

6.1 Populationsanalyse: Basisfunktionen

6.2 Bader's Atoms in Molecules

6.3 Weitere Methoden der Populationsanalyse

KAPITEL 6: EIGENSCHAFTEN UND ANALYSE DER WELLENFUNKTION



FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA

Literatur:

z.B: Jensen, "Introduction to
Computational Chemistry", Wiley



6. Erwartungswerte & Populationsanalyse

■ Energie

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{\text{core}} + F_{\mu\nu})$$

■ Dipolmoment

$$\vec{\mu} = - \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \lambda | \vec{r} | \sigma \rangle + \sum_A Z_A \vec{R}_A$$

■ Populationsanalyse nach Mulliken

$$N = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{sp}(\mathbf{PS}) \quad q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu}$$

■ Populationsanalyse nach Löwdin

$$N = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{PS}^{\frac{1}{2}})_{\mu\mu} \quad q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{PS}^{\frac{1}{2}})_{\mu\mu}$$



6.1 Populationsanalyse

Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Molekülorbital (MO) an der Stelle r zu finden:

$$\rho_i(r) = \psi_i^2(r)$$

Die MOs werden durch eine Linearkombination von Atomorbitalen (AOs) dargestellt

$$\psi_i(r) = \sum_m^{AO} c_{mi} \varphi_m(r)$$

$$\psi_i^2(r) = \sum_{m,n}^{AO} c_{mi} c_{ni} \varphi_m(r) \varphi_n(r)$$

Integration und Summation über alle besetzten MOs ergibt die Gesamtzahl der Elektronen, N

$$\sum_i^{MO} \int \psi_i^2(r) dr = \sum_i^{MO} \sum_{mn}^{AO} c_{mi} c_{ni} \underbrace{\int \varphi_m(r) \varphi_n(r) dr}_{\text{Überlapp } S_{mn}} = \sum_i^{MO} \sum_{mn}^{AO} c_{mi} c_{ni} S_{mn} = N$$



6.1 Populationsanalyse

Integration und Summation über alle besetzten MOs ergibt die Gesamtzahl der Elektronen, N

$$\sum_i^{MO} \int \psi_i^2(r) dr = \sum_i^{MO} \sum_{mn}^{AO} c_{mi} c_{ni} \underbrace{\int \varphi_m(r) \varphi_n(r) dr}_{\text{Überlapp } S_{mn}} = \sum_i^{MO} \sum_{mn}^{AO} c_{mi} c_{ni} S_{mn} = N$$

Allgemeiner kann man eine Besetzungszahl n_i (Anzahl der Elektronen) für jedes MO einführen. Für 1-Determinanten-Wellenfunktionen ist n_i entweder 0, 1 oder 2.

$$\sum_i^{MO} n_i \int \psi_i^2(r) dr = \sum_{mn}^{AO} \left(\sum_i^{MO} n_i c_{mi} c_{ni} \right) S_{mn} = \sum_{mn}^{AO} P_{mn} S_{mn} = N$$

Es taucht wieder P_{mn} , die Dichtematrix auf.

Mulliken Populationsanalyse: Unter Verwendung der PS -Matrix Unterteilung in Beiträge, die nur einem Atomorbital zuzuordnen sind (Diagonalelemente $P_{mm} S_{mm}$) und Beiträge, die sich AO_m und AO_n teilen (Off-Diagonalelemente $P_{mn} S_{mn}$).

Zusammenrechnen aller Beiträge von AOs an Atom A ergibt die Anzahl an Elektronen, die Atom A zugeordnet werden. Annahme: bei geteilten Beiträgen zwischen verschiedenen AOs wird gleichverteilt.



6.1 Populationsanalyse

Mulliken Populationsanalyse: Unter Verwendung der PS -Matrix Unterteilung in Beiträge, die nur einem Atomorbital zuzuordnen sind (Diagonalelemente $P_{mm} S_{mm}$) und Beiträge, die sich AO_m und AO_n teilen (Off-Diagonalelemente $P_{mn} S_{mn}$).

Zusammenrechnen aller Beiträge von AOs an Atom A ergibt die Anzahl an Elektronen, die Atom A zugeordnet werden. Annahme: bei geteilten Beiträgen zwischen verschiedenen AOs wird gleichverteilt.

$$\rho_A = \sum_{m \in A} \sum_n^{AO} P_{mn} S_{mn}$$

Die Ladung an Atom A ist die Summe der Kern- und Elektronenbeiträge:

$$Q_A = Z_A - \rho_A$$



6.1 Populationsanalyse

Die PS-Matrix kann auch anders aufgeteilt werden für ein Populationsanalyse.

$$\sum_i^{MO} n_i \int \psi_i^2(r) dr = \sum_{mn}^{AO} P_{mn} S_{mn} = N$$

Löwdin Populationanalyse: die $S^{1/2} D S^{1/2}$ Matrix wird analysiert = Analyse der Dichtematrix in der orthogonalisierten Basis

$$\sum \mathbf{P} \mathbf{S} = N$$

$$\sum \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{D} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{S}^{1/2}) = \mathbf{S}^{1/2} N$$

$$\sum \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{D} \mathbf{S}^{1/2} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{S}^{-1/2}) = \mathbf{S}^{1/2} N \mathbf{S}^{-1/2}$$

$$\sum \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{D} \mathbf{S}^{1/2} = N$$



6.1 Populationsanalyse

Table 3.22 A Mulliken SCF population analysis for the ten-electron series. The entries are the net charges on the hydrogens

Basis set	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	FH
STO-3G	0.06	0.16	0.18	0.21
4-31G	0.15	0.30	0.39	0.48
6-31G*	0.16	0.33	0.43	0.52
6-31G**	0.12	0.26	0.34	0.40

Table 3.23 A Löwdin SCF population analysis for the ten-electron series. The entries are the net charges on the hydrogens

Basis set	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	FH
STO-3G	0.03	0.10	0.13	0.15
4-31G	0.10	0.20	0.28	0.36
6-31G*	0.16	0.27	0.36	0.45
6-31G**	0.11	0.18	0.23	0.27

Quelle: Szabo / Ostlund

Was fällt auf?

Vergleich von Populationen / Ladungen zwischen Mulliken und Löwdin sinnvoll?

Basissatzverhalten?



6.1 Populationsanalyse

Mulliken und **Löwdin** Analyse ergeben unterschiedliche Atomladungen; welche dieser Aufteilungen “besser” ist, lässt sich nicht sagen.

Probleme:

- Basisfunktionen an Atom A mit kleinem Exponenten (weit weg von A) werden trotzdem Atom A zugeordnet
- Dipole, Quadrupol etc. bleiben in der Regel nicht erhalten; die berechneten Atomladungen reproduzieren nicht die “echten” Dipole, Quadrupole etc.

Zusätzliche Probleme bei Mulliken:

- Diagonalelemente können Werte > 2 annehmen (mehr als 2 Elektronen pro Orbital)
- Off-Diagonalelemente können negativ werden (negative Anzahl an Elektronen zwischen 2 Atomen)
- Warum “Gleichverteilung” der Elektronen zwischen Atomen? Warum wird dem Elektronegativeren nicht mehr zugeordnet?



6.1 Populationsanalyse

Mulliken und Löwdin Analyse ergeben unterschiedliche Atomladungen.

Probleme:

- Basisfunktionen an Atom A mit kleinem Exponenten (weit weg von A) werden trotzdem Atom A zugeordnet

Beispiel: H₂O Molekül, DZP Basis Satz, ergibt eine einigermaßen gute Beschreibung der elektronischen Struktur (und Energie) des Moleküls.

Betrachten wir nun *Basissatz NUR am O-Atom* lokalisiert. Bei ähnlich guter Beschreibung (Energiekriterium) erhält man mit der Populationsanalyse eine Ladung für +1 an den H-Atomen, und -2 am O-Atom.

Anderes Extrem: *Basissatz (sehr groß) nur an den H-Atomen*: dann bekäme man eine Ladung von -4 an den H-Atomen und +8 am O-Atom!

Berechnete Atomladungen (Mulliken, Löwdin) sind oft für große Basissätze (und mit diffusen Funktionen) schlechter als für kleine Basissätze. Beispiel H₂O: eine s-Funktion am O-Atom mit Exponent von 0.15 hat ein Maximum in der Radialverteilung von 0.97Å – am gleichen Abstand sitzen auch die H-Atome.



6.1 Populationsanalyse: Beispiel

Beispiel: Formaldehyd (STO-3G)

O1
C2
H3 H4

MULLIKEN AND LOWDIN POPULATION ANALYSES

MULLIKEN ATOMIC POPULATION IN EACH MOLECULAR ORBITAL

	1	2	3	4	5	6	7	8
	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000
1	2.001431	-0.000691	1.475322	0.330093	0.508725	1.385001	1.085470	1.402589
2	-0.001435	2.002461	0.500674	1.023071	0.916549	0.467029	0.914530	0.102161
3	0.000002	-0.000885	0.012002	0.323418	0.287363	0.073985	0.000000	0.247625
4	0.000002	-0.000885	0.012002	0.323418	0.287363	0.073985	0.000000	0.247625

Im MO_1 befinden sich praktisch 2 Elektronen am O-Atom, im MO_2 2 Elektronen am C-Atom.
Im MO_3 ist die Verteilung etwa 1.5 Elektronen am O-Atom, 0.5 am C-Atom usw..



6.1 Populationsanalyse: Beispiel

----- POPULATIONS IN EACH AO -----

		MULLIKEN	LOWDIN
1	O 1 S	1.99812	1.99726
2	O 1 S	1.86938	1.75185
3	O 1 X	1.91131	1.91428
4	O 1 Y	1.08547	1.08359
5	O 1 Z	1.32366	1.36889
6	C 2 S	1.99361	1.98688
7	C 2 S	1.14295	1.05248
8	C 2 X	1.01871	1.03547
9	C 2 Y	0.91453	0.91641
10	C 2 Z	0.85524	0.92568
11	H 3 S	0.94351	0.98360
12	H 4 S	0.94351	0.98360

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS

ATOM	MULL.POP.	CHARGE	LOW.POP.	CHARGE
1 O	8.187941	-0.187941	8.115873	-0.115873
2 C	5.925039	0.074961	5.916927	0.083073
3 H	0.943510	0.056490	0.983600	0.016400
4 H	0.943510	0.056490	0.983600	0.016400

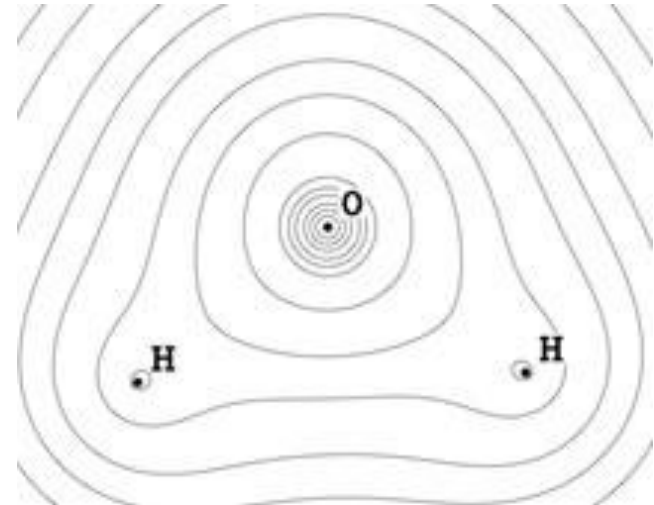
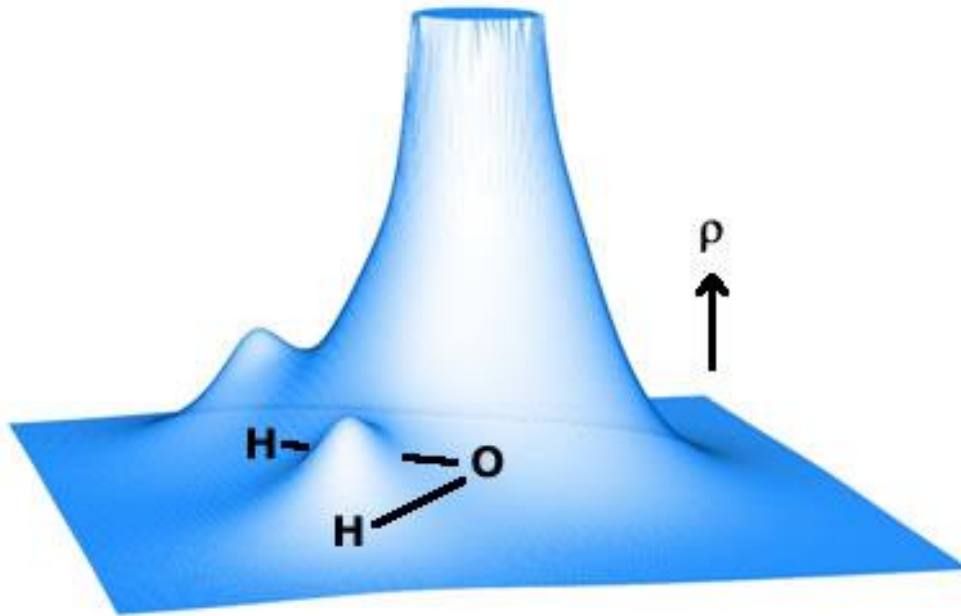


6.2 Atoms in Molecules

Populationsanalyse (und mehr) nicht basierend auf Basisfunktionen, sondern auf der Wellenfunktion selbst. **R.W.F. Bader** "Quantum Theory of Atoms in Molecules" (AIM).

Ausgangspunkt: Dichte:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \cdots, \vec{r}_N, s_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 ds_2 \cdots d\vec{r}_N ds_N$$





6.2 Atoms in Molecules

Populationsanalyse (und mehr) nicht basierend auf Basisfunktionen, sondern auf der Wellenfunktion selbst. **R.W.F. Bader** “Quantum Theory of Atoms in Molecules” (AIM).

Ausgangspunkt: Dichte:

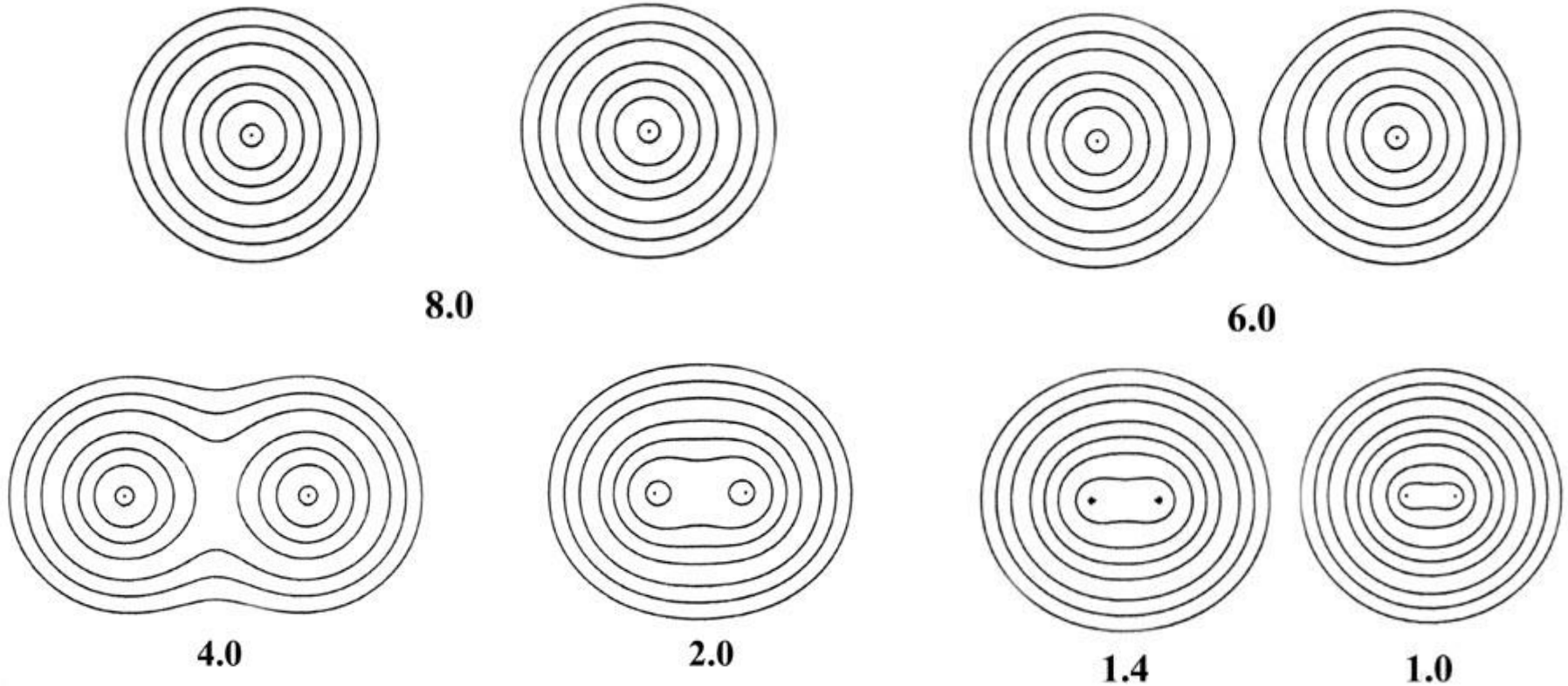
$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \cdots, \vec{r}_N, s_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 ds_2 \cdots d\vec{r}_N ds_N$$

Diese wird topologisch analysiert. Suche nach Maxima, Minima, Sattelpunkten. Fast immer: Maximum der Elektronendichte an Atomkernen (“**Attraktor**”).

(Alle Bilder im Folgenden von Baders Webseite, www.chemistry.mcmaster.ca)



6.2 Atoms in Molecules

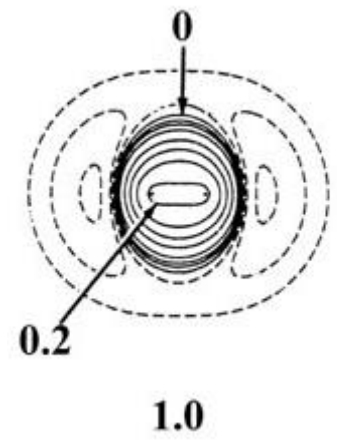
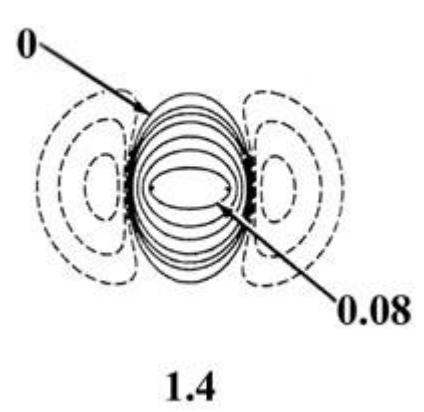
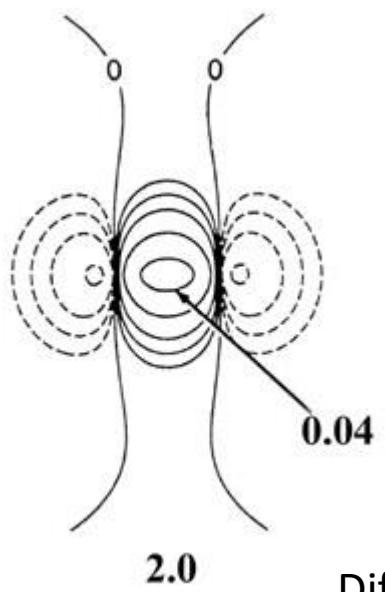
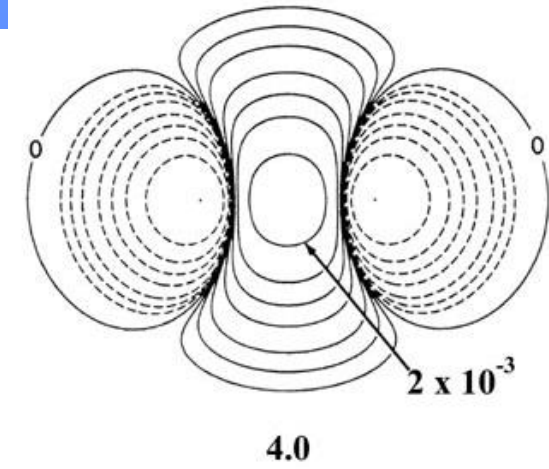
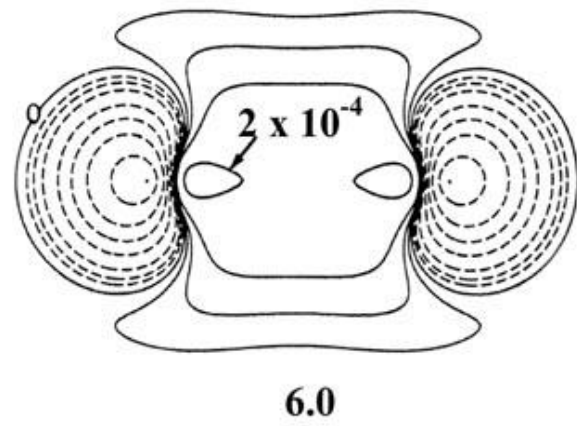
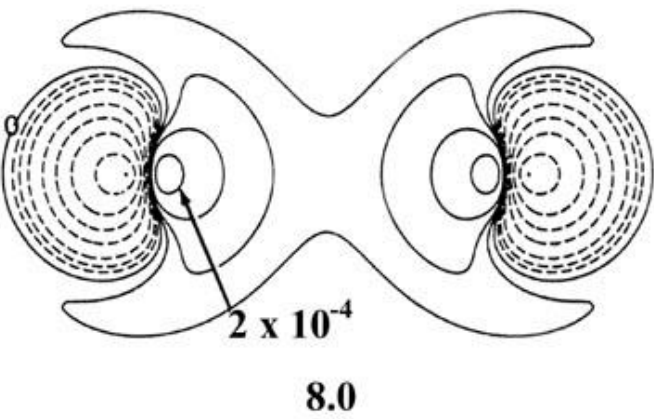


Konturliniendarstellung der Elektronendichte von H₂ bei verschiedenen Kernabständen.
(Bild von Baders Webseite)

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \cdots, \vec{r}_N, s_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 ds_2 \cdots d\vec{r}_N ds_N$$



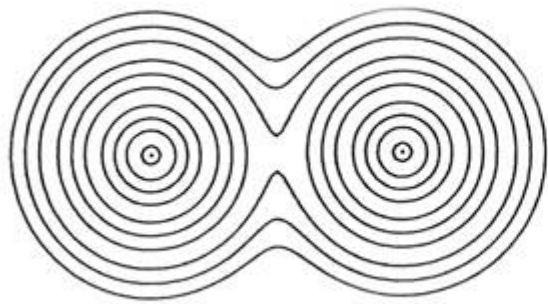
6.2 Atoms in Molecules



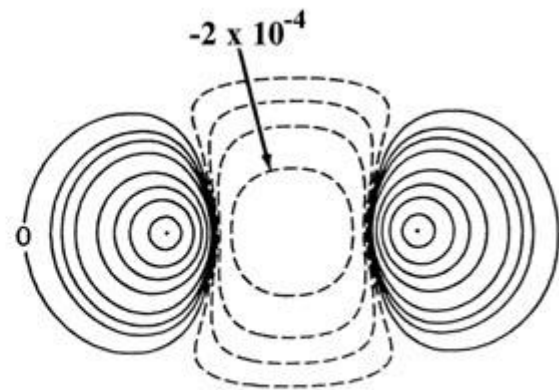
Differenz der Elektronendichte von H_2 (Molekül) und 2 separaten Atomen bei verschiedenen Kernabständen. Gestrichelte Linie: negative Werte, durchgezogene Linie: positive Werte (Bild von Baders Webseite)



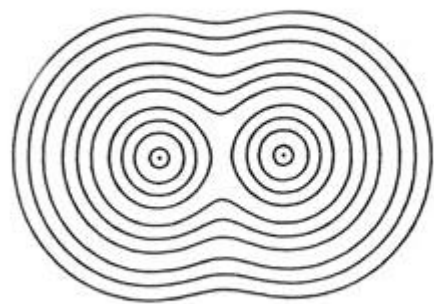
6.2 Atoms in Molecules



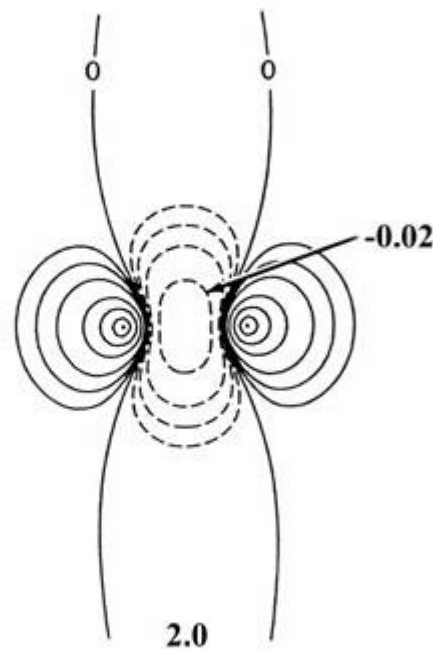
4.0



4.0



2.0



2.0

Elektronendichte und Differenz der Elektronendichte **von He₂** (Molekül) und 2 separaten Atomen bei verschiedenen Kernabständen. Gestrichelte Linie: negative Werte, durchgezogene Linie: positive Werte (Bild von Baders Webseite)

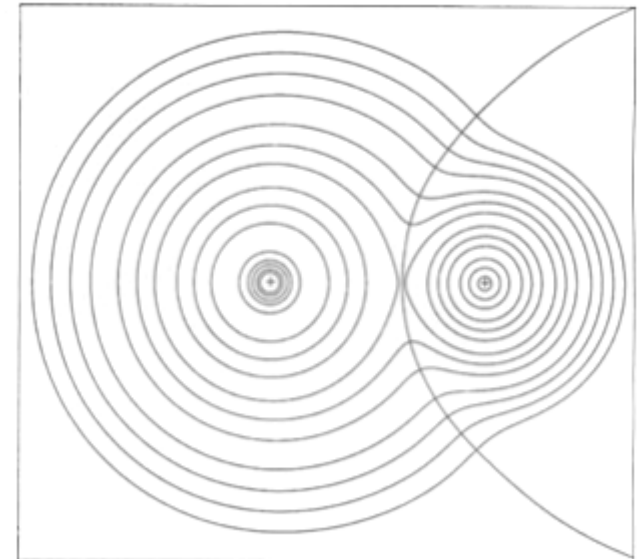
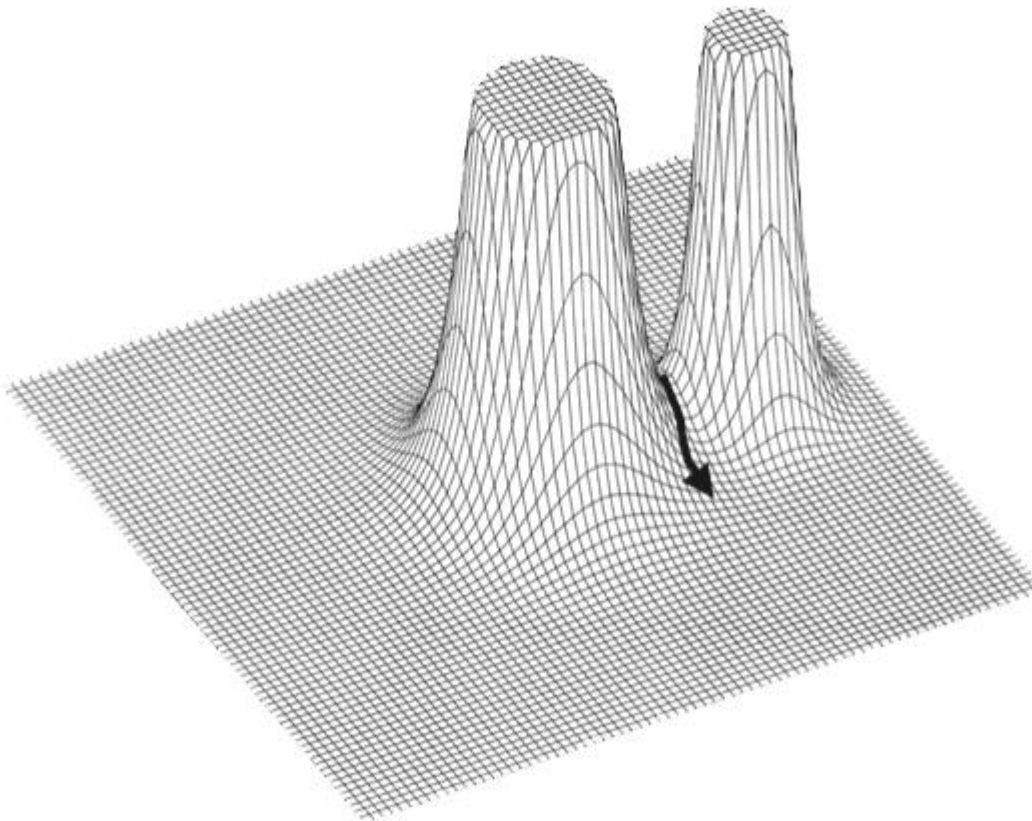
Zwischen den Atomen ist weniger Elektronendichte als bei 2 separaten Atomen + Elektronendichte ist bevorzugt in der antibindenden Region – das Molekül ist nicht stabil.



6.2 Atoms in Molecules

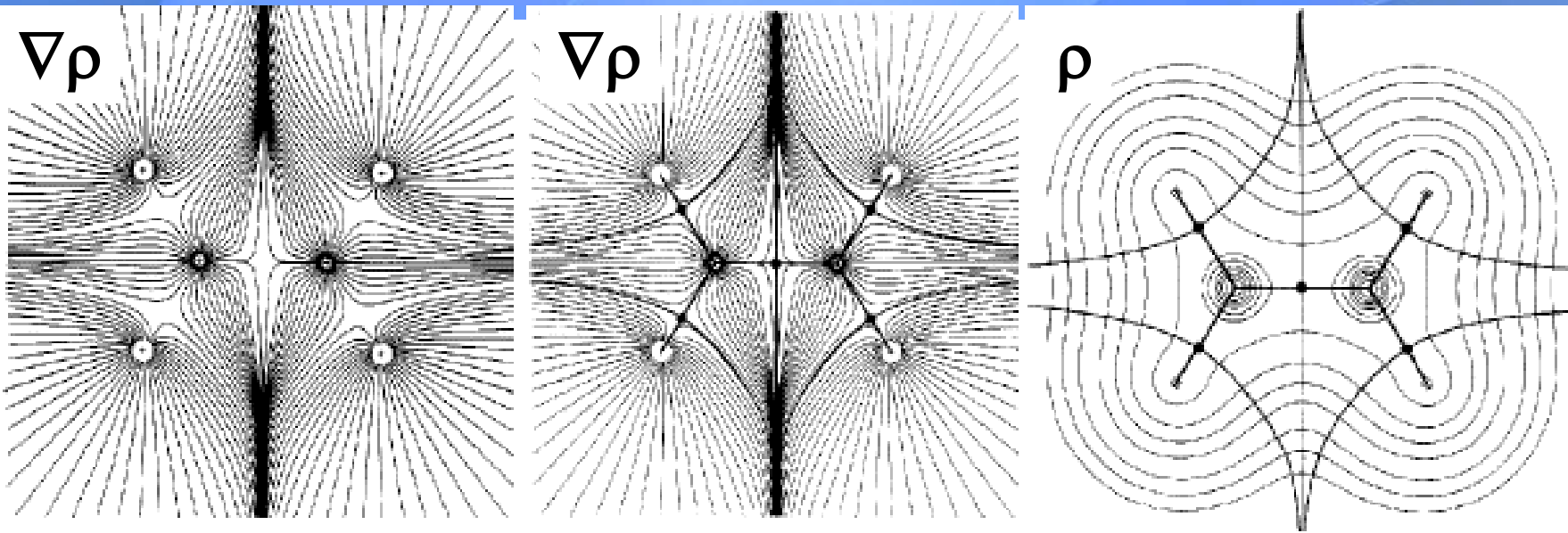
Topologisch Analyse der Elektronendichte: Suche nach Maxima, Minima, Sattelpunkten.
Fast immer: Maximum der Elektronendichte an Atomkernen (**“Attraktor”**).

In jedem Punkt im Raum zeigt der **Gradient der Elektronendichte** in Richtung des größten (lokalen) Attraktors → Unterteilung in atomare “Bereiche” /Regionen





6.2 Atoms in Molecules



In jedem Punkt im Raum zeigt der **Gradient der Elektronendichte** in Richtung des größten (lokalen) Attraktors → Unterteilung in atomare "Bereiche" /Regionen

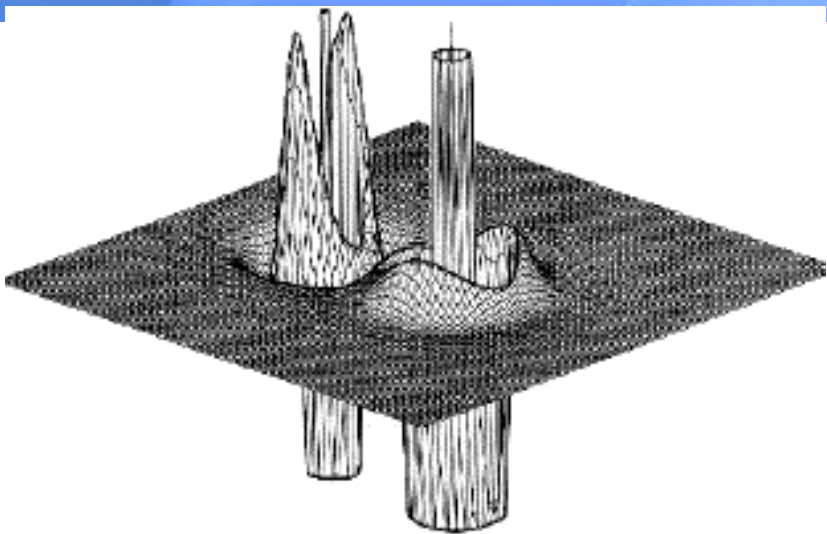
Sattelpunkte (Änderung der Elektronendichte, $\nabla\rho(r_s) = 0$), bzw. die Normalen zur 2D-Fläche definieren die atomaren Regionen:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_s) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_s) = 0$$

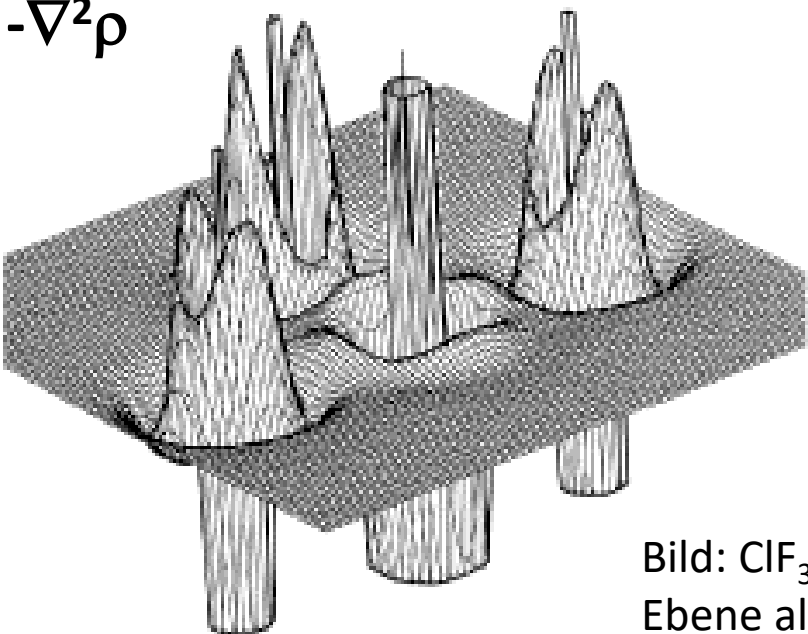
Die Integration über die atomaren Regionen ergibt die Ladung des Atoms.



6.2 Atoms in Molecules



$-\nabla^2\rho$



Oft wird im Rahmen der topologischen Analyse auch die **2. Ableitung** der Elektronendichte (bzw. der **Laplace $\nabla^2\rho$**) betrachtet. Diese Größe kann direkt mit dem VSEPR Modell verglichen werden.

Interpretation des Laplacians der Elektronendichte:

$\nabla^2\rho < 0$: **Lokale Elektronanreicherung**

$\nabla^2\rho > 0$: **Lokale Elektronenverarmung**

Schalenstruktur der Atome sichtbar, freie Elektronenpaare.

Bild: ClF_3 -Molekül. Oben: Ebene zwischen Cl-F Atom. Unten: Ebene alle 4 Atome enthaltend.



6.2 Atoms in Molecules

- Die Unterteilung /Ladungen der Atome im AIM Bild konvergiert schnell mit steigender Basissatzgröße und ist relativ wenig empfindlich bzgl. der gewählten Methode (solange die Dichte gut beschrieben ist).
- Topologische Analyse ist gut mit chemischer Intuition (VSEPR Modell) verknüpfbar
- Problem auch hier: Dipol-, Quadrupolmomente werden nicht korrekt dargestellt.
- Atomladung im AIM Modell sind typischerweise deutlich höher als von anderen Methoden.



6.2 Populationsanalyse

Weitere Methoden zur Populationsanalyse:

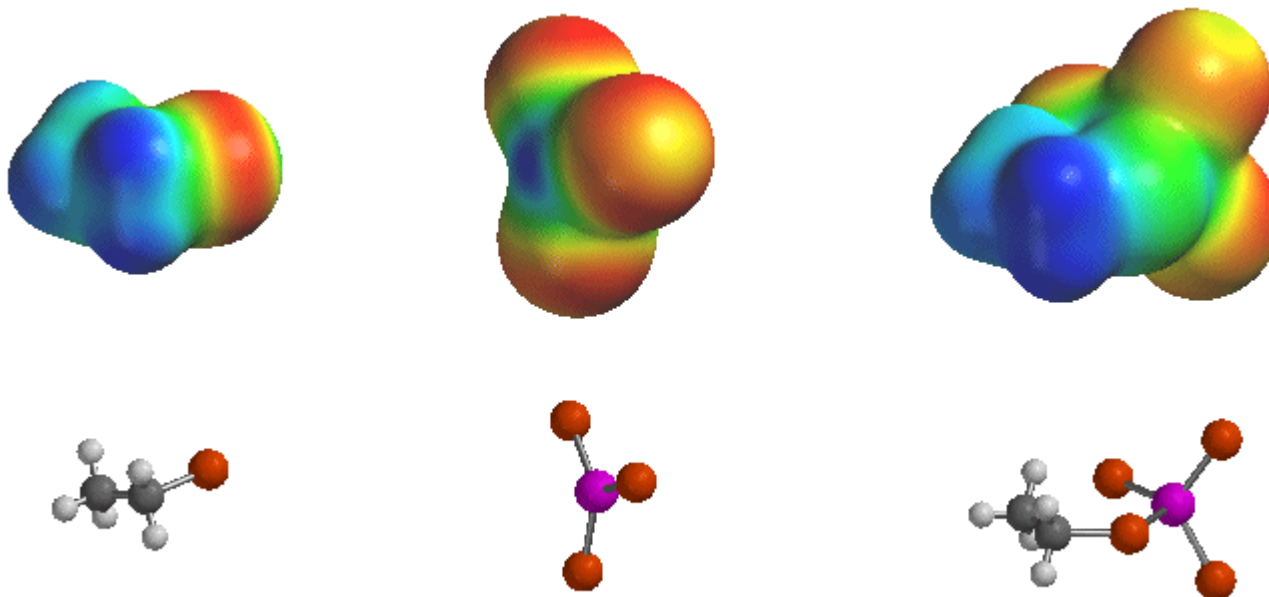
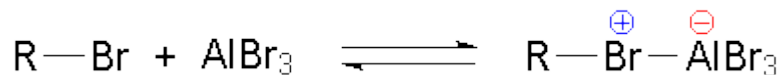
- Populationsanalyse basierend auf dem **Elektrostatischen Potential**
- **Lokalisierte Orbitale:** das Ziel ist, aus den kanonischen MOs (die über das gesamte Molekül delokalisiert sind, solche MOs zu finden, die ähnlich für strukturell ähnliche Gruppen im Molekül sind. Dies geschieht z.B. über Optimierung des Erwartungswerts eines 2-Elektronenoperators (Abstand zwischen 2 Elektronen)
- **Natürliche Orbitale:** NOs sind die Eigenvektoren der Matrix, die die Dichtematrix diagonalisieren.
- **Natürliche Atomorbitale** und Natürliche Bindungsanalyse: NAOs von Atom A sind diejenigen, die in der molekularen Umgebung von Atom A den einen zu A-gehörigen Block der Dichtematrix diagonalisieren.



6.3 Elektrostatisches Potential

Wechselwirkung zwischen/in polaren Molekülen ist elektrostatischer Natur; Fragmente des Moleküls weisen eine Asymmetrie in der Elektronenverteilung auf.

Das **Elektrostatisches Potential (ESP)** korreliert mit dem Dipolmoment, Elektronegativität und Partialladungen des Systems. Visualisierung der relativen Polarität des Moleküls.



Friedel-Crafts Alkylierung.

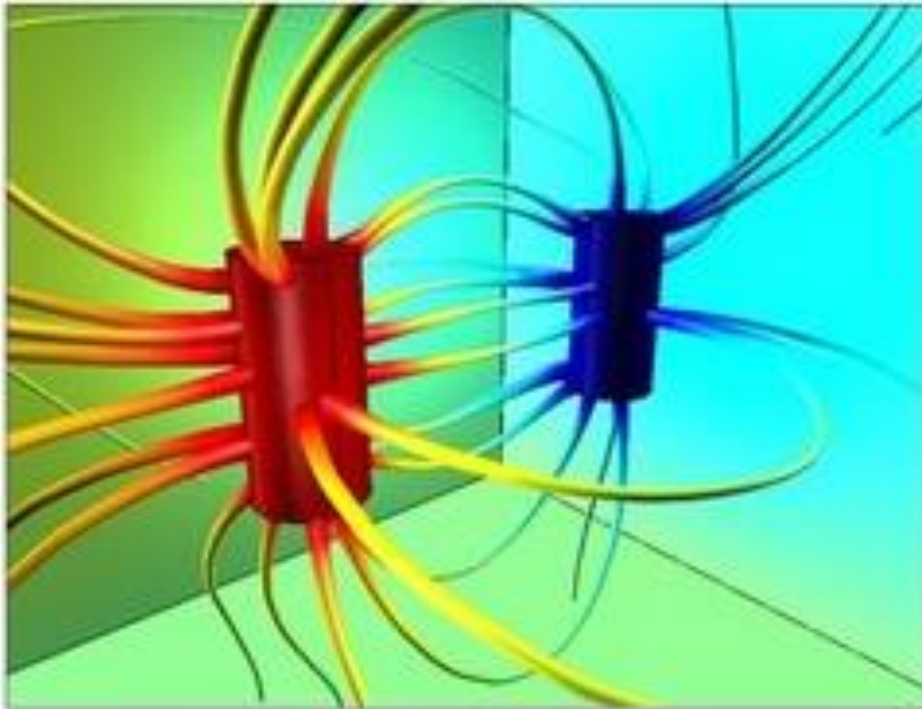
Quelle: www.chemgapedia.de



6.3 Elektrostatisches Potential

Erinnerung Physik:

Die **elektrostatische Kraft** F ist eine Erhaltungsgröße (abhängig von Anfangs- und Endpunkt des Teilchens, aber unabhängig vom Pfad). **Potentielle Energie** (U):



$$U(r_1) - \underbrace{U(r_0)}_{0 \text{ für } r_0 \rightarrow \infty} = -W = -\int_{r_0}^{r_1} \vec{F} \, d\vec{L}$$

Die **elektrostatische Potential** V an einer Stelle r ist die potentielle Energie eines Testpartikels geteilt durch dessen Ladung q :

$$\begin{aligned} V(r_1) &= \frac{U(r_1)}{q} \\ &= -\frac{1}{q} \int_{\infty}^{r_1} \vec{F} \, d\vec{L} \end{aligned}$$

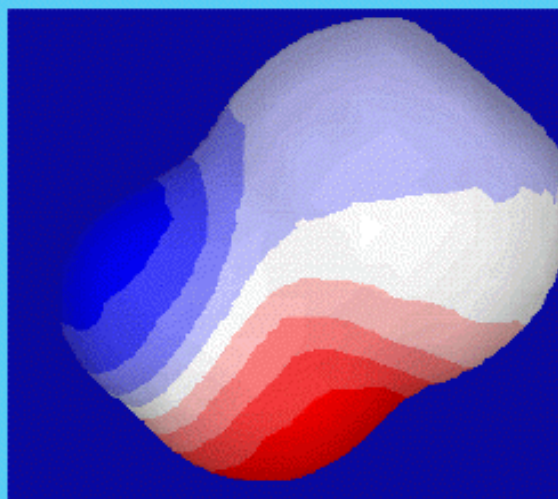
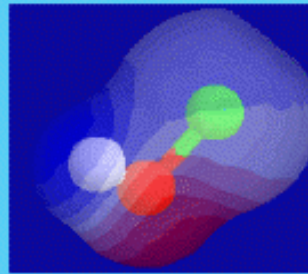
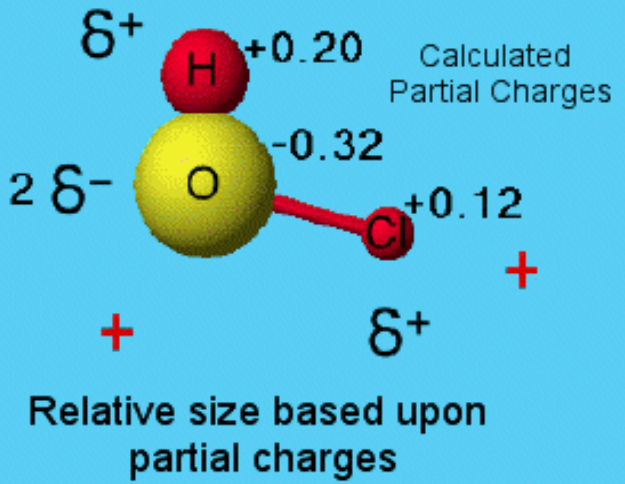


6.3 Elektrostatisches Potential

Definition: Das molekulare elektrostatische Potential ist die potentielle Energie eines Protons bei einem bestimmten Abstand zum Molekül.

Electrostatic Potential
Hypochlorous Acid, HClO

+ ← positive charges approach molecule



C. Ophardt, c. 2003

Negative Werte (rot):
Anziehung des Testprotons durch „konzentrierte“ Elektronendichte (Elektronenpaare, ...)

Positive Werte (blau):
Abstoßung des Testprotons durch Kerne (geringe Elektronendichte)

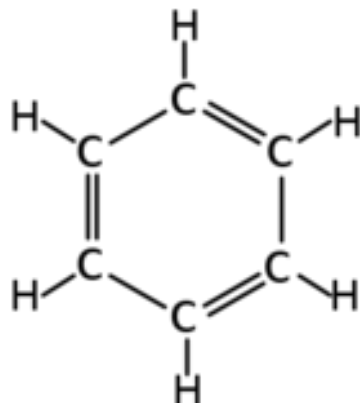
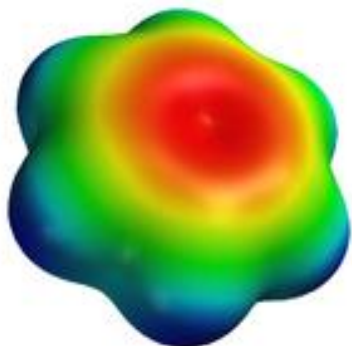
Je größer und je mehr rot/blau Unterschiede, desto polarer das Molekül



6.3 Elektrostatisches Potential

Definition: Das molekulare elektrostatische Potential ist die potentielle Energie eines Protons bei einem bestimmten Abstand zum Molekül.

$$V_{ESP}(r) = \sum_A^{Kerne} \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{|\Psi(r_i)|^2}{|r - r_i|} dr_i$$



Negative Werte (rot):
Anziehung des Testprotons durch „konzentrierte“ Elektronendichte (Elektronenpaare, ...)

Positive Werte (blau):
Abstoßung des Testprotons durch Kerne (geringe Elektronendichte)

Je größer und je mehr rot/blau Unterschiede, desto polarer das Molekül

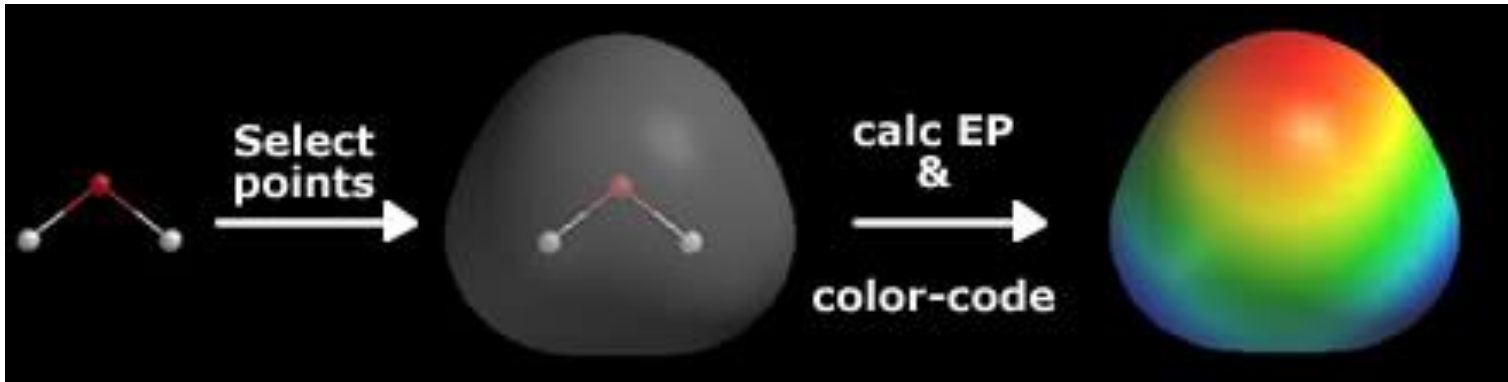


6.3 Elektrostatisches Potential

Wie wird das ESP berechnet?

Selektion eines Grids von Punkten an der Oberfläche (typischerweise 2x van-der-Waals-Radius). Es werden einige 100 Punkte pro Atom berechnet.

Die Atomladung sind diejenigen Parameter, die das ESP an diesen Punkten bestmöglich beschreiben (Nebenbedingung: Summe = gesamte Molekülladung).



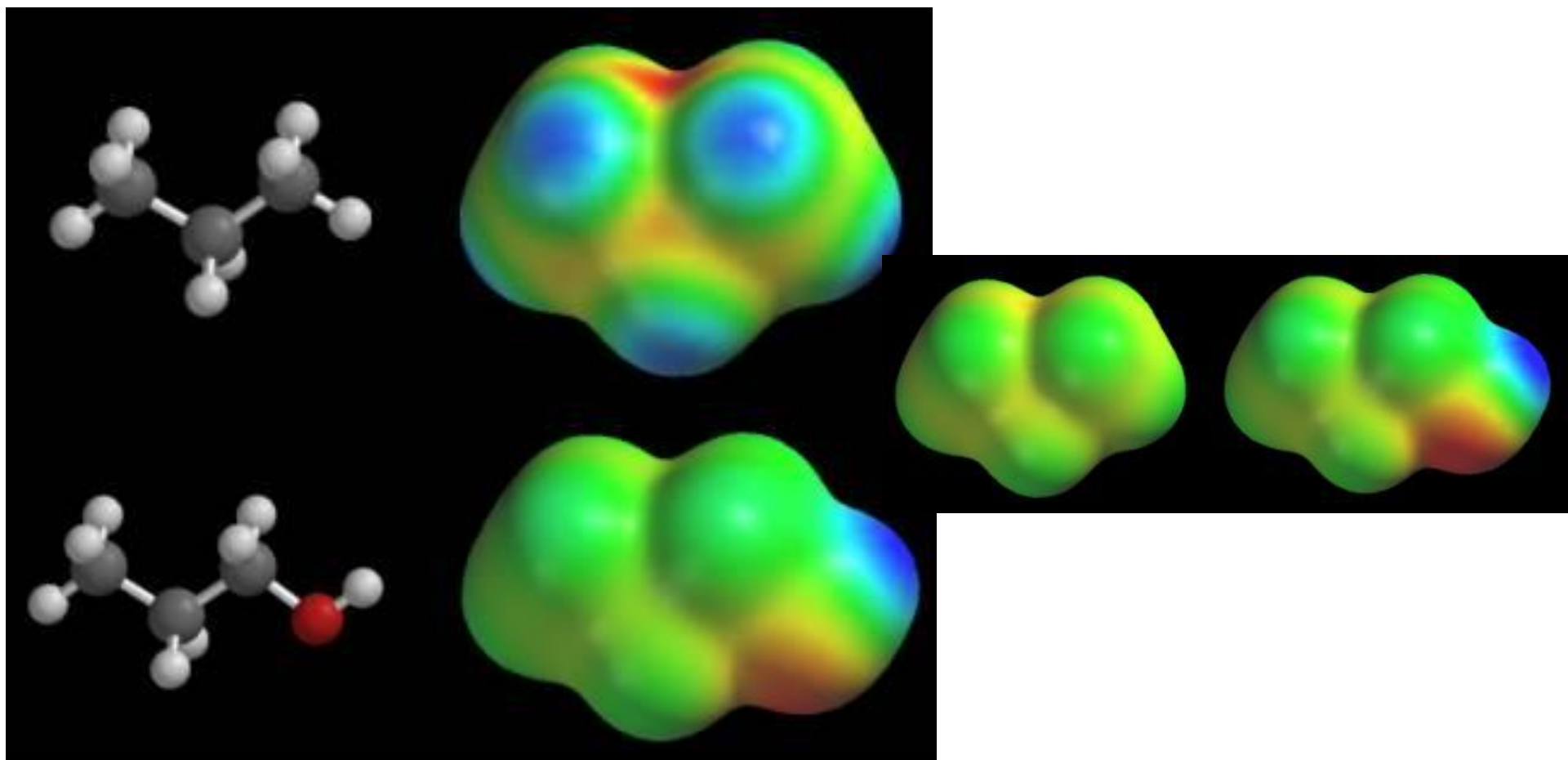
$$V_{ESP}(r) = \sum_A^{Kerne} \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{|\Psi(r_i)|^2}{|r - r_i|} dr_i$$



6.3 Elektrostatisches Potential

Nebenbemerkung (I):

Aufpassen mit der Farbskala: Die H-Atome in Propanol sind nicht viel weniger polar als in Propan. Bei der Standard-Farbskala müssen die Werte angepasst werden:

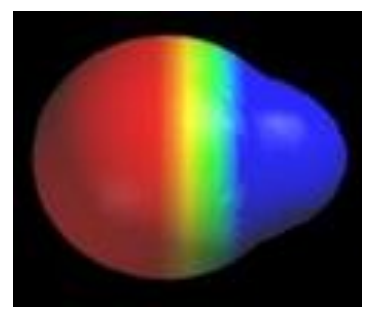




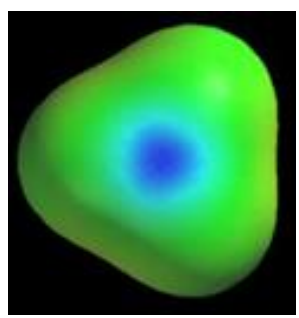
6.3 Elektrostatisches Potential

Nebenbemerkung (II):

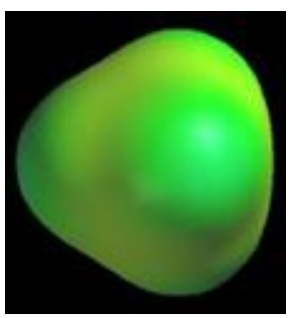
Interpretation: in der Reihe LiH bis HF scheinen die H-Atome dem erwarteten Trend zu folgen, die Atome allerdings nur bedingt (HF ist weniger „rot“ als H₂O).



H-Li



BH₃

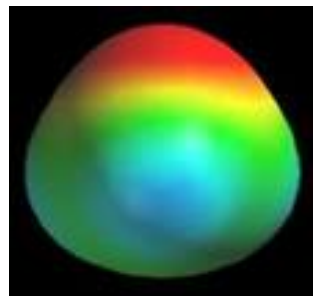


CH₄

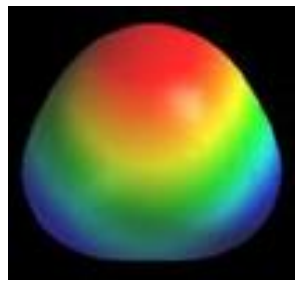
Grund: sphärische vs. Nicht-sphärische Ladungsverteilung



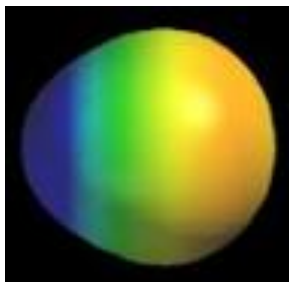
NH₃



H₂O



H-F





6.3 Elektrostatisches Potential

Nebenbemerkung (III):

Oft findet man bei erwartet polaren C-Atomen (bsp. Bei Carbonyl-Gruppen) im ESP keinen sichtbaren Effekt.

Grund 1: liegt das C-Atom „versteckt“ /umgeben von anderen Atomen, ist dieses „innere“ Potential nicht wichtig für die Fit-Prozedur. Innenliegende Atom werden oft schlecht beschrieben.

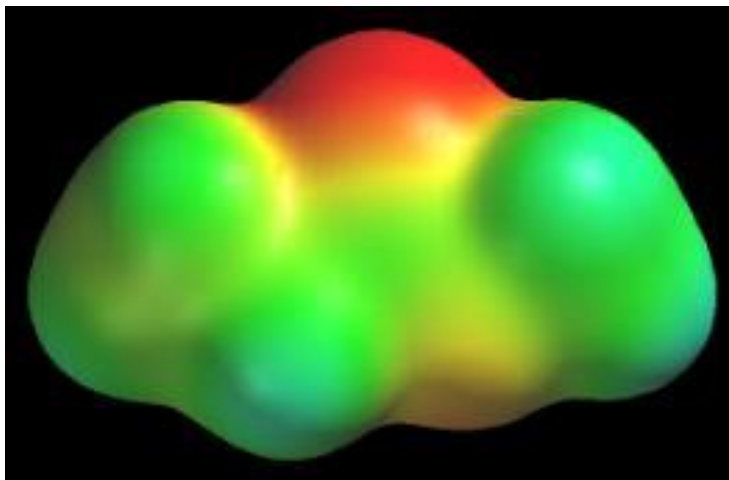
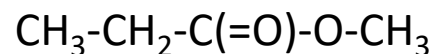


Bild: Methylpropionester





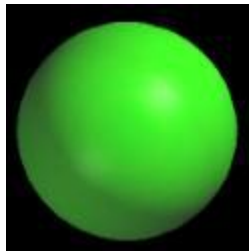
6.3 Elektrostatisches Potential

Nebenbemerkung (III):

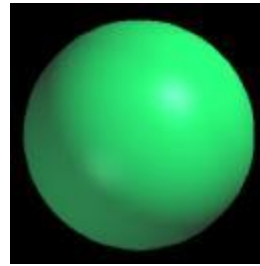
Grund 2: Atomgröße: Größere Atome haben größere Dichte-Isoflächen. Es wird das ESP „weiterweg“ berechnet. Da das Potential mit $1/r$ abfällt, erhält man einen anderen Wert für das ESP



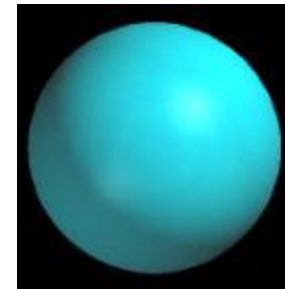
F^- (-204 kcal/mol)



Cl^- (-163 kcal/mol)



Br^- (-152 kcal/mol)



I^- (-139 kcal/mol)

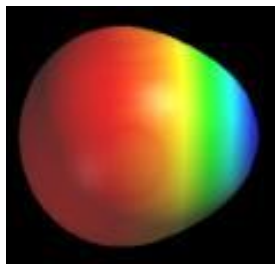
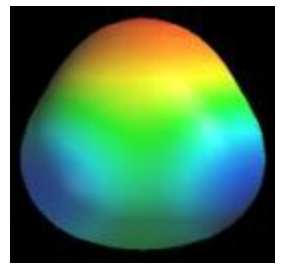


6.3 Elektrostatisches Potential

Nebenbemerkung (IV):

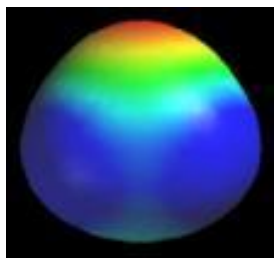
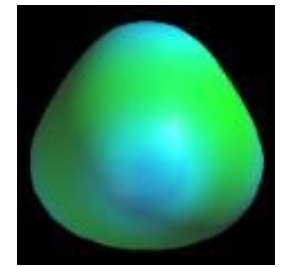
Ladungsverteilung in Ionen und Lewis-Struktur

CH_3^- HO^- rot: -200 kcal/mol, blau: -120 kcal/mol



Lewis-Struktur, dass negative Ladung am C bzw. O lokalisiert ist, stimmt mit ESP überein

NH_4^+ H_3O^+ rot: +120 kcal/mol, blau: +200 kcal/mol



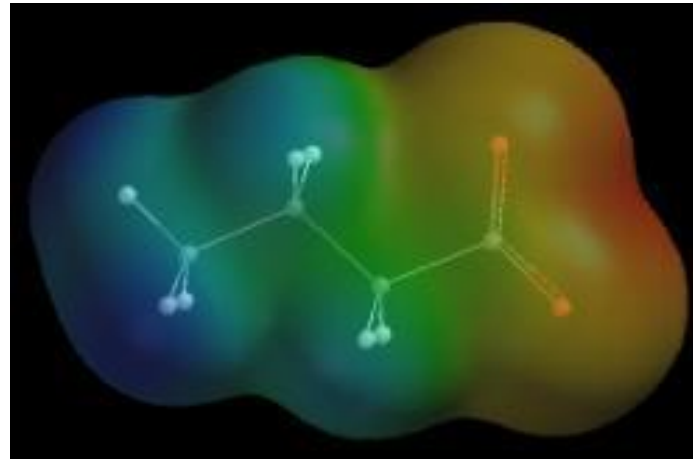
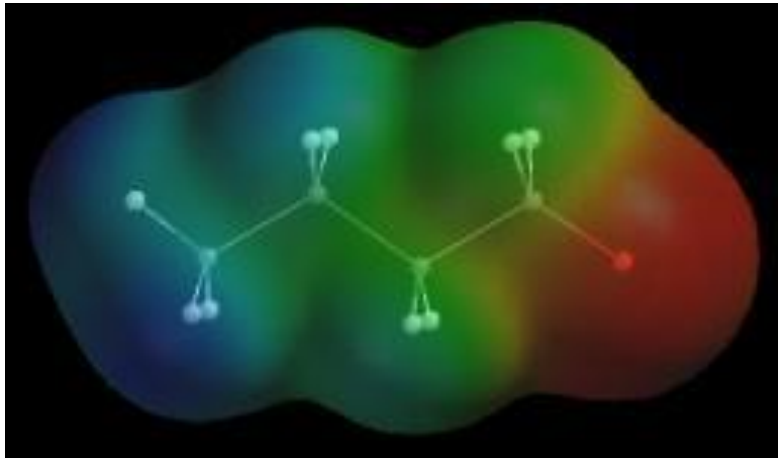
Lewis-Struktur, dass positive Ladung am C bzw. O lokalisiert ist, stimmt nicht mit ESP überein. ESP: positivste Ladung an den H-Atomen (C bzw. O immer noch elektronegativer als H)



6.3 Elektrostatisches Potential

Nebenbemerkung (V):

Delokalisierung: die Ladungen nach Delokalisierung sind deutlich kleiner als diejenigen ohne; jedes Zentrum, das an der Delokalisierung „teilnimmt“, erhält nur einen Teil der Gesamtladung. Dies ist gut im ESP abgebildet.





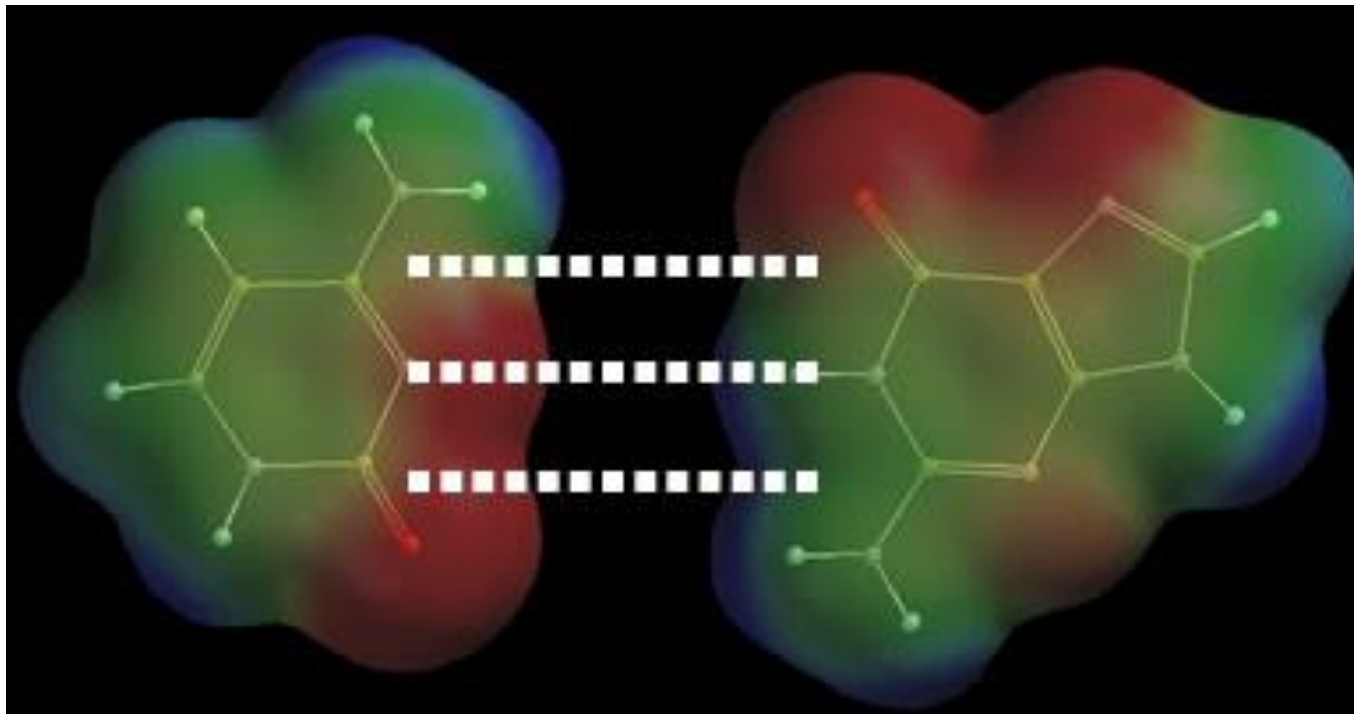
6.3 Elektrostatisches Potential

Nebenbemerkung (VI):

Wasserstoffbrückenbindungen sind durch höhere lokale Potentiale der beteiligten Bindungspartner charakterisiert. Durchschnittlich ist ein lokales Potential von +40 kcal/mol am H-Atom und ca -40 kcal/mol am nicht-H-Atom zu erwarten.

Cytosin

Guanin





6.3 Elektrostatisches Potential

Vorteile bei der Betrachtung des ESP:

- ESP hängt direkt von der Elektronendichte ab und ist nicht sehr empfindlich auf die Methode der Berechnung (HF@DZP gibt schon recht gute Ergebnisse).

Probleme / Nachteile bei der Betrachtung des ESP:

- Ladungen oft abhängig von der Konformation: H-Atome in CH_3 können unterschiedliche Ladungen haben
- Statistische Unterbestimmtheit: oft zu wenig Punkte berechnet. ESP ist hauptsächlich durch Atome an der Oberfläche bestimmt, Atome innerhalb des Moleküls oft nur schlecht beschrieben.



6.3 Lokalisierte Orbitale

Lokalisierte Orbitale: das Ziel ist, aus den kanonischen MOs (die über das gesamte Molekül delokalisiert sind, solche MOs zu finden, die ähnlich für strukturell ähnliche Gruppen im Molekül sind. (Formal: spezielle Rotation / unitäre Transformation)

$$\phi' = \mathbf{U}\phi$$

$$\phi_i' = \sum_{j=1}^N u_{ij}\phi_j$$

Die kanonischen MOs (die die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren diagonalisieren) spiegeln nicht die chemische Intuition (funktionelle Gruppen, Elektronen zwischen 2 Kernen,...) wider.

Dies geschieht z.B. über Optimierung des Erwartungswerts eines 2-Elektronenoperators



6.3 Lokalisierte Orbitale

Lokalisierte Orbitale: das Ziel ist, aus den kanonischen MOs (die über das gesamte Molekül delokalisiert sind, solche MOs zu finden, die ähnlich für strukturell ähnliche Gruppen im Molekül sind.

Dies geschieht z.B. über Optimierung des Erwartungswerts eines 2-Elektronenoperators Ω

$$\langle \Omega \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i' \phi_i' | \Omega | \phi_i' \phi_i' \rangle$$

Verschiedene Lokalisierungsschemata:

Boys: Minimierung des Abstands zweier Elektronen (\rightarrow Kompakt)

$$\langle \Omega \rangle_{Boys} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i' \phi_i' | (r_1 - r_2)^2 | \phi_i' \phi_i' \rangle$$

Edmiston-Ruedenberg: Maximierung des inversen Abstands zweier Elektronen (\rightarrow Maximale Abstoßung)

$$\langle \Omega \rangle_{Ed-Rue} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i' \phi_i' | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \phi_i' \phi_i' \rangle$$



6.3 Natürliche Orbitale

Natürliche Orbitale: NOs sind die Eigenvektoren der Matrix, die die Dichtematrix diagonalisieren.

$$\gamma_k(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2', \dots, \mathbf{r}_k', \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = \binom{N}{k} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_{k+1}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2', \dots, \mathbf{r}_k', \mathbf{r}_{k+1}', \dots, \mathbf{r}_N') d\mathbf{r}_{k+1} \dots d\mathbf{r}_N$$

Besonders wichtig: Dichtematrizen erster und zweiter Ordnung, $\gamma_1(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_1)$ bzw. $\gamma_2(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2', \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, da der Hamilton-Operator nur 1- und 2-Elektronen Operatoren enthält.

Integration der Dichtematrix erster Ordnung über $d\mathbf{r}_1$ ergibt die Anzahl der Elektronen, N . Integration der Dichtematrix zweiter Ordnung über $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ ergibt $N(N-1)/2$, die Anzahl der Elektronenpaare.



6.3 Natürliche Orbitale

Natürliche Orbitale: NOs sind die Eigenvektoren der Matrix, die die Dichtematrix diagonalisieren.

$$\gamma_k(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2', \dots, \mathbf{r}_k', \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = \binom{N}{k} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_{k+1}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2', \dots, \mathbf{r}_k', \mathbf{r}_{k+1}', \dots, \mathbf{r}_N') d\mathbf{r}_{k+1} \dots d\mathbf{r}_N$$

Diagonalisierung der Dichtematrix erster Ordnung, $\gamma_1(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_1)$ ergibt als Eigenvektoren die Natürlichen Orbitale (NO) und als Eigenwerte die Besetzungszahlen.

Für eine 1-Determinanten RHF Wellenfunktion ist die $\gamma_1(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_1) =$ Fock-Matrix und die Besetzungszahlen sind 0 oder 2 (genau). Für Mehr-Determinanten-Wellenfunktionen werden gebrochene Zahlen zwischen 0 und 2 erhalten.



6.3 Natürliche Atom Orbitale

Basierend auf der Idee Natürlicher Orbitale Einteilung in Atom- und Molekülorbitale: In der 1-Elektronendichtematrix werden Blöcke gebildet mit Basisfunktionen, die zu Atom A, B, C... gehören (dazu werden die Basisfunktionen der Reihe nach Atomzentren angeordnet):

$$\chi_1^A, \chi_2^A, \chi_3^A, \dots, \chi_k^B, \chi_{k+1}^B, \chi_{k+2}^B, \dots, \chi_n^C, \chi_{n+1}^C, \chi_{n+2}^C, \dots$$

Die Dichtematrix kann dann in Blocks von Basisfunktionen eines bestimmten Atomzentrums geschrieben werden.

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

Die Natürlichen Atomorbitale (NAOs) für Atom A sind diejenigen, die den \mathbf{D}^{AA} Block diagonalisieren, für Atom B diejenigen, welche den \mathbf{D}^{BB} Block diagonalisieren...



6.3 Natürliche Atom Orbitale

Die NAOs sind nicht orthogonal (+ die Besetzungszahlen summieren sich nicht zur Gesamtzahl der Elektronen) → Orthogonalisierung

NAOs sehen oft wie reine Atomorbitale aus und können anhand der Besetzungszahlen in „besetzte“ und „Rydberg“ Orbitale unterteilt werden. (Falls alle Besetzungszahlen exakt 0 oder 2 sind, ist die Orthogonalisierung wie bei Löwdin).

Bindungen zwischen Atomen aus den off-diagonalen Blöcken (**Natural Bond Orbitals, NBOs**). Dazu werden alle NAOs mit hohen Besetzungszahlen (≈ 2) entfernt (Rumpforbitale und „*lone pairs*“) und die restlichen Blocks diagonalisiert.

NAOs konvergieren normalerweise gut mit der Basissatzgröße.

Da sie aus der Dichtematrix erhalten werden, haben sie Besetzungszahlen zwischen 0 und 2.



6.3 Populationen /Ladungen Vergleich

Table 9.1 Atomic charges for carbon in CH₄

Basis	Mulliken	Löwdin	ESP Fit	NAO	AIM
STO-3G	-0.26	-0.15	-0.38	-0.21	+0.25
3-21G	-0.80	-0.38	-0.45	-0.89	-0.01
6-31G(d,p)	-0.47	-0.43	-0.36	-0.88	+0.26
6-311G(2d,2p)	-0.14	-0.13	-0.36	-0.69	+0.19
6-311++G(2d,2p)	-0.18	-0.20	-0.36	-0.71	+0.19
cc-pVDZ	-0.13	-0.76	-0.31	-0.79	+0.32
cc-pVTZ	-0.37	-0.21	-0.35	-0.72	
cc-pVQZ	-0.27	-0.07	-0.36		
aug-cc-pVDZ	+0.63	-0.43	-0.35	-0.77	+0.33
aug-cc-pVTZ	-1.20	+0.05	-0.37	-0.72	

Diffuse
Funktionen?

Table 9.2 Atomic charges for oxygen in H₂O

Basis	Mulliken	Löwdin	ESP Fit	NAO	AIM
STO-3G	-0.39	-0.27	-0.65	-0.41	-0.89
3-21G	-0.74	-0.46	-0.90	-0.87	-0.93
6-31G(d,p)	-0.67	-0.44	-0.81	-0.97	-1.24
6-311G(2d,2p)	-0.52	-0.00	-0.74	-0.91	-1.24
6-311++G(2d,2p)	-0.47	-0.12	-0.76	-0.93	-1.25
cc-pVDZ	-0.29	-0.58	-0.76	-0.91	-1.27
cc-pVTZ	-0.48	-0.11	-0.75	-0.92	
cc-pVQZ	-0.51	+0.23	-0.75		
aug-cc-pVDZ	-0.26	-0.39	-0.74	-0.96	-1.26
aug-cc-pVTZ	-0.41	+0.12	-0.74	-0.93	