

Estructura de la Materia 3

TP

2° cuatrimestre de 2020

Sea una base atómica $\{\phi_\mu(r)\}_K$ de dimension K , a partir de la cual se obtiene por medio de un cálculo de HF el conjunto de orbitales moleculares $\{\Psi_a(r)\}_K$, de modo que :

$$\Psi_a(r) = \sum_{\mu}^K C_{\mu a} \phi_{\mu}(r) \quad (1)$$

Nota, usaremos $\{\mu, \nu\}$ como índices de estados en base atómica, y $\{a, b\}$ para estados en base molecular.

Matriz Densidad de carga

Para el caso de un sistema en capa cerrada, podemos escribir la probabilidad de encontrar un electrón que está en el orbital molecular $\Psi_a(\vec{r})$ en la posición \vec{r} en el entorno $d\vec{r}$:

$$P_a(\vec{r} + d\vec{r}) = |\Psi_a(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (2)$$

lo que nos permite definir una densidad de carga. Dado que por cada orbital molecular $\Psi_a(\vec{r})$ hay dos electrones, entonces la densidad de carga total, para el caso de capa cerrada y N electrones, es :

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\Psi_a(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

Si aplicamos la condición de normalización:

$$\int \rho(r) dr = 2 \sum_a^{N/2} \int |\Psi_a(\vec{r})|^2 dr = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (4)$$

Ahora, si escribimos esta expresión en términos de la base atómica, Eq. (1):

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} \sum_{\nu}^K C_{a\nu}^* \phi_{\nu}^*(r) \sum_{\mu}^K C_{\mu a} \phi_{\mu}(r) = \sum_{\mu\nu}^K \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{a\nu}^* \right] \phi_{\nu}^*(r) \phi_{\mu}(r) \quad (5)$$

donde aparece, por definición de la matriz $P_{\mu\nu}$, en cuyo caso la densidad queda como :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{a\nu}^* \quad (6)$$

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu}^K P_{\mu\nu} \phi_{\nu}^*(r) \phi_{\mu}(r) \quad (7)$$

Valores medios de operadores de un cuerpo

Dado un estado determinantal $|\Psi_0(r)\rangle$, el valor medio sobre ese estado de un operador de un cuerpo O_1 es: (estado de capa cerrada)

$$\langle O_1 \rangle = \langle \Psi_o | O_1 | \Psi_o \rangle = 2 \sum_a^{occ=N/2} \Psi_a(r) \hat{h} \Psi_a(r) = \sum_{\mu\nu}^K P_{\mu\nu} \langle \nu | h | \mu \rangle = \sum_{\mu\nu}^K P_{\mu\nu} h_{\nu\mu} \quad (8)$$

Ahora , si se fijan bien,

$$\sum_{\mu\nu}^K P_{\mu\nu} h_{\nu\mu} = \sum_{\mu} \left(\sum_{\nu} P_{\mu\nu} h_{\nu\mu} \right) = \sum_{\mu} \left((P \cdot h)_{\mu\mu} \right) = Tr[P \cdot h] \quad (9)$$

Asi que, $\langle O \rangle = Tr[P \cdot O]$, cuando O es un operador de un cuerpo cuyos elementos de matriz están en base atómica. Por ejemplo, para calcular el momento dipolar eléctrico, el operador momento dipolar electrónico es:

$$\vec{p}_e = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (10)$$

Entonces el momento dipolar de una molécula es :

$$\vec{p} = Tr[P \cdot \vec{p}_e] + \sum_A Z_A \vec{R}_A \quad (11)$$

donde Z_A y \vec{R}_A son la carga nuclear y la posición de cada átomo A . Notar que el momento dipolar es una magnitud vectorial.

$$p_x = Tr[P \cdot p_{ex}] + \sum_A Z_A X_A \quad (12)$$

Análisis poblacional de MÜLLIKEN

Se puede comprobar que $Tr[P \cdot S] = N$, siendo S la matriz de overlap. De este modo se puede asignar de dos maneras cuántos electrones 'hay' en cada orbital atómico. La primera manera es decir que cada elemento de la diagonal de $P \cdot S = [P \cdot S]_{\mu\mu}$ es el número de electrones en el orbital atómico $\phi_\mu(r)$. De este modo también se puede asignar una 'carga efectiva' asociada a cada átomo A de la molécula. A esto se lo conoce como análisis poblacional de Mulliken

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} \left(P \cdot S \right)_{\mu\mu}, \quad (13)$$

donde $\mu \in A$ significa que la sumatoria corre sobre los orbitales atómicos ϕ_μ del átomo A .

La segunda opción es construir la matriz del producto individual de los elementos de P y S . Esta matriz se denomina D donde $D_{\mu\nu} = P_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$. Se puede verificar que la suma total de todos los elementos de D es igual a N , el número total de electrones de la molécula. De este modo podemos interpretar que los elementos de la diagonal de D nos informan 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 :

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu \in A} (P \cdot S)_{\mu\mu} \quad (14)$$

De este modo la carga asignada a cada sitio (A) por Eq.(14) coincide con Eq. (13). De todos modos las dificultades que se presentan al usar Eq.(14) son:

- Los elementos de la diagonal pueden ser mayores que dos, lo que estaría prohibido por el principio de exclusión de Pauli.
- Los elementos extra diagonales pueden ser negativos, lo que complica la interpretación del número de ocupación.
- Depende de la base atómica elegida

Análisis poblacional del LÖWDIN

El análisis poblacional de Löwdin define al numero total de electrones como (usando que $Tr[ABC] = Tr[CAB] = Tr[BCA]$):

$$N = \sum_{\mu} \left(S^{1-\alpha} S^{\alpha} P \right)_{\mu\mu} = \sum_{\mu} \left(S^{\alpha} P S^{1-\alpha} \right)_{\mu\mu} \quad (15)$$

α representa la libertad que se tiene en la elección de la base. En particular al elegir $\alpha = 1/2$ se tiene :

$$N = \sum_{\mu} \left(S^{1/2} P S^{1/2} \right)_{\mu\mu} = \sum_{\mu} P'_{\mu\mu} \quad (16)$$

donde P' es la matriz 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 los del análisis de Mülliken, de este modo la asignación de carga para cada átomo será distinta.

Grado de Enlace y de Valencia

El grado de enlace es una magnitud que permite definir cuan fuertes son los enlaces entre dos átomos A y B . En el contexto del análisis de Mülliken, esta magnitud puede definirse como:

$$W_{AB}^{MULL} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (P.S)_{\mu\nu} (P.S)_{\nu\mu} \quad (17)$$

mientras que para el caso de Löwdin :

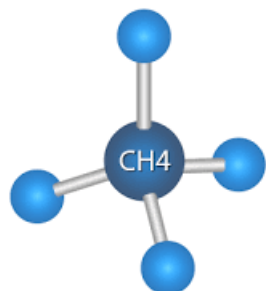
$$W_{AB}^{LOW} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (S^{1/2}.P.S^{1/2})_{\mu\nu} (S^{1/2}.P.S^{1/2})_{\nu\mu} \quad (18)$$

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

$$V_A = \sum_{B \neq A} W_{AB} \quad (19)$$

Ejemplo

Análisis Poblacional para el Metano



En las tablas siguientes, la nomenclatura indica el tipo de función y el átomo en cuestión. Por ejemplo : "S C 1" es la función tipo S del Carbono, que es el primero. Otro : " S H 5 ", es la función tipo S del último Hidrógeno, que es el quinto átomo 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:

$$Q_1 = 6 - 3 * 1.028 - 1.188 - 1.992 = -0.264 \quad (20)$$

$$Q_2 = 1 - 0.9343 = 0.0657 \quad (21)$$

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

Aca se ve que las suma total de los elementos de la matriz es igual al numero de electrones. El grado de enlace mide de modo cualitativo la forma en que dos atomos están compartiendo electrones.

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (P.S)_{\mu\nu} (P.S)_{\nu\mu} \quad (22)$$

$$W_{C-H} = 0.991 \quad (23)$$

$$W_{H-H} = 0.0016 \quad (24)$$

2: Ejercicio modelo

Usando el template de Python provisto, obtener las matrices de P, D, S y las matrices X, Y, Z obtenidas a partir de un cálculo con base mínima para la molécula en estudio. Sobre esta base, se quieren calcular las siguientes propiedades moleculares:

- Análisis poblacional de Mulliken.
- Análisis poblacional de Löwdin.
- Grado de enlace y de valencia.
- Proponga una manera de verificar el número de electrones del sistema.
- Calcular el momento dipolar de la molécula
- Que significado físico tiene $\text{Tr}[P.X]$ para un operador de un cuerpo X ?