, y** representan el número promedio de partículas en cada uno de los spin-orbitales naturales.

Interpretación de la matriz densidad de primer orden en orbitales naturales

Los autovectores y autovalores de la matriz densidad de primer orden se llaman ORBITALES NATURALES (NO) y NÚMEROS DE OCUPACIÓN, respectivamente.

- Para el caso de la matriz densidad de 2do orden se llaman ORBITALES NATURALES GEMINALES.
- Para el caso RHF, los números de ocupación son 0 o 2. Los NOs son una combinación lineal de los OMs canónicos.
- Para el modelo multideterminantal (MCSCF, CI, MP or CC), los números de ocupación pueden ser fraccionarios, entre 0 y 2. para la función UHF son en general fraccionarios cuando esa función no coincide con RHF.
- Los NOs aceleran la convergencia de CI y son muy útiles en CI truncado, ya que identifican cuáles tienen mayor número de ocupación, y son fundamentales en MCSCF. Recuperan entre 80 y 90 % de la correlación.

RELACIÓN ENTRE ORBITALES NATURALES y spin ORBITALES

$$\gamma = \mathbf{U} \mathbf{n} \mathbf{U}^{\dagger}$$

$$\eta_k = \sum_l U_{lk} \chi_l$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots \mathbf{x}_N) = \sum_K C_K \Psi_K(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots \mathbf{x}_N)$$

$\Psi_K =$ Determinantes de SLATER en **base canónica**

la expansión del estado Ψ de determinantes de Slater en la base de orbitales naturales es la **expansión natural**

$$\psi(x_1,.....x_N) = \sum_K A_K \det(\eta_i, \eta_j, ...\eta_l)$$

↑

Base de orbitales naturales

Löwdin: recurre a un teorema que afirma que la suma de los *r* autovalores más altos es siempre mayor que la suma de los r elementos de la diagonal de una dada matriz. *(ver Bibliog. Pág1)*

$$\sum_{k=1}^{r} \lambda_k \geq \sum_{k=1}^{r} \gamma_{kk}$$

$$\gamma_{kk} = \sum_{K}^{(k)} |C_K|^2$$

$$\psi(x_1,.....x_N) = \sum_K A_K \det(\eta_i, \eta_j, ...\eta_l)$$

Se obtiene ⟶

$$\sum_{k=1}^{r} \sum_{K}^{(k)} |A_K|^2 \geq \sum_{k=(1)}^{(r)} \sum_{K}^{(k)} |C_K|^2$$

Cálculo de la energía usando orbitales naturales

Dificultad para encontrar los orbitales naturales:
surgen de diagonalizar la matriz densidad, pero ello implica conocerla y de algún modo ya haber resuelto el problema.

El **método de Davidson** consta de los siguientes pasos:

1) Se realiza un pequeño cálculo **CI** en la base canónica a partir de un número *razonable* de configuraciones de donde se obtiene la matriz densidad y de allí un primer conjunto de orbitales naturales mediante diagonalización.
2) Se construye una función de onda empleando para las configuraciones los orbitales naturales más importantes (ie. los de mayor número de ocupación)
3) Se vuelve a repetir el procedimiento hasta que la función de onda y los orbitales converjan.

Dificultades típicas del método.

Selección apropiada de las configuraciones para el **paso 1** (en un cálculo tipo pueden haber muchísimas con la simetría apropiada)

No es generalmente posible formar tantos orbitales naturales como funciones base no ortogonales debido a problemas de dependencia lineal. Tampoco es necesario

ANALISIS POBLACIONAL

OA→ NOAs-> NOHs→ NBOs→ NLMOs→MOs

OA: base atómica **NOH**: orbitales híbridos

NOA: ***autovectores del bloque asociado al átomo A***

NBO: bond orbitals

NLMO: orbitales localizados **MO=OM:** orbital molecular

- **Orbitales híbridos:** pertenecen a la capa de valencia
- **Orbitales naturales localizados**: autovectores de determinados bloques de la matriz densidad
- Ejemplo: bloques asociados a cada átomo
- Los autovectores de cada bloque A son ortogonales a los de otro bloque B

Todos conjuntos completos

NOAs :naturales asociados a bloque A.

$$\Phi_i^A$$

$$q_i^A =< \Phi_i^A / \Gamma / \Phi_i^A >$$

Contribución a la carga de A.
Vale para cualquier base,
también base ***canónica***:
Análisis de Mülliken

$$\boxed{q^A = \sum_i q_i^A}$$

Carga asignada al átomo A

$$\boxed{0 \le q_i^A =< \Phi_i^A / \Gamma / \Phi_i^A >\le 2}$$

Pauli

$$N_{elec} = \sum_A q^A$$

NBO

útil para distinguir uniones, pares no ligantes, uniones débiles en la molécula, cluster, sistema.

Orbital natural híbrido

unión AB (bonding) (ocupado, unión fuerte)

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

unión AB antibonding (ocupación pequeña, unión débil). **NO es un virtual de SCF-MO!!!!!, es con ocupación fraccionaria**

$$\sigma^*_{AB} = c_B h_A - c_A h_B$$

Análisis NBO

base atómica → **NO**s (Orb. natural)

MOs (Orb. molecular)

Matriz densidad Γ sus autovectores son los NOs

NOAs :

core: ocupación mayor a 1.9999 (**eliminados** para armar excitaciones)

***n*_A:** pares no ligantes, ocupación mayor a 1.90 (no participan en excitaciones)

ΓAB

bloque de 2 centros: sus autovectores corresponden a los

σ_{AB}

$$(n_O)_{LMO} \simeq (n_O)_{NBO} + \lambda(\sigma^*_{OH})_{NBO}$$

$$\Phi_{AB}^{LMO} \approx \sigma_{AB} + \lambda\sigma^*_{CD} + \ldots.$$

σ^* Delocalización irreducible de σ_{AB} Respecto a localización idealizada

I) la matriz densidad queda particionada en bloques

$\Gamma^{\sigma}AB$ fuertemente **ocupados** (**bonding**) y

$\Gamma\sigma^*AB$ débilmente ocupados (antibonding)

GENERACIÓN DE NBOs

- OMs :
- Matriz densidad, sus autovectores son los ONs
- NOAs (autovectores del bloque asociado al átomo A)
- NOAs :
- **core**: ocupación mayor a 1.9999 (eliminados)
- n_A**:** pares no ligantes , ocupación mayor a 1.90

- bloque de 2 centros: sus autovectores corresponden a los σ_{AB}

ΓAB

- la matriz densidad queda particionada en
- bloques $\Gamma^{\sigma}{}_{AB}$ fuertemente ocupados y

$\Gamma\sigma^{*}{}_{AB}$ débilmente ocupados

Bloques de la matriz densidad

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^{AA} & \mathbf{D}^{AB} & \mathbf{D}^{AC} & \vdots \\ \mathbf{D}^{AB} & \mathbf{D}^{BB} & \mathbf{D}^{BC} & \vdots \\ \mathbf{D}^{AC} & \mathbf{D}^{BC} & \mathbf{D}^{CC} & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \ddots \end{pmatrix}$$

En cada bloque hay NOAs **fuertemente ocupados**, y otros **débilmente ocupados**.
El número de ocupación distingue **fuertes** y **débiles**

Procedimiento NBO:

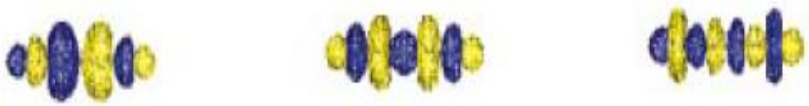
-Elimina NOAs con ocupación cercana a 2 (core) , bastante mayor a 1.90 (no ligantes), y diagonaliza por bloques. Los NBOs fuertes tienen ocupación mayor a 1.90, y los débiles menor.
-La suma de números de ocupación CORE; NO LIGANTES y NBOs debe ser cercana al número de electrones
-De nos ser así *se repite el procedimiento* haciendo una nueva elección de NBOs.

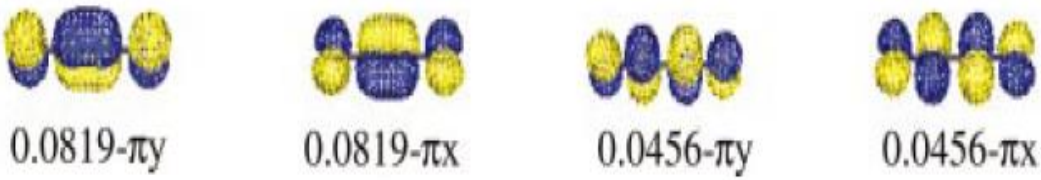
Resultados para la molécula de NCCN

NOAs :orbitales naturales asociados a cada bloque

Strongly-occupied natural orbitals of NCCN

Weakly-occupied natural orbitals of NCCN





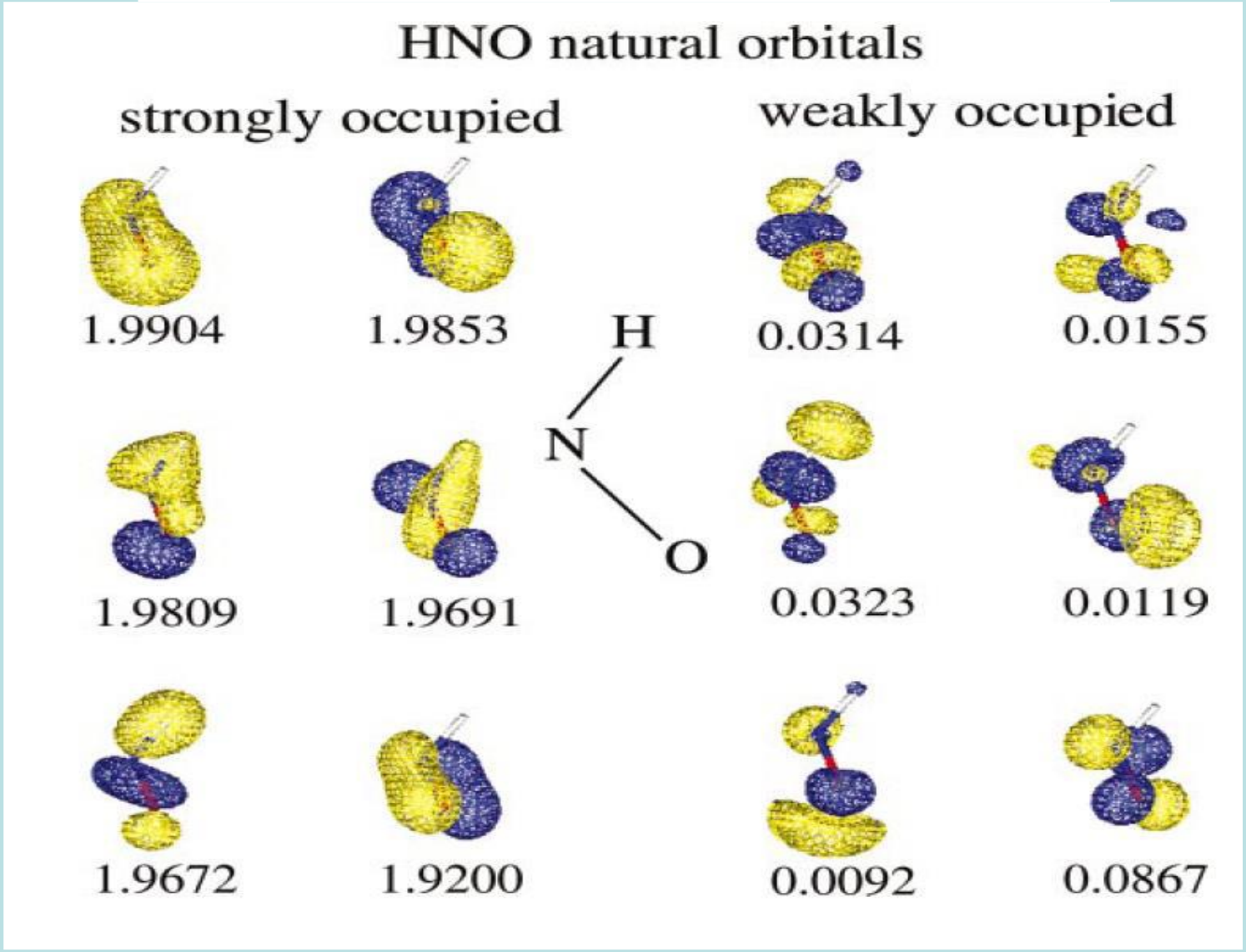
NCCN split-localized orbitals

strongly occupied	weakly occupied
1.9845-CC-σ	0.0167-CC-σ*
1.9838-NC-σ	0.0191-NC-σ*
1.9403-NC-πx	0.0637-NC-πx*
1.9403-NC-πy	0.0637-NC-πy*

1.9884-N-LP

Resultados de la molécula HNO

$$(n_O)_{LMO} \simeq (n_O)_{NBO} + \lambda(\sigma^*_{OH})_{NBO}$$



EJEMPLOS

Table 4.12 The number of symmetry- and spin-adapted configurations required to recover given fractions of the SDCI correlation energy of H_2O within the 39-STO basis when canonical SCF (MO) and natural orbitals (NO) are used[a]

Percent of E_{corr}(SDCI)	Number of Configurations	
	MO	NO
20	14	6
40	52	18
60	140	50
80	351	147
90	617	362
99	1760	1652

[a] I. Shavitt, B. J. Rosenberg, and S. Palalikit, *Int. J. Quantum Chem.* **S10:** 33 (1976).

Número de ocupación de la diagonalización de la matriz de 1er orden CISD del estado **^{3}P** de carbono en una base NATURAL (η) a partir de la (13s8p6d4f2g)

	s	*p*	*d*	*f*	*g*
η_{1l}	2.000000	–	–	–	–
η_{2l}	1.924675	0.674781	–	–	–
η_{3l}	0.008356	0.004136	0.008834	–	–
η_{4l}	0.000347	0.000331	0.000124	0.000186	–
η_{5l}	0.000021	0.000034	0.000016	0.000011	0.000018

Energía de correlación recuperada por cada Orbital natural η

	s	*p*	*d*	*f*	*g*	ΔE_n
ΔE_{3l}	−21.570	−19.394	−43.136	–	–	−84.100
ΔE_{4l}	−0.650	−3.759	−1.833	−4.772	–	−11.014
ΔE_{5l}	−0.099	−0.670	−0.421	−0.502	−0.896	−2.588