

Distribución electrónica

Función densidad electrónica

Bibliografía

- *Methods of Molecular Quantum Mechanics- McWeeny- ed. 1992. capítulo 5.*
- Per-Olov Löwdin, ``Present Situation of Quantum Chemistry,`` en *Journal. Phys. Chem, 1957, 61(1) pp. 55-68*
- Per-Olov Löwdin, ``Quantum Theory of Many-Particle Systems. 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.*

Bibliografía (continuación)

Per-Olov Löwdin, Phys- Rev. 97, 6(1955) pp. 1490.

-Charles Bender and Ernest Davidson," A Natural Orbital Based Energy Calculation for Helium Hydride and Lithium Hydride" en 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, n° 2, (2001) 91-104.

Problema general

Bohr 1913--→ átomo de hidrógeno

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

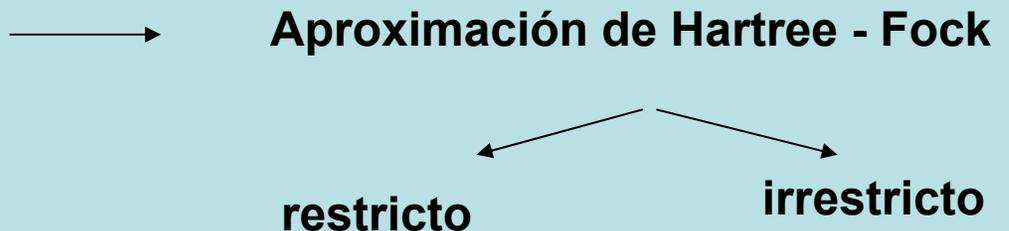
El problema de muchos cuerpos debe ser resuelto de manera aproximada

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 como un todo aparecen las funciones que los representan: los **orbitales moleculares**



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

$$E_{\text{corr}} = \varepsilon_0 - E_0$$

E_{corr} : energía de correlación

ε_0 energía exacta resultado de resolver la ec. de Schrödinger en forma exacta

E_0 : solución de Hartree-Fock

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

**CI :solución exacta,
computacionalmente
inmanejable**



$$\binom{2K}{N}$$

2K spin-orbitales
y N electrones:
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

Función densidad de 1 electrón

ejemplo

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

Spin orbital

$$\rho(\mathbf{x}) = |\psi_A(\mathbf{x})|^2$$

Función densidad
de una partícula

$$\rho(\mathbf{x})dx = |\psi_A(\mathbf{r})|^2 |\alpha(s)|^2 dr ds$$


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

MUCHOS ELECTRONES

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

Probabilidad de encontrar simultáneamente:
un electrón alrededor de x_1 , otro alrededor de x_2 ,
...de x_n

$$\rho_1(x_1) =$$

$$N \int \psi(x_1 x_2 x_3 \dots x_N) \psi^*(x_1 x_2 x_3 \dots x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_N$$

Cualquier electrón en \mathbf{x}_1

X_1 es un punto en el espacio de coordenadas

$$P_1(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(\mathbf{x}_1) \, ds_1$$

Densidad medida en X-ray

Densidad de una partícula

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

X_1 y X_2 son puntos en el espacio de coordenadas

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \, ds_1 \, ds_2$$

Densidad de 2 partículas

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

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

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

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

singlete

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}_1) &= 2 \times \frac{1}{4} \int |A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) + B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)|^2 |\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)|^2 d\mathbf{r}_2 ds_2 \\ &= \frac{1}{2}[|A(\mathbf{r}_1)|^2 + |B(\mathbf{r}_1)|^2][|\alpha(s_1)|^2 + |\beta(s_1)|^2].\end{aligned}$$

$$P(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(\mathbf{x}_1) ds_1 = |A(\mathbf{r}_1)|^2 + |B(\mathbf{r}_1)|^2,$$

$$\rho(\mathbf{x}_1) = P_\alpha(\mathbf{r}_1) |\alpha(s_1)|^2 + P_\beta(\mathbf{r}_1) |\beta(s_1)|^2,$$

$$P_\alpha(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1) =$$

$$P_\beta(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1) =$$

triplete

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

$$M = -1$$

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

$$M = +1$$

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P_{\beta}(\mathbf{r}_1) : \quad P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1)$$

$$M = 0$$

Matrices densidad

$$\rho(\mathbf{x}_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N,$$

$$\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N,$$

$$P(\mathbf{r}_1) = \int \rho(\mathbf{x}_1) ds_1, \quad \Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) ds_1 ds_2.$$

Valores medios

?

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(\mathbf{x}) F \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}.$$

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

(Si F no actúa sobre las coordenadas)

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

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

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

Densidad generalizada

$$\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N,$$

$$\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N,$$

Cálculo de la energía

$$\left\langle \sum_i h(i) \right\rangle = \int_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} h(1) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1.$$

$$\left\langle \sum_i v(i) \right\rangle = \int_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} v(1) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 = \int V(1) \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1,$$

$$\begin{aligned} \left\langle \sum'_{i,j} g(i, j) \right\rangle &= \int_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} g(1, 2) \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \int g(1, 2) \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned}$$

Integración en el spin

$$P(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) = \int_{s'_1=s_1} \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) ds_1,$$

$$\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int_{\substack{s'_1=s_1 \\ s'_2=s_2}} \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) ds_1 ds_2.$$

Finalmente.....

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

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \int \nabla^2 P(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int VP(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int g\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= T + V_{\text{en}} + V_{\text{ee}}, \end{aligned}$$

Matriz densidad

matriz densidad reducida de primer orden

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

matrices densidad de distintos órdenes

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

Orden 2

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

Orden N

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

hermíticas

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

antisimétricas

Interpretación de elementos diagonales

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

Análogamente para las matrices de orden superior.

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

$$x_1 = x'_1$$

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

Una cantidad física Ω asociada con el sistema 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:

$$\Omega_{\text{op}} = \Omega_{(0)} + \sum_i \Omega_i + \frac{1}{2!} \sum'_{ij} \Omega_{ij} + \frac{1}{3!} \sum'_{ijk} \Omega_{ijk} + \dots$$

El valor de expectación del operador puede calcularse como:

$$\langle \Omega_{\text{op}} \rangle_{Av} = \int \Psi^* \Omega_{\text{op}} \Psi (dx) = \Omega_{(0)} + \int \Omega_{1\gamma} \Gamma(\mathbf{x}_1' | \mathbf{x}_1) dx_1 + \int \Omega_{12} \Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) dx_1 dx_2 + \int \Omega_{123} \Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' \mathbf{x}_3' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3) dx_1 dx_2 dx_3 + \dots$$

Ω_0 , Ω_i , Ω_{ij} , etc., representan operadores de 0,1,2... cuerpos

Ventajas de la densidad en el desarrollo CI

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

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

función de dos variables 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:

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

Los coeficientes \mathbf{c}_k pueden determinarse por el método variacional

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

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

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** y 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.

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

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

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

$$\Psi_{\mathbf{K}} =$$

Determinantes de SLATER en **base canónica**

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

En 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 r elementos de la diagonal .

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

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

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

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.

ANÁLISIS 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

Todos conjuntos completos

• **Orbitales naturales localizados:** autovectores de determinados bloques de la matriz densidad

• Ejemplo: bloques asociados a cada átomo

• Los autovalores de cada bloque A son ortogonales a los de otro bloque B

NOAs : naturales asociados a bloque A

$$\Phi_i^A$$

$$q_i^A = \langle \Phi_i^A / \Gamma / \Phi_i^A \rangle$$

Vale para cualquier base, también base canónica: **Mülliken**

$$q^A = \sum_i q_i^A$$

Carga asignada al átomo A

$$0 \leq q_i^A = \langle \Phi_i^A / \Gamma / \Phi_i^A \rangle \leq 2$$

Pauli

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

NBO

útil para distinguir uniones y pares no ligantes en la molécula.

Orbital natural híbrido

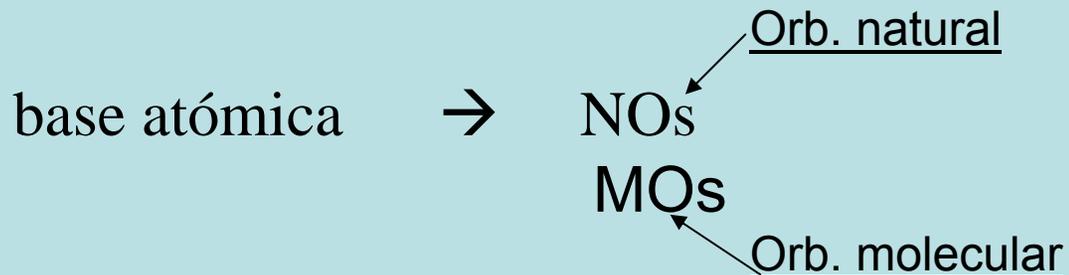
unión AB (bonding) (ocupado)

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


unión AB antibonding (ocupación pequeña). **NO** es un virtual de SCF-MO

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

Análisis NBO



Matriz densidad

Γ

sus autovectores son los NOs

NAOs :

core: ocupación mayor a 1.9999
(eliminados)

nA: pares no ligantes, ocupación
mayor a 1.90

ΓAB

bloque de 2 centros: sus
autovectores corresponden a
los

σ_{AB}

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

$$\Phi \begin{matrix} LMO \\ AB \end{matrix} \approx \sigma_{AB} + \lambda \sigma^*_{CD} + \dots$$

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

I) la matriz densidad queda particionada en bloques

Γ^σ_{AB}

fuertemente ocupados y

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

débilmente ocupados

GENERACION DE NBOs

- OMs
- Matriz densidad sus autovectores son los ONs
- NAOs (autovectores del bloque asociado al átomo A)
- NAOs :
- **core**: ocupación mayor a 1.9999 (eliminados)
- **nA**: pares no ligates , ocupación mayor a 1.90
- Γ^{AB} → bloque de 2 centros: sus autovectores corresponden a los σ_{AB}
- la matriz densidad queda particionada en
- bloques $\Gamma^{\sigma}AB$ fuertemente ocupados y $\Gamma^{\sigma^*}AB$ débilmente ocupados

Resultados para la molécula de HNO

HNO natural orbitals

strongly occupied

weakly occupied



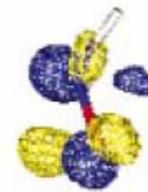
1.9904



1.9853



0.0314



0.0155



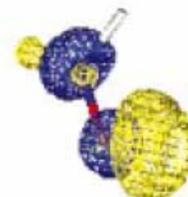
1.9809



1.9691



0.0323



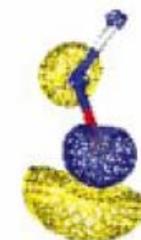
0.0119



1.9672



1.9200



0.0092



0.0867

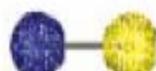


Resultados para la molécula de NCCN

Strongly-occupied natural orbitals of NCCN



1.9933- σ



1.9931- σ



1.9847- σ



1.9792- σ



1.9786- σ



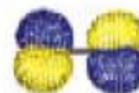
1.9508- π_y



1.9508- π_x



1.9298- π_y



1.9298- π_x

Weakly-occupied natural orbitals of NCCN



0.0285- σ



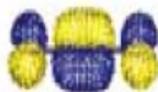
0.0182- σ



0.0082- σ



0.0819- π_y



0.0819- π_x



0.0456- π_y



0.0456- π_x

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- π_x



0.0637-NC- π_x^*



1.9403-NC- π_y



0.0637-NC- π_y^*



1.9884-N-LP