Mulliken-Populations-Analyse

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 $\phi_i = \sum_\nu c^i_\nu \eta_\nu$ wird diese umgestellt.

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

Die Überlappmatrix $\mathbf{S}_{\mu\nu}$ ist aus der Vorlesung bekannt. Man kann nun eine sogenannte Dichte-Matrix definieren: $\mathbf{D}_{\mu\nu} = 2\sum_{i=1}^{N/2} c^i_\mu c^i_\nu$. 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 $\mathbf{P}_{\mu\nu}$.

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 $\mathbf{P}_{\mu\nu}$.

$$\mathrm{GOP}_\mu = \sum_\mu \mathbf{P}_{\mu\nu} \tag{2}$$

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.

$$Q_A = Z_A - \sum_{\mu\in A} \mathrm{GOP}_\mu \tag{3}$$

Die Matritzen $\mathbf{D}_{\mu\nu}$, $\mathbf{P}_{\mu\nu}$ und die GOP_μ's der Atomorbitale sind im Gaussian-Output enthalten, wenn man das Keyword `pop=full` angegeben hat. Die danach folgende Matrix *Condensed to atoms (all electrons)* ist nicht so wichtig. Sie zeigt die $\sum_{\nu\in A}\sum_{\mu\in B} \mathbf{P}_{\mu\nu}$ also bildlich gesprochen die Anzahl an Elektronen, die einem Atom alleine „gehören“ oder die es sich mit einem anderen Atom „teilen“ muss.

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.

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 $\mathbf{P}_{\mu\nu}$.

Li	1s	2.07243	-0.03906	0.0	-0.04597
	2s	-0.03906	0.30173	0.0	0.22801
	$2\mathrm{p}_z$	0.0	0.0	0.28804	0.22604
H	1s	-0.04597	0.22801	0.22604	0.59976

Berechnen Sie aus den gegebenen Werten die GOP's der Atomorbitale und daraus die Partialladungen der Atome.

Quellen

http://en.wikipedia.org/wiki/Mulliken_population_analysis
www.physik.unizh.ch/~sam/diss/node15.html