

# Distribución electrónica, Función densidad electrónica

## *Bibliografía*

*-Methods of Molecular Quantum Mechanics- McWeeny- ed. 1992. capítulo 5.*

*-Per-Olov Löwdin, "Present Situation of Quantum Chemistry," **Journal. Phys. Chem, 1957, 61(1) pp. 55-68.***

*-Per-Olov Löwdin, "Quantum Theory of Many-Particle Systems. I Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction", **Phys- Rev. 97, 6(1955) pp. 1474-1489.***

*-Charles Bender and Ernest Davidson," A Natural Orbital Based Energy Calculation for Helium Hydride and Lithium Hydride, **Journal Phys. Chem, 70,8 (1955) pp. 2675-2685.***

## **NBO**

*-Laimutis Bytautas, Joseph Ivanic y Klaus Ruedenberg, “Split-localized orbital can yield stronger configuration interaction convergence than natural orbitals”, **Journal Phys. Chem**, 119,16 (2003) pp.8217-8224.*

*-A. Reed, L. Curtiss, F. Weinhold, **Chem. Rev.**88 (1988),899-926*

*- F. Weinhold and C. Landis, **Chemistry education: research and practice in Europe. Vol. 2, nº 2, (2001) 91-104.***

# Problema general

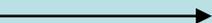
Bohr 1913--→ átomo de hidrógeno

generalizar la teoría para el caso de dos o más electrones??

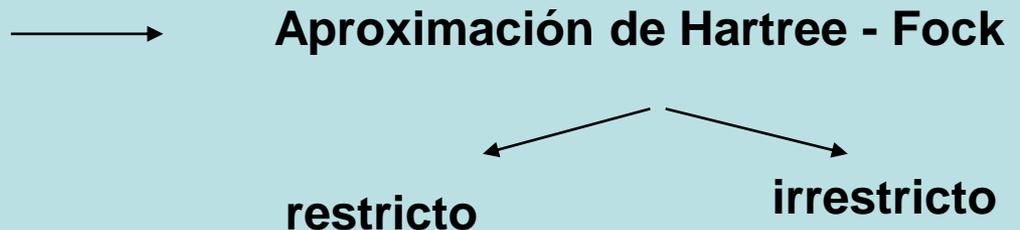
**El problema de muchos cuerpos debe ser resuelto de manera aproximada**

Aproximación más simple-→ modelo de un electrón,

N electrones --→ producto de N spines-orbitales (**Producto de Hartree**)

Función de onda  *Antisimetrizada*: **determinantes de Slater**

Dado que los electrones pertenecen a la molécula como un todo aparecen las funciones que los representan: los **orbitales moleculares**



Hartree-Fock **no tiene en cuenta la correlación electrónica:**  
más allá del modelo de campo medio :

$$v^{HF}(i) = \sum_j (J_j(i) - K_j(i))$$

$$E_{\text{corr}} = \epsilon_0 - E_0$$

$E_{\text{corr}}$  : energía de correlación

$\epsilon_0$  energía exacta resultado de resolver la ec. de Schrödinger en forma exacta

$E_0$  : solución de Hartree-Fock

**Configuración de interacción ( CI )** : función de onda de muchos electrones, combinación de determinantes de Slater con todas las excitaciones posibles, simples, dobles, triples, etc., contruidos con los orbitales moleculares **de la solución Hartree Fock**

**CI :solución exacta,  
computacionalmente  
inmanejable**



$$\binom{2K}{N}$$

2K spin-orbitales  
y N electrones:  
determinantes de  
Slater

La expansión **CI** presenta el problema de **convergencia lenta.**

Es posible **CI** construyendo los determinantes de Slater con una base de orbitales que tenga la propiedad de **convergencia rápida**



**base de orbitales naturales**

# RECORDATORIO : Principio variacional !!!!!

herramienta poderosa para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, ecuación de autovalores

-Dada una  $\phi$  normalizada que tiende a 0 en el infinito, el valor de expectación del Hamiltoniano es una cota superior de la energía del estado del fundamental

$$\longrightarrow \underline{E_0 = \langle \phi | H | \phi \rangle \geq \epsilon_0}$$

La **calidad** de la función de onda con que se realizan los cálculos es función de su energía: **cuanto más baja es la energía, mejor es la función de onda**

-Dada una función de prueba  $\phi$ , expansión de funciones  $\psi_i$  ortonormales.

$\phi = \sum C_i \times \psi_i$ , con coeficientes únicos ( $C_i$ ), resolver el problema variacional se reduce a diagonalizar la matriz del **Hamiltoniano H**

En lugar de encontrar los ( $C_i$ ), de  $\phi$ , se buscan las N soluciones ortonormales  $\phi_\alpha$ , correspondientes a los autovectores de autovalor  **$E_\alpha$** ,

**$E_0$** , es la mejor aproximación a la energía del estado fundamental.

**El método variacional lineal es equivalente a resolver la ecuación de autovalores  $H\Psi = \epsilon\Psi$**

# Función densidad de 1 electrón

Ejemplo:

$$\chi_A(\mathbf{x}) = \psi_A(r)\alpha(s)$$

Spin orbital

$$\underline{\rho(\mathbf{x}) = |\chi_A(\mathbf{x})|^2}$$

Función densidad  
de una partícula

$$\rho(\mathbf{x})dx = |\psi_{\mathbf{A}}(\mathbf{r})|^2 |\alpha(s)|^2 dr ds$$


$$P(r)dr = dr \int \rho(\mathbf{x})ds = |\psi_A(r)|^2 dr$$

## Sistema de MUCHOS ELECTRONES

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

**Probabilidad** de encontrar simultáneamente:

un electrón alrededor de  $x_1$ , otro alrededor de  $x_2$ ,  
...de  $x_n$

$$\rho_1(x_1) =$$

$$N \int \psi(x_1 x_2 x_3 \dots x_N) \psi^*(x_1 x_2 x_3 \dots x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_N$$

Cualquier electrón en  $\mathbf{x}_1$

**$X_1$  es un punto en el espacio de coordenadas**

$$P_1(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{s}_1$$

Densidad medida en X-ray

**Densidad de una partícula**

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N$$

***X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son puntos en el espacio de coordenadas***

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2$$

Densidad de 2 partículas

# Ej.: Atomo de He en (1s 2s) : A y B orbitales ortogonales

$${}^1\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2}[A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) + B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)][\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)]$$

$${}^3\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2}\sqrt{2}[A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) - B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)]$$

$$\times \begin{cases} \alpha(s_1)\alpha(s_2) & (M = +1), \\ \frac{1}{2}\sqrt{2}[\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)] & (M = 0), \\ \beta(s_1)\beta(s_2) & (M = -1). \end{cases}$$

# singlete

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}_1) &= 2 \times \frac{1}{4} \int |A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) + B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)|^2 |\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)|^2 d\mathbf{r}_2 ds_2 \\ &= \frac{1}{2}[|A(\mathbf{r}_1)|^2 + |B(\mathbf{r}_1)|^2][|\alpha(s_1)|^2 + |\beta(s_1)|^2].\end{aligned}$$

$$P(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(\mathbf{x}_1) ds_1 = |A(\mathbf{r}_1)|^2 + |B(\mathbf{r}_1)|^2,$$

$$\rho(\mathbf{x}_1) = P_\alpha(\mathbf{r}_1) |\alpha(s_1)|^2 + P_\beta(\mathbf{r}_1) |\beta(s_1)|^2,$$

$$P_\alpha(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1) =$$

$$P_\beta(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1) =$$

# triplete

$$P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_1), \quad P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_1), \quad P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = 0$$

$$M = -1$$

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_1), \quad P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_1), \quad P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = 0$$

$$M = +1$$

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P_{\beta}(\mathbf{r}_1) : \quad P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1)$$

$$M = 0$$

# Matrices densidad

$$\rho(\mathbf{x}_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N,$$

$$\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N,$$

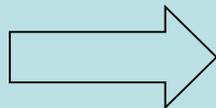
$$P(\mathbf{r}_1) = \int \rho(\mathbf{x}_1) ds_1, \quad \Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) ds_1 ds_2.$$

Permiten pasar de N variables a una o dos variables

Valores medios

?

Operador de una  
partícula



$$\langle \mathbf{F} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{F} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}.$$

Si  $F$  no actúa sobre las coordenadas:  
 ej  $F = -e r$  (*momento dipolar*)

$$\langle F \rangle = \int F \psi(\mathbf{x}) \psi^*(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int F \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x},$$

Si  $F$  actúa sobre las coordenadas  $F = F(\mathbf{x})$ : ej,  $F = p = -i\hbar \partial_x$

$$\langle F \rangle = \int_{\mathbf{x}' = \mathbf{x}} F \psi(\mathbf{x}) \psi^*(\mathbf{x}') d\mathbf{x},$$

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}; \mathbf{x}).$$

$$\langle F \rangle = \int_{\mathbf{x}' = \mathbf{x}} F \rho(\mathbf{x}; \mathbf{x}') d\mathbf{x},$$

# Densidad generalizada

$$\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

1 partícula

$$\times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N,$$

$$\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

2 partículas

$$\times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N,$$

# Cálculo de la energía

$$\left\langle \sum_i h(i) \right\rangle = \int_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} h(1) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1.$$

$$\left\langle \sum_i v(i) \right\rangle = \int_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} v(1) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 = \int v(1) \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1,$$

$$\begin{aligned} \left\langle \sum'_{i,j} g(i, j) \right\rangle &= \int_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} g(1, 2) \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \int g(1, 2) \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned}$$

# Integración en el spin

$$P(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) = \int_{s'_1=s_1} \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) ds_1,$$

$$\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int_{\substack{s'_1=s_1 \\ s'_2=s_2}} \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) ds_1 ds_2.$$

# Finalmente.....

$$E = -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \int V\rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \int g\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2.$$

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \int \nabla^2 P(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int VP(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int g\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= T + V_{\text{en}} + V_{\text{ee}}, \end{aligned}$$

# Matriz densidad (notación McWeney)

matriz densidad reducida de primer orden (en diapositivas previas:  $\rho(x_1|x_1')$ )

$$\gamma(\mathbf{x}_1' | \mathbf{x}_1) = N \int \Psi^*(1'23 \dots N) \Psi(123 \dots N) (dx_1')$$

matrices densidad de distintos órdenes

$$\Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \binom{N}{2} \int \Psi^*(1'2'3 \dots N) \Psi(123 \dots N) (dx_{12}') \quad \text{Orden 2}$$

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' \dots \mathbf{x}_N' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) = \Psi^*(1'2'3' \dots N') \Psi(123 \dots N)$$

Orden N

$$\Gamma(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2') = \Gamma^*(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$$

Son hermíticas

$$\Gamma(\mathbf{x}_2' \mathbf{x}_1' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = -\Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$$

y antisimétricas

# Interpretación de elementos diagonales

representan la probabilidad de encontrar una partícula en el interior del elemento de volumen  $d\mathbf{x}_1$ , alrededor del punto  $\mathbf{r}_1$  y con spin  $\mathbf{s}_1$ .

$$\gamma(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \gamma(\mathbf{x}_1 : \mathbf{x}'_1) d\eta ds_1$$

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1$$

$$\int \gamma(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N$$

*Análogamente para las matrices densidad de orden superior, 2 partículas, 3 partículas, etc.*

Una cantidad física  $\Omega$  asociada con el sistema (ej. desarrollo multipolar) puede ser representada en el espacio de configuración por un operador hermítico que es simétrico en los índices de las partículas. Este puede ser expresado como:

$$\Omega_{\text{op}} = \Omega_{(0)} + \sum_i \Omega_i + \frac{1}{2!} \sum'_{ij} \Omega_{ij} + \frac{1}{3!} \sum'_{ijk} \Omega_{ijk} + \dots$$

El valor de expectación del operador puede calcularse como:

$$\langle \Omega_{\text{op}} \rangle_{Av} = \int \Psi^* \Omega_{\text{op}} \Psi (dx) = \Omega_{(0)} + \int \Omega_{1\gamma} \Gamma(\mathbf{x}_1' | \mathbf{x}_1) dx_1 + \int \Omega_{12} \Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) dx_1 dx_2 + \int \Omega_{123} \Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' \mathbf{x}_3' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3) dx_1 dx_2 dx_3 + \dots$$

$\Omega_0$ ,  $\Omega_i$ ,  $\Omega_{ij}$ , etc., representan operadores de 0,1,2... cuerpos.

# Ventajas de la densidad en el desarrollo CI

- Sea ahora un desarrollo CI de la función de onda que genera las matrices densidad.

$$\gamma(x_1, x'_1)$$

función de dos variables que se puede expandir en la base ortonormal de **spin-orbitales de Hartree-Fock**

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_{lk} \gamma(l/k) \chi_k^*(x_1) \chi_l(x'_1)$$

$\gamma(l/k)$  - elemento  $lk$  de la matriz densidad de primer orden.  
 - forman una matriz hermítica y se determinan a partir de los coeficientes  $\mathbf{C}_k$  de la función de onda suma infinita de determinantes de Slater:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} \Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Los coeficientes  $\mathbf{c}_k$  pueden determinarse por el método variacional

$\gamma(x_1 / x_1)$  es hermítica  $\rightarrow$  existe una transformación unitaria  $U$  que la diagonaliza :

$$U^\dagger \gamma U = \mathbf{n}$$

Para los elementos de la diagonal vale:

$$\gamma_{kk} = \sum_K^{(k)} |C_K|^2$$

El conjunto de funciones que diagonaliza la matriz densidad son los **orbitales naturales** y los  $\eta_k$ , sus autovalores,  $\lambda_k$ , son los **números de ocupación**, y representan el número promedio de partículas en cada uno de los spin-orbitales naturales.

# RELACIÓN ENTRE ORBITALES NATURALES y spin ORBITALES

$$\gamma = \mathbf{U} \mathbf{n} \mathbf{U}^\dagger$$

$$\eta_k = \sum_l U_{lk} \chi_l$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_K C_K \Psi_K(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

$$\Psi_K =$$

Determinantes de SLATER en **base canónica**

la expansión del estado  $\Psi$  de determinantes de Slater en la base de orbitales naturales es la **expansión natural**

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_K A_K \det(\eta_i, \eta_j, \dots, \eta_l)$$

↑

**Base de orbitales naturales**

Löwdin: recurre a un teorema que afirma que la suma de los  $r$  autovalores más altos es siempre mayor que la suma de  $r$  elementos de la diagonal .

$$\sum_{k=1}^r \lambda_k \geq \sum_{k=1}^r \gamma_{kk}$$

$$\gamma_{kk} = \sum_K^{(k)} |C_K|^2$$

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_K A_K \det(\eta_i, \eta_j, \dots, \eta_l)$$

Se obtiene



$$\sum_{k=1}^r \sum_K^{(k)} |A_K|^2 \geq \sum_{k=(1)}^{(r)} \sum_K^{(k)} |C_K|^2$$

# Cálculo de la energía usando orbitales naturales

*Dificultad para encontrar los orbitales naturales:*

surgen de diagonalizar la matriz densidad, pero ello implica conocerla y de algún modo ya haber resuelto el problema.

**El método de Davidson** consta de los siguientes pasos:

- 1) Se realiza un pequeño cálculo **CI** en la base canónica a partir de un número razonable de configuraciones de donde se obtiene la matriz densidad y de allí un primer conjunto de orbitales naturales mediante diagonalización.
- 2) Se construye una función de onda empleando para las configuraciones los orbitales naturales más importantes (ie. Los de mayor número de ocupación)
- 3) Se vuelve a repetir el procedimiento hasta que la función de onda y los orbitales converjan.

## **Dificultades típicas del método.**

Selección apropiada de las configuraciones para el **paso 1** (en un cálculo tipo pueden haber muchísimas con la simetría apropiada)

No es generalmente posible formar tantos orbitales naturales como funciones base no ortogonales debido a problemas de dependencia lineal.

# ANALISIS POBLACIONAL

OA → NOAs → NOHs → NBOs → NLMOs → MOs

OA: base atómica

NOH: orbitales híbridos

NOA: *autovectores del bloque asociado al átomo A*

NBO: bond orbitals

NLMO: orbitales localizados

MO=OM: orbital molecular

• **Orbitales híbridos:** pertenecen a la capa de valencia

Todos conjuntos completos

• **Orbitales naturales localizados:** autovectores de determinados bloques de la matriz densidad

• Ejemplo: bloques asociados a cada átomo

• Los autovalores de cada bloque A son ortogonales a los de otro bloque B

**NOAs** : naturales asociados a bloque A.

$$\Phi_i^A$$

$$q_i^A = \langle \Phi_i^A / \Gamma / \Phi_i^A \rangle$$

Contribución a la carga de A.  
Vale para cualquier base,  
también base **canónica**:  
Análisis de **Mülliken**

$$q^A = \sum_i q_i^A$$

**Carga** asignada al átomo A

$$0 \leq q_i^A = \langle \Phi_i^A / \Gamma / \Phi_i^A \rangle \leq 2 \quad \text{Pauli}$$

$$N_{elec} = \sum_A q^A$$

# NBO

útil para distinguir uniones y pares no ligantes en la molécula.

Orbital natural híbrido

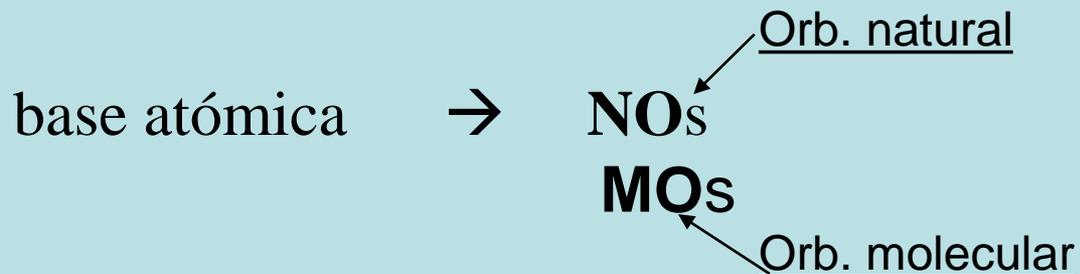
**unión AB (bonding)** (ocupado)

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

**unión AB antibonding** (ocupación pequeña). **NO es un virtual de SCF-MO!!!!!!**

$$\sigma^*_{AB} = c_B h_A - c_A h_B$$

# Análisis NBO



Matriz densidad

$\Gamma$  sus autovectores son los NOs

NOAs :

**core**: ocupación mayor a 1.9999  
(eliminados para armar  
excitaciones)

**$\underline{n}_A$** : pares no ligantes, ocupación  
mayor a 1.90 (no participan en  
excitaciones)

$\Gamma AB$

bloque de 2 centros: sus  
autovectores corresponden a  
los

$\sigma_{AB}$

$$(n_0)_{LMO} \simeq (n_0)_{NBO} + \lambda(\sigma^*_{OH})_{NBO}$$

$$\Phi_{AB}^{LMO} \approx \sigma_{AB} + \lambda\sigma_{CD}^* + \dots$$

$\sigma^*$  Delocalización irreducible de  $\sigma_{AB}$  Respecto a localización idealizada

I) la matriz densidad queda particionada en bloques

$\Gamma^{\sigma} AB$

fuertemente ocupados y

$\Gamma\sigma^* AB$

débilmente ocupados

## GENERACION DE NBOs

- OMs
- Matriz densidad sus autovectores son los ONs
- NOAs (autovectores del bloque asociado al átomo A)
- NOAs :
- **core**: ocupación mayor a 1.9999 (eliminados)
- $n_A$ : pares no ligantes , ocupación mayor a 1.90
- bloque de 2 centros: sus autovectores corresponden a los  $\sigma_{AB}$
- la matriz densidad queda particionada en
- bloques  $\Gamma^{\sigma}AB$  fuertemente ocupados y
- $\Gamma^{\sigma^*}AB$  débilmente ocupados

$\Gamma AB$

# Resultados para la molécula de HNO

## HNO natural orbitals

strongly occupied

weakly occupied



1.9904



1.9853



0.0314



0.0155



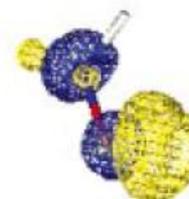
1.9809



1.9691



0.0323



0.0119



1.9672



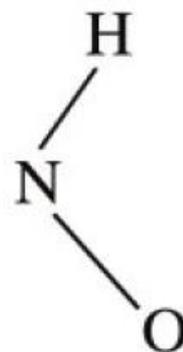
1.9200



0.0092



0.0867

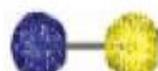


# Resultados para la molécula de NCCN

## Strongly-occupied natural orbitals of NCCN



1.9933- $\sigma$



1.9931- $\sigma$



1.9847- $\sigma$



1.9792- $\sigma$



1.9786- $\sigma$



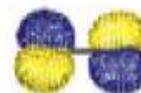
1.9508- $\pi_y$



1.9508- $\pi_x$



1.9298- $\pi_y$



1.9298- $\pi_x$

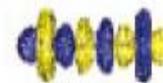
## Weakly-occupied natural orbitals of NCCN



0.0285- $\sigma$



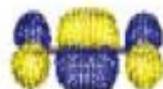
0.0182- $\sigma$



0.0082- $\sigma$



0.0819- $\pi_y$



0.0819- $\pi_x$



0.0456- $\pi_y$



0.0456- $\pi_x$

# NCCN split-localized orbitals

strongly occupied

weakly occupied



1.9845-CC- $\sigma$



0.0167-CC- $\sigma^*$



1.9838-NC- $\sigma$



0.0191-NC- $\sigma^*$



1.9403-NC- $\pi_x$



0.0637-NC- $\pi_x^*$



1.9403-NC- $\pi_y$



0.0637-NC- $\pi_y^*$



1.9884-N-LP