

Wichtigkeit

Eine der wichtigsten Eigenschaften eines Moleküls, die auch direkt Einfluss auf die chemischen Eigenschaften hat sind die (Partial-)Ladungen der Atome. Für ihre Berechnung gibt es mehrere Methoden. Die einfachste (aber vielleicht nicht beste) sind die Mulliken-Ladungen.

In einem closed-shell-System (alle Molekülorbitale ϕ_i sind mit je 2 Elektronen besetzt), gilt die Gleichung 1 für die Gesamtzahl an Elektronen. Mit dem LCAO-Ansatz $\phi_i = \sum_{\nu} c_{\nu}^i \eta_{\nu}$ wird diese umgestellt.

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(r) d^3 r = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int |\phi_i|^2 d^3 r = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int \left(\sum_{\mu} c_{\mu}^i \eta_{\mu}^* \right) \left(\sum_{\nu} c_{\nu}^i \eta_{\nu} \right) d^3 r \\ &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int c_{\mu}^i c_{\nu}^i \eta_{\mu}^* \eta_{\nu} d^3 r = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^i c_{\nu}^i \mathbf{S}_{\mu\nu} d^3 r \end{aligned}$$

$$N = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^i c_{\nu}^i \mathbf{S}_{\mu\nu} d^3 r$$

Matrix-Definitionen

Die Überlappmatrix $\mathbf{S}_{\mu\nu}$ ist aus der Vorlesung bekannt. Man kann nun eine sogenannte Dichte-Matrix definieren: $\mathbf{D}_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu}^i c_{\nu}^i$. Dabei ist wichtig zu beachten, dass nur über die besetzten Orbitale summiert wird. Damit wird Gleichung 1 vereinfacht zu: $N = \sum_{\mu\nu} \mathbf{D}_{\mu\nu} \mathbf{S}_{\mu\nu}$. Das Produkt aus $\mathbf{D}_{\mu\nu}$ und $\mathbf{S}_{\mu\nu}$ nennt man Mulliken-Populations-Matrix $\mathbf{P}_{\mu\nu}$.

$$N = \sum_{\mu\nu} \mathbf{D}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{S}_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}$$

Orbital-Population

Die Gross-Orbital-Population GOP_μ ist die „Anzahl“ an Elektronen, mit denen ein Atomorbital besetzt ist. Für das Atomorbital η_μ ist dies das Diagonalelement $\mathbf{P}_{\mu\mu}$ plus die Off-Diagonalelemente $\mathbf{P}_{\mu\nu}$, die gleichmäßig auf beide Atomorbitale η_μ und η_ν aufgeteilt werden. Da $\mathbf{P}_{\mu\nu} = \mathbf{P}_{\nu\mu}$, ist GOP_μ einfach die Summe der μ -ten Spalte von $\mathbf{P}_{\mu\nu}$.

$$\text{GOP}_\mu = \sum_{\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}$$

$$\text{GOP}_\mu = \sum_\mu P_{\mu\nu}$$

Mulliken-Ladungen

Für die Partialladung eines Atomes A muss man nun noch die GOP's aller Atomorbitale des Atoms A summieren und von der Kernladungszahl Z_A abziehen.

$$Q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} \text{GOP}_\mu$$

Die Matrizen $\mathbf{D}_{\mu\nu}$, $\mathbf{P}_{\mu\nu}$ und die GOP_{μ} 's der Atomorbitale sind im Gaussian-Output enthalten, wenn man das Keyword `pop=full` angegeben hat.

Bei Molekülen, die einen Spin besitzen (z.B. Disauerstoff, Triplett, $S = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$) kann die Mulliken-Populations-Analyse für α und β -Elektronen getrennt gerechnet werden und aus der Differenz zwischen den GOP_{μ} kann man für jedes Atomorbital und also auch für jedes Atom einen (Partial-)Spin ausrechnen.

Probleme

Das Problem der Mulliken-Populations-Analyse ist die gleichmäßige Aufteilung der Offdiagonalelemente der Populations-Matrix $\mathbf{P}_{\mu\nu}$. Damit werden Ladungstrennungen oft überschätzt und Mulliken-Partialladungen sind oft zu groß.

Hausaufgabe

Lithiumhydrid LiH hat nur zwei besetzte Orbitale und mit einem minimalen Basis nur 6 Atomorbitale. Dabei kann man sogar p_x und p_y vernachlässigen. Die folgende Tabelle ist die Mulliken-Populations-Matrix $\mathbf{P}_{\mu\nu}$. Berechnen Sie aus den gegebenen Werten die GOP's der Atomorbitale und daraus die Partialladungen der Atome.

Li	1s	2.07243	-0.03906	0.0	-0.04597
	2s	-0.03906	0.30173	0.0	0.22801
	2p _z	0.0	0.0	0.28804	0.22604
H	1s	-0.04597	0.22801	0.22604	0.59976