

Análisis Poblacional de Mulliken y Löwdin

Densidad de Matriz de carga (definición): consideremos el caso de capa cerrada entonces sabemos que la probabilidad de encontrar un electrón en la posición \mathbf{r} en el entorno $d\mathbf{r}$ que esta en un orbital molecular $\psi_a(\mathbf{r})$:

$$P_a(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) = |\psi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (1)$$

donde nos permite definir una densidad de carga. Como por orbital molecular hay dos electrones entonces la densidad de carga total es en capa cerrada:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (2)$$

donde N es el número de electrones. Veamos ahora que la condición de normalización implica:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \sum_a^{N/2} \int |\psi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (3)$$

Si ahora reemplazamos por los orbitales atómicos de forma de conocer como es la forma de la densidad electrónica en la base utilizada en los cálculos:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \sum_v C_{va}^* \phi_v^*(\mathbf{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \quad (4)$$

Valores de expectación de un operador de un cuerpo: veremos que el valor medio de todo operador de un cuerpo depende solo de la matriz de densidad de carga y las integrales electrónicas de un electrón:

$$\langle O_1 \rangle = \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_a^{N/2} \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \nu | h | \mu \rangle \quad (5)$$

por ejemplo, si queremos calcular el momento dipolar de la molécula, suponiendo que el momento dipolar aportado por los electrones:

$$\mathbf{p}_e = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

$$\mathbf{p} = - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \nu | \mathbf{r} | \mu \rangle + \sum_A Z_A X_A \quad (6)$$

donde Z es el número atómico asociado al átomo A .

Análisis poblacional de Mulliken: si integramos la expresión (4), tenemos que esta integral es igual al número de átomos, así vemos que se cumple:

$$N = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr}(\mathbf{PS}) \quad (7)$$

Vemos que es posible entonces asignar de dos formas distintas cuantos electrones hay en cada por cada orbital atómico. La primera es decir que cada elemento de la diagonal del producto $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ es el número de electrones en el orbital atómico ϕ_{μ} .

Es fácil ver que podemos asignar así una carga efectiva por cada átomo si sumamos el número de electrones en cada orbital atómico asociado a un átomo menos la carga positiva del núcleo.

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (8)$$

a esto se lo conoce como análisis poblacional de Mulliken.

La otra opción es construir la matriz del producto individual de los elementos de \mathbf{P} y \mathbf{S} , esto es igual a $D_{\mu\nu} = P_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$ donde la suma total de los elementos \mathbf{D} es igual a N . Así podemos interpretar que los elementos de la diagonal nos informa el número de electrones asignado por orbital atómico, mientras que los elementos extra diagonales son iguales a la mitad de los electrones compartidos entre diferentes orbitales.

Aún así las dos formas de interpretar coinciden en la asignación de carga, donde la carga electrónica efectiva es :

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (9)$$

así la carga asignada por cada sitio por (9) coincide con (8).

La dificultad que presenta esta última representación son:

- ❖ Los elementos de la diagonal pueden ser mayores que dos cosa que estaría prohibido por el principio de exclusión de Pauli.
- ❖ Los elementos extra diagonales pueden ser negativos cosa que complica la interpretación de número de ocupación.
- ❖ Depende de las bases elegidas.

Análisis poblacional de Löwdin: es fácil ver que las definiciones en el análisis poblacional depende de la elección de las bases atómicas utilizadas. Como ejemplo podemos ver el análisis poblacional de Löwdin.

$$N = \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{1-\alpha} \mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{P})_{\mu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1-\alpha})_{\mu\mu} \quad (10)$$

utilizando la propiedad $tr(\mathbf{AB}) = tr(\mathbf{BA})$. Por lo tanto α representa la libertad que tengo en cuanto a una elección de base. En particular si elegimos $\alpha = 1/2$ tenemos entonces que el numero de electrones es igual a:

$$N = \sum_{\mu} \left(\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2} \right)_{\mu\mu} = \sum_{\mu} \mathbf{P}'_{\mu\mu} \quad (11)$$

donde \mathbf{P}' es la matriz de densidad de carga en la base de los orbitales atómicos diagonalizados simétricamente. Es evidente que los elementos de la diagonal no son generalmente los mismos que el análisis de Mulliken, así que la asignación de carga para cada átomo será distinta.

Grado de enlace: es una magnitud que permite definir que tan fuertes son los enlaces entre dos átomos AB. En el contexto del análisis de Mulliken, esta magnitud puede definirse como:

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\nu\mu} \quad (12)$$

mientras que para el análisis de Lowdin

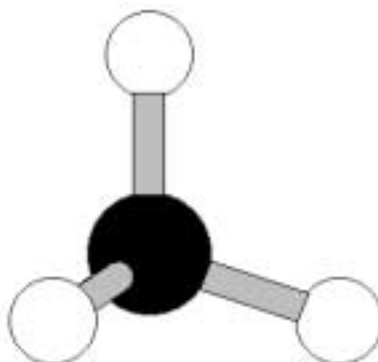
$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \left(\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2} \right)_{\mu\nu} \left(\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2} \right)_{\nu\mu}$$

mientras que el grado de valencia es la magnitud que contabiliza el grado de enlace que tiene un único átomo con todos aquellos que los rodean:

$$V_A = \sum_{B \neq A} W_{AB} \quad (13)$$

Análisis poblacional de Mulliken para metano

Geometría de la molécula



Matriz de densidad de carga P

	S C 1	S C 1	Px C 1	Py C 1	Pz C 1	S H 2	S H 3	S H 4	S H 5
S C 1	2.0659	-0.20184	0	0	0	-0.09387	-0.09387	-0.09387	-0.09387
S C 1	-0.20184	0.79067	0	0	0	0.22611	0.22611	0.22611	0.22611
Px C 1	0	0	0.65429	0	0	-0.28097	-0.28097	0.56194	0
Py C 1	0	0	0	0.65429	0	-0.19868	-0.19868	-0.19868	0.59603
Pz C 1	0	0	0	0	0.65429	0.48665	-0.48666	0	0
S H 2	-0.09387	0.22611	-0.28097	-0.19868	0.48665	0.60826	-0.11568	-0.11568	-0.11568
S H 3	-0.09387	0.22611	-0.28097	-0.19868	-0.48666	-0.11568	0.60826	-0.11568	-0.11568
S H 4	-0.09387	0.22611	0.56194	-0.19868	0	-0.11568	-0.11568	0.60826	-0.11568
S H 5	-0.09387	0.22611	0	0.59603	0	-0.11568	-0.11568	-0.11568	0.60826

Matriz de Overlaps S

	S C 1	S C 1	Px C 1	Py C 1	Pz C 1	S H 2	S H 3	S H 4	S H 5
S C 1	1	0.2484	0	0	0	0.06328	0.06328	0.06328	0.06328
S C 1	0.2484	1	0	0	0	0.4948	0.4948	0.4948	0.4948
Px C 1	0	0	1	0	0	-0.2214	-0.2214	0.4428	0
Py C 1	0	0	0	1	0	-0.1565	-0.1565	-0.1565	0.4697
Pz C 1	0	0	0	0	1	0.3835	-0.3835	0	0
S H 2	0.06328	0.4948	-0.2214	-0.1565	0.3835	1	0.1723	0.1723	0.1723
S H 3	0.06328	0.4948	-0.2214	-0.1565	-0.3835	0.1723	1	0.1723	0.1723
S H 4	0.06328	0.4948	0.4428	-0.1565	0	0.1723	0.1723	1	0.1723
S H 5	0.06328	0.4948	0	0.4697	0	0.1723	0.1723	0.1723	1

Matriz SP

	S C 1	S C 1	Px C 1	Py C 1	Pz C 1	S H 2	S H 3	S H 4	S H 5
S C 1	1.9920	0.1255	0.0000	0.0000	0.0000	-0.1115	-0.1115	-0.1115	-0.1115
S C 1	0.0518	1.1880	0.0000	0.0000	0.0000	0.7214	0.7214	0.7214	0.7214
Px C 1	0.0000	0.0000	1.0280	0.0000	0.0000	-0.3774	-0.3774	0.7548	0.0000
Py C 1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0280	0.0000	-0.2669	-0.2669	-0.2669	0.8006
Pz C 1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0280	0.6537	-0.6537	0.0000	0.0000
S H 2	-0.0212	0.3320	-0.4413	-0.3120	0.7643	0.9343	-0.0381	-0.0381	-0.0381
S H 3	-0.0212	0.3320	-0.4413	-0.3120	-0.7643	-0.0381	0.9343	-0.0381	-0.0381
S H 4	-0.0212	0.3320	0.8825	-0.3120	0.0000	-0.0381	-0.0381	0.9343	-0.0381
S H 5	-0.0212	0.3320	0.0000	0.9360	0.0000	-0.0381	-0.0381	-0.0381	0.9343

Cargas efectivas

$$Q_1 = 6 - 3 \cdot 1.028 - 1.188 - 1.992 = -0.264$$

$$Q_2 = 1 - 0.9343 = 0.0657$$

Matriz del producto de los elementos $P_{\mu\nu}S_{\nu\mu}$

	S C 1	S C 1	Px C 1	Py C 1	Pz C 1	S H 2	S H 3	S H 4	S H 5
S C 1	2.0659	-0.0501	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0059	-0.0059	-0.0059	-0.0059
S C 1	-0.0501	0.7907	0.0000	0.0000	0.0000	0.1119	0.1119	0.1119	0.1119
Px C 1	0.0000	0.0000	0.6543	0.0000	0.0000	0.0622	0.0622	0.2488	0.0000
Py C 1	0.0000	0.0000	0.0000	0.6543	0.0000	0.0311	0.0311	0.0311	0.2799
Pz C 1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6543	0.1866	0.1866	0.0000	0.0000
S H 2	-0.0059	0.1119	0.0622	0.0311	0.1866	0.6083	-0.0199	-0.0199	-0.0199
S H 3	-0.0059	0.1119	0.0622	0.0311	0.1866	-0.0199	0.6083	-0.0199	-0.0199
S H 4	-0.0059	0.1119	0.2488	0.0311	0.0000	-0.0199	-0.0199	0.6083	-0.0199
S H 5	-0.0059	0.1119	0.0000	0.2799	0.0000	-0.0199	-0.0199	-0.0199	0.6083

Se puede ver que la suma total de los elementos de la matriz es igual al número de electrones.

Grado de enlace mide en forma cualitativa de que forma dos átomos están compartiendo los electrones.

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (PS)_{\mu\nu} (PS)_{\nu\mu}$$

$$W_{C-H} = 0.991 \quad W_{H-H} = 0.0016$$