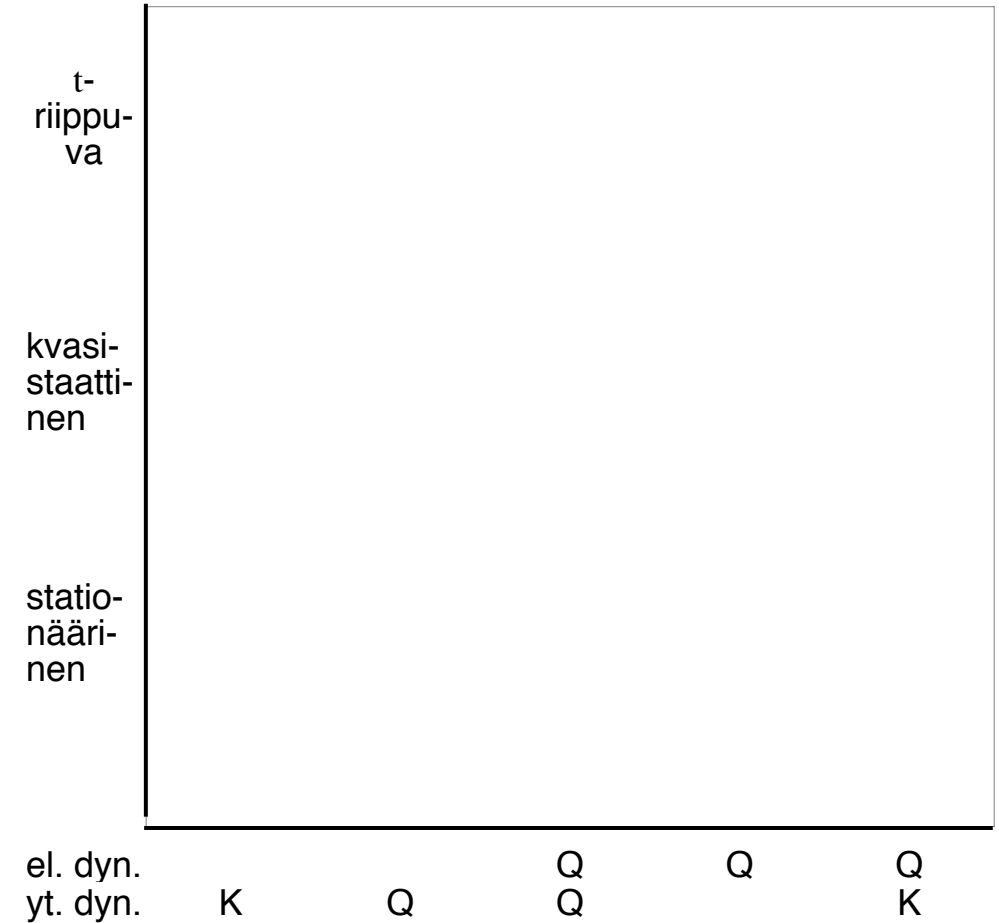


## 9. Elektronirakenteen laskeminen

Elektronirakenteen laskeminen tarkoittaa tavallisesti tarkastellaan systeemin elektronien ajasta riippumattoman Schrödingein yhtälön ratkaisemista eli stationäärisen tilan aaltofunktioiden ja (energian) ominaisarvojen määrittämistä.

Tarkastellaan vielä eri menetelmiä seuraavan jaottelun mukaisesti.



Lisäksi voidaan vielä ottaa huomioon myös lämpötila tai tehdä relativistinen tarkastelu.

Tarkastellaan epärelativistisen ajasta riippumattoman Schrödingerin yhtälön

$$H \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (9.1a)$$

ratkaisemista Born–Oppenheimer-approksimaatiossa, missä  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$  ja  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I\}$  ovat elektronien ja ytimien koordinaatit. Tällöin elektronien kokonaisenergia  $E(\mathbf{R})$  riippuu ydinkonfiguraatiosta ja on osa ytimien välistä potentiaalifunktiota eli potentiaalienergiapintaa (PES, engl. potential energy hypersurface). Kun ytimien välinen Coulombin repulsioenergia erotetaan pois jää elektroniseksi hamiltonin operaattoriksi

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (9.1b)$$

missä  $r_{Ii} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  ja  $\{Z_I\}$  ovat ytimien varaukset, kun molekyylissä on elektroneja  $n$  ja ytimiä  $N$  kappaletta.

Ratkaisumenetelmiä, joissa käytetään vain ytimien varauksia, luonnonvakioita ja edellä esitettyä elektronien kvanttiteoriaa (sekä tavallisesti jotakin ydinkonfiguraatiota) sanotaan ab initio- tai "first principles"-menetelmiksi. Ns. semiempiirisissä menetelmissä on parametrisoitu joitakin osia hamiltonin operaattorista ja/tai aaltofunktioista sovittamalla (joillekin tunnetuille systeemeille) saatavia tuloksia joihinkin kokeellisiin arvoihin. Ab initio-menetelmät voidaan jakaa kahteen päätyyppiin: ns. aaltofunktio menetelmään, jotka perustuvat Hartree–Fock-teoriaan, ja tiheysfunktionaaliformalismiin (engl. density-functional formalism), jossa lähtökohtana on tarkasteltavan systeemin elektronitiheys.

Ydinkonfiguraatiosta riippuva elektroninen energia tulisi voida ratkaista ns. kemiallisella tarkkuudella, 0.01 eV ( $\sim 1 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Tällöin molekyylien sidospituudet ja siduskulmat sekä eri konformaatioiden väliset ja reaktioiden aktivaatioenergiat voitaisiin määrittää riittävällä tarkkuudella.

## METHODS IN COMPUTATIONAL CHEMISTRY

### • MOLECULAR MECHANICS, DYNAMICS (& MONTE CARLO)

give geometries  
conformations  
dynamics

Newtonian mechanics

$$M_\mu \frac{d^2 \mathbf{R}_\mu}{dt^2} = -\nabla_\mu E$$

or optimization  
or Metropolis Monte Carlo

but not electronic structure

### • SEMI-EMPIRICAL METHODS

give electronic structure  
(bonding, molec. orb.)

$$\begin{pmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

with empirical  $\alpha$  and  $\beta$

but not "independent" results

### • AB INITIO METHODS

give "everything" static  
independently

Solving

$$\left( \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i,\mu} \left( -\frac{Z_\mu}{r_{i\mu}} \right) + \dots \right) \Psi(\mathbf{X}) = E \Psi(\mathbf{X})$$

numerically

but not dynamics  
large systems  
inexpensive

### • AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS

ab initio with dynamics

$$\mu \ddot{\psi}_n = -\frac{\delta E}{\delta \psi_n^*} + \sum_m \Lambda_{nm} \psi_m$$

$$M_\mu \ddot{\mathbf{R}}_\mu = -\nabla_\mu E$$

## Hartree–Fock–SCF-menetelmä

### 9.1. Yksi-elektronikuva

Jos ei oteta huomioon elektroni–elektronivuorovaikutuksia kovin yksityiskohtaisesti tai ollenkaan, niin tietyllä ydinkonfiguraatiolla  $\mathbf{R}$  koko  $n$  elektronin aaltofunktio voidaan separoida yksi-elektroniaaltofunktioiksi  $\psi_u^\circ$  ja

$$H^\circ \psi^\circ = E^\circ \psi^\circ, \quad (9.2a)$$

missä

$$H^\circ = \sum_i^n h_i \quad (9.2b)$$

ja

$$h_i \psi_u^\circ(\mathbf{r}_i) = E_u^\circ \psi_u^\circ(\mathbf{r}_i), \quad (9.3)$$

kun

$$\psi^\circ(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi_a^\circ(\mathbf{r}_1) \psi_b^\circ(\mathbf{r}_2) \dots \psi_z^\circ(\mathbf{r}_n). \quad (9.4)$$

Kun yksi-elektronifunktioihin liitetään spin-funktio, saadaan **spin-orbitaalit**  $\phi_u(\mathbf{x}_i) = \psi_u^\circ(\mathbf{r}_i) \sigma_u(i)$  ja kun sitä vastaava  $\psi^\circ$  tehdään antisymmetriseksi, ks. kappale 7.11, saadaan

$$\begin{aligned} \psi^\circ(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \mathbf{R}) &= (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2) \dots \phi_z(\mathbf{x}_n)| \\ &= (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1) \phi_b(2) \dots \phi_z(n)|. \end{aligned} \quad (9.5)$$

### 9.2. Hartree–Fock-menetelmä

Yksi-elektronikuva voidaan vielä säilyttää, kun jokaisen elektronin kokemaan ytimen potentiaaliin lisätään muiden elektronien keskimääräinen (molekyylin symmetrian mukainen) Coulombin potentiaali, ns. **Hartree-potentiaali**. Atomien tapauksessa tämä on ns. **keskeiskenttä-approksimaatio**. Hartree–Fock-menetelmässä siis jokainen  $n$  elektronia kokee  $(n-1)$ :n muun elektronin Hartree-potentiaalin, jolloin merkitään  $\psi^\circ \rightarrow \psi$ .

Etsitään nyt parhaat **spin-orbitaalit variaatioperiaatteella** minimoimalla Rayleighin suhde

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (9.6)$$

mistä seuraavat ns. **Hartree–Fock-yhtälöt**, ks. kirjan liite 11, ts. **yksi-elektroniyhtälö**

$$f_i \phi_u(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_u \phi_u(\mathbf{x}_i) \quad (9.7)$$

jokaiselle spin-orbitaalille  $\phi_u$ ;  $u = a, b, \dots, z$ . **Fock-operaattori**  $f_i$  voidaan kirjoittaa muotoon (ks. kappale 7.15 ja yht. 7.44–46)

$$f_i = h_i + \sum_u [d J_u(i) - K_u(i)], \quad (9.8)$$

missä  $d = 1$  on spin-degeneraatio sekä **Coulombin operaattori**  $J_u$  ja **vaihto-operaattori**  $K_u$  ovat

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_r(2) d2 \right\} \psi_s(1) \quad (9.9)$$

ja

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_s(2) d2 \right\} \psi_r(1) \quad (9.10)$$

Huomaa, että

$$J_u(i) \phi_u(i) = K_u(i) \phi_u(i).$$

Spin-orbitaalit ratkaistaan **itsestään** (engl. **self-consistent field, SCF**), kuten kappaleessa 7.15 esitettiin, ja siten, että perustilassa  $\psi = \Phi_0$  on  $n$  alimman energian spin-orbitaalia miehitytetty. Nämä antavat kontribuution Fock-operaattoriin. Fock-operaattorilla on ääretön määrä ominaisfunktioita ja -arvoja, joiden erilaisilla miehityksillä saadaan erilaisia viritettyjä tiloja. Hermiittisen Fock-operaattorin ominaisfunktiot muodostavat ortogonaalisen ja täydellisen funktiojoukon.

### 9.3. "Restricted" ja "unrestricted" Hartree–Fock

Jos atomin tai molekyylin orbitaalit ovat "suljetut" (engl. closed) eli täydet, on spin-tila singletti,  $S = 0$ , koska jokaisella orbitaalilla on tällöin yhtä monta  $\alpha$ - ja  $\beta$ -elektronia. Hartree–Fock (HF) -kokonaisuus aaltofunktio on tällöin

$$\Phi_0 = (n!)^{-1/2} \det|\psi_a^\alpha \psi_a^\beta \psi_b^\alpha \psi_b^\beta \dots \psi_z^\alpha \psi_z^\beta|. \quad (9.11)$$

Avointen eli vajaasti täytettyjen orbitaalien tapauksessa tätä sanotaan **restricted–HF** (RHF) aaltofunktioksi, kun taas saman tilan kuvaaminen ns. **unrestricted–HF** (UHF) aaltofunktiolla

$$\Phi_0 = (n!)^{-1/2} \det|\psi_{a1}^\alpha \psi_{a2}^\beta \psi_{b1}^\alpha \psi_{b2}^\beta \dots \psi_{z1}^\alpha \psi_{z2}^\beta|$$

johtaa siihen, että orbitaalit voivat riippua spinistä, esim.

$$\psi_{a1}(\mathbf{r}) \neq \psi_{a2}(\mathbf{r}).$$

Atomien RHF-aaltofunktio on operaattorin  $S^2$  ominaisfunktio ominaisarvolla  $S(S+1)\hbar^2$ , mutta UHF-aaltofunktio ei sitä yleisesti ole, ks. kirjan esim. 9.1.

### 9.4. Roothaanin yhtälöt

Pallosymmetriaa (atomit) alemmissa symmetrioissa (molekyylit) **HF-aaltofunktio ratkaistaan yleensä sarjakehitelmänä kantafunktiojoukon**  $\{\theta_j\}$  avulla. Orbitaalin  $\psi_u(\mathbf{r})$  HF-yhtälö (7.44) on muotoa

$$f_k \psi_u(\mathbf{r}_k) = \varepsilon_u \psi_u(\mathbf{r}_k), \quad (9.12)$$

jonka ratkaisu voidaan esittää sarjakehitelmän

$$\psi_u(\mathbf{r}_k) = \sum_j^M c_{ji} \theta_j(\mathbf{r}) \quad (9.14)$$

avulla.

Sijoittamalla (9.14) yhtälöön (9.12), kertomalla vasemmalta  $\theta_i^*$ :llä, "integroimalla" ja käyttämällä merkintöjä peittointegraali

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(\mathbf{r}) \theta_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (9.17)$$

joka on peittomatriisin elementti, sekä vastaava **Fock-matriisin** elementti

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(\mathbf{r}_k) f_k \theta_j(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k, \quad (9.18)$$

saadaan yhtälö jokaiselle  $i = 1, 2, \dots, M$ ; ns. **Roothaanin yhtälöt**. Ne voidaan esittää myös matriisyhtälönä

$$F \mathbf{c}_u = \varepsilon_u S \mathbf{c}_u, \quad (9.19)$$

missä  $F = \{F_{ij}\}$ ,  $S = \{S_{ij}\}$ ,  $\mathbf{c}_u = \{c_{ju}\}$  jokaisella  $u = a, b, \dots, z$  (M kappaletta). Nämä M kappaletta yhtälöitä voidaan esittää myös muodossa

$$F \mathbf{c} = S \mathbf{c} \varepsilon, \quad (9.20)$$

missä  $\mathbf{c} = \{\mathbf{c}_u\} = \{c_{ju}\}$  ja  $\varepsilon = \{\varepsilon_{ju}\}$ , kun  $\varepsilon_{ju} = \varepsilon_u$ .

Ratkaisu, ominaisarvot  $\varepsilon_u$  ja niitä vastaavat ominaisvektorit  $\mathbf{c}_u$ , on määritettävä itseytyvästi (SCF), koska osa Fock-operaattorista, ks. yht. (7.44–46), riippuu ratkaisusta

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{\ell, m} P_{\ell m} \{ \langle i\ell | 1/r_{12} | jm \rangle - \langle i\ell | 1/r_{12} | mj \rangle \} \quad (9.26)$$

missä ns. **tiheysmatriisin** elementit ovat

$$P_{\ell m} = d \sum_u \mathbf{c}_{\ell u}^* \mathbf{c}_{mu}. \quad (9.27)$$

Tässä  $d$  on orbitaalien  $\psi_u$  miehitys, tavallisesti 2.

Ns. kaksi-elektroni-integraalien  $(ij|\ell m) = \langle i\ell | 1/r_{12} | jm \rangle$  lukumäärä on suuri, luokkaa  $M^4$ , joten se on merkittävä osa sekä laskennallista työtä ja/tai laskun ajaksi talletettavaa dataa.

Kuva 9.1. HF-SCF-silmukka

### 9.5. STO- ja GTO-kantajoukot

Jotta atomin tai molekyylin spin-orbitaalit voitaisiin esittää tarkasti variaatioperiaatteen sallimalla tavalla, tarvitaan siihen erittäin hyvä kantajoukko, esim. täydellinen jolloin  $M = \infty$ . Ratkaisua tällaisen kantajoukon avulla sanotaan **Hartree-Fock-rajaksi** (engl. HF limit) ja poikkeamaa siitä **kantajoukon katkaisuvirheeksi** (engl. basis-set truncation error).

**Slaterin tyyppin kantafunktioissa** (engl. Slater type orbitals, STO) on radiaaliosassa funktio  $e^{-\zeta r}$ , missä  $\zeta$  on **orbitaali-eksponentti**, ks. kappale 7.14. Funktiojoukko  $\{e^{-\zeta r}\}_\zeta$  on täydellinen, kun  $\zeta \in \mathbb{R}$ , mutta käytännössä valitaan muutama  $\zeta_\ell$  sovitamalla STO-atomiorbitaaleihin. STO-kantaa käytetään vain vähän sen vuoksi, että kaksi-elektroni-integraalien laskeminen STO-kannassa ei ole käytännöllistä.

**Gaussin tyyppin kantajoukossa** (engl. Gaussian type orbitals, GTO) on radiaaliosassa funktio  $e^{-\alpha r^2}$ . Ns. **karteesiset GTO-funktiot** ovat muotoa

$$\theta_{ijk}(\mathbf{r}) = x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (9.28)$$

missä  $\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_c = \mathbf{r} = x \hat{\mathbf{i}} + y \hat{\mathbf{j}} + z \hat{\mathbf{k}}$ ,  $i, j$  ja  $k$  ovat ei-negatiivisia kokonaislukuja,  $\mathbf{r}_c$  on "keskipisteen" (tavallisesti ytimen) paikka ja  $\mathbf{r}_q$  on elektronin  $q$  paikka.

Kun  $\ell = i + j + k$ , niin  $\ell = 0$  on s-tyypin,  $\ell = 1$  on p-tyypin,  $\ell = 2$  on d-tyypin, jne. GTO.

Jos  $x^i y^j z^k$  korvataan palloharmonisilla funktioilla  $Y_{\ell m \ell}$ , niin siitä muodostuu ns. **"spherical gaussians"-kanta**.

Diagonalisoitavan Fock-matriisin kokoa voidaan rajoittaa, kun GTO-kannan funktioita yhdistellään ns. "kontraktiolla". **"Contracted GTO"**

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad (9.29)$$

on koottu useasta ns. primitiivi-GTO-funktioista  $g_i$  sopivalla tavalla määrätyillä kertoimilla  $d_{ji}$  (esim. sovitamalla  $\chi_j$  atomaariisiin orbitaaleihin). Molekyyliorbitaalit muodostetaan sitten kehitelminä

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (9.30)$$

GTO-kantajoukkojen kontraktiomenetelmiä on useita, esim.:

- minimal basis set
- DZ, double-zeta basis set
- TZ, triple-zeta basis set
- SV, split-valence basis set
- DZP, double-zeta basis set plus polarization
- STO-NG, esim. STO-3G
- (4s)/[2s], (9s5p)/[3s2p]
- 3-21G, 6-31G\*, 6-31G\*\*

Eräs kantajoukon puutteellisuudesta aiheutuva virhe on ns. "basis-set superposition error", jota korjataan ns. "counterpoise correction"-korjauksella.

### 9.6. Kantajoukon koko – $\varnothing$ ippuvuus ja suppeneminen

Taulukko 9.1. HF-SCF-energioita (yksikkönä Hartree = 27.21165 eV = 4.35975 aJ)

Taulukko 9.2. HF-SCF-sidospituuksia (yksikkönä Bohr = 0.529177 Å)

## Elektroni–Elektronikorrelaatio

HF-teoria ottaa elektronien välisen Coulombin repulsion huomioon vain keskimääräisenä. Se on tapana ilmaista siten, että HF-teoria ei ota huomioon ns. korrelaatiovuorovaikutuksia. Tätä käytetäänkin korrelaatioilmiöiden määritelmänä.

### 9.7. "Configuration state function" (CSF)

Kun kantafunktioiden lukumäärä on  $M$ , saadaan  $2M$  spin-orbitaalia, joista voidaan miehittää  $n$  kappaletta eri tavalla. Merkitään perustilan miehitystä vastaavaa Slaterin determinanttia  $\Phi_0$  ja yhdesti viritettyä  $\Phi_a^p$  ja kahdesti viritettyä  $\Phi_{ab}^{pq}$ , jne.

CSF on mikä tahansa tällainen determinantti tai niiden lineaarikombinaatio, joka on kaikkien hamiltonin operaattorin kanssa kommutoivien operaattorien ominaisfunktio, esim. operaattori  $S^2$ .

Kuva 9.6.

## 9.8. Konfiguraatiovuorovaikutus (CI)

Tarkka  $n$  elektronin muodostaman systeemin aaltofunktio voidaan kirjoittaa muotoon

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_{a,p} C_a^p \Phi_a^p + \sum_{a<b,p<q} C_{ab}^{pq} \Phi_{ab}^{pq} + \sum_{a<b<c,p<q<r} C_{abc}^{pqr} \Phi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (9.31)$$

sarjakehitelmänä kaikista mahdollisista edellä määritellyistä CSF:stä, kunhan niiden spin-orbitaalit on esitetty täydellisessä yksi-elektronikannassa. Siten siis CSF:t tai  $n$ -elektronideterminantit muodostavat täydellisen CSF-kannan  $n$ -elektroniaaltofunktioille.

Tarkka aaltofunktio  $\Psi$  ei edusta enää Hartree–Fock-teorian yksi-elektronikuvan mukaista yhtä miehityskonfiguraatiota, vaan useita sellaisia. Sen vuoksi ilmiötä kutsutaan konfiguraatioiden sekoittumiseksi tai konfiguraatiovuorovaikutukseksi (engl. mixing, configuration interaction, CI).

Käsitteet "full CI" ja "basis set correlation energy" on määritelty kuvassa 9.7. Korrelaatioilmiöitä voidaan luonnehtia myös rakenteelliseksi tai dynaamiseksi tavallaa elektronien liiketilojen mukaan.

Kuva 9.7.

## 9.9. CI-kehityksen katkaiseminen

Kertoimet  $C$  tilan  $\Psi$  CSF-sarjakehitelmään (9.31) saadaan samoin kuin edellä kertoimet  $c$  spin-orbitaalin  $\psi_i$  sarjakehitelmään (9.14) diagonalisoimalla hamiltonin matriisi. Matriisielementeistä useat häviävät ja tärkeimmät CSF-kantafunktiot ovat  $\Phi_0$  ja kahdesti viritetyt  $\Phi_{ab}^{pq}$ . Brillouinin teoreeman mukaan esim.  $\langle \Phi_0 | H | \Phi_a^p \rangle = 0$ .

Sen mukaan kuinka kehitys (9.31) katkaistaan (engl. limited CI) voidaan nimetä mm. seuraavia CI-tasojia:

- DCI
- SDCI
- SDTQCI

Katkaistulta CI-menetelmältä puuttuu ns. "size-consistency".

## 9.10. MCSCF ja MRCI

CI-menetelmässä kaikki CSF-funktiot on "rakennettu" samoilla  $\Phi_0$ -konfiguraatiolle HF-menetelmällä optimoiduilla spin-orbitaaleilla. Jos myös kertoimet  $c$  kehityksessä (9.14)  $\psi = \sum_j^M c_{ji} \theta_j$  optimoidaan samalla kun kertoimet  $C$  kehityksessä (9.31), on kyseessä "multiconfiguration-SCF" (MCSCF) -menetelmä. MCSCF-aaltofunktiossa ei välttämättä ole yhtä ainoa peruskonfiguraatiota  $\Phi_0$ , jota "parannetaan" viritetyillä tiloilla.

"Complete active-space-SCF" (CASSCF) on MCSCF-menetelmä, jossa yksi-elektroniorbitaalit jaetaan kolmeen ryhmään (inactive, active, virtual) sen mukaan kuinka niiden virityksiä otetaan mukaan CSF-tiloissa.

"Multireference-CI" (MRCI) on CI- ja MCSCF-menetelmien välimuoto, joka kuvaa hyvin korrelaatioilmiöitä pienellä määrällä CSF-funktioita. Esim. MRCI-menetelmän "size-consistency" virhe on pieni.

## 9.11. Møller–Plesset-häiriöteoria

**Monihiukkashäiriöteoria** (engl. many-body perturbation theory, MBPT) on toinen vaihtoehto HF-teorian parantamiseksi systemaattisella tavalla. Häiriöteoria **ei nojaudu variaatioteoreemaan, mutta sen etuna on "size-consistency"**.

Møller–Plesset-häiriöteoriassa valitaan vertailutilan operaattoriksi yksi–elektroni-Fock-operaattoreiden summa

$$H_{\text{HF}} = \sum_i f_i. \quad (9.39)$$

HF-aaltofunktio  $\Phi_0$  on myös tämän operaattorin ominaisfunktio, ks. kirjan esim. 9.4. Valitaan 1. kertaluvun häiriöksi operaattori

$$H^{(1)} = H - H_{\text{HF}}, \quad (9.40)$$

joka "korjaa" vertailutilan  $H_{\text{HF}}$  Hartree–Fock-tilaksi, kun  $H$  on molekyylin hamiltonin operaattori (9.1b).

Hartree–Fock-energia on nyt  $E_{\text{HF}} = E^{(0)} + E^{(1)}$ , missä

$$E^{(0)} = \langle \Phi_0 | H_{\text{HF}} | \Phi_0 \rangle \quad (9.43)$$

ja

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H^{(1)} | \Phi_0 \rangle. \quad (9.44)$$

Toisen kertaluvun korjaus on

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \psi_J | H^{(1)} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | H^{(1)} | \psi_J \rangle}{E^{(0)} - E_J}, \quad (9.45)$$

missä  $\Phi_J$  ovat "viritettyjä" CSF-funktioita. Osoittajassa olevista matriisielementeistä häviävät kaikki muut paitsi ne, joissa  $\Phi_J$  on kahdesti viritetty CSF. Tätä toisen kertaluvun MP-teoriaa merkitään MP2. Kolmannen ja neljännen kertaluvun MP-teorioita merkitään MP3 ja MP4.

## Tiheysfunktionaaliteoria (DFT)

DFT on vaihtoehtoinen menetelmä ratkaistaessa elektronisysteemin Schrödingerin aaltoyhtälöä (9.1). **DFT on luonnollinen lähestymistapa suurille systeemeille** (kiinteä aine, klusterit, suuret molekyylit), kun taas Hartree–Fock- ja siihen nojautuvat aaltofunktioiteoriat ovat sitä pienille (atomit, pienet molekyylit). Peruslähtökohtana DFT:ssä on se, että elektronisysteemin perustilan energia ja **kaikki ominaisuudet tietyssä ulkoisessa** (esim. ytimien muodostamassa) **potentiaalissa riippuvat yksikäsitteisesti elektronisysteemin elektronitiheydestä**  $\rho(\mathbf{r})$ .

Kun otetaan käyttöön yksi-elektroniaaltofunktiot eli ns.

**Kohn–Sham-orbitaalit**  $\psi_i$  (yksi-elektronikuva), voidaan **perustilan kokonaisenergia** kirjoittaa muotoon

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_I \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_I \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_I} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (9.48)$$

missä

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Tämän energialausekkeen 1. termi on kineettinen energia, 2. on elektronien energia ytimien potentiaalissa (ja/tai jossakin ulkoisessa potentiaalissa), 3. on **Hartree-energia** ja viimeinen ns. **vaihto- ja korrelaatioenergia**. Energia riippuu siis elektronitiheysfunktioista ja on siten ns. funktionaali  $E[\rho]$ .

Yo. **energiafunktionaali on tarkka energian lauseke sisältäen myös kaikki korrelaatioeffektit**, mutta ongelma on siinä, ettei viimeisen termin  $E_{\text{xc}}[\rho]$  funktionaalista muotoa tunneta. Toinen ongelma on tietysti Kohn–Sham-orbitaalien löytäminen.



Kun sovelletaan tavalliseen tapaan variaatioperiaatetta energialausekkeeseen (9.48), saadaan Kohn–Sham-yksi-elektroniorbitaaleille samoin kuin HF-teoriassakin yksi-elektroniyhtälöt

$$f \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (9.50a)$$

missä

$$f = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V_{xc}[\rho] \quad (9.50b)$$

ja

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (9.51)$$

Jos  $E_{xc}[\rho]$  olisi tunnettu, voitaisiin vaihto- ja korrelaatiopotentiaali  $V_{xc}[\rho]$  laskea sen funktionaaliderivaattana.

Eräs DFT:n eduista on se, että formalismissa säilytetään yksi-elektronikuva vaikka myös korrelaatioilmiöt on otettu täysin huomioon. Siitä johtuu, että Kohn–Sham-orbitaalien fysikaalinen tulkinta eräänlaisina kvasi-elektronitiloina on erilainen kuin aaltofunktioteoriassa. Voidaan esim. osoittaa, että ylimmän miehitetyn Kohn–Sham-orbitaalin orbitaalienergia on täsmälleen ko. systeemin 1. ionisaatioenergia!

Historiallisesti tiheysfunktionaaliteoriaa edelsi Thomas–Fermi-menetelmä atomien energioiden laskemiseksi niiden varaustiheyksistä. Elektronien kineettisen energian laskeminen (tai arvioiminen) varaustiheydestä oli menetelmän "uusi asia".

Slaterin HF-teoriasta johtama (vaihtovuorovaikutusta approksimoimalla) ns.  $X_a$ -menetelmä oli myös tavallaan seuraavaksi esiteltävän LDA:n kaltainen ja sen edeltäjä. Unkarilainen Gáspár oli esittänyt niinkään samanlaisia ajatuksia jo ennen Slateria.

### "Local-density approximation" (LDA)

Jotta DFT:tä voitaisiin soveltaa käytäntöön, on vaihto- ja korrelaatioenergiafunktionaali  $E_{xc}[\rho]$  approksimoitava tarkasteltavalle elektronitiheysfunktiolle  $\rho(\mathbf{r})$ . Tämä funktionaali tunnetaan tarkasti homogeeniselle elektronikaasulle, jota voidaan kuvata yhdellä parametrillä  $\rho_0$  tai  $r_s = (3 / 4\pi\rho_0)^{1/3}$ . Koska siis homogeenisen elektronikaasun vaihto- ja korrelaatioenergia elektronia kohti  $\varepsilon_{xc}[\rho_0] = \varepsilon_x[\rho_0] + \varepsilon_c[\rho_0]$  tunnetaan, voidaan sitä käyttää arvioitaessa epähomogeenisen elektronitiheyden vaihto- ja korrelaatioenergiaa seuraavasti:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (9.52)$$

missä  $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_{xc}[\rho_0]$ , kun  $\rho_0 = \rho(\mathbf{r})$ . Siis kussakin paikassa  $\mathbf{r}$  approksimoidaan suuretta  $\varepsilon_{xc}$  homogeenisen elektronikaasun vastaavalla suureella, kun  $\rho_0 = \rho(\mathbf{r})$ . Tämä on LDA.

LDA:n voi odottaa olevan hyvän esim. metallien johde-elektronien tapauksessa, mutta se on osoittautunut yllättävän hyväksi approksimaatioksi myös molekyylien ja atomienkin tapauksessa. Yleisesti LDA:n voidaan odottaa olevan käyttökelpoinen silloin, kun elektronijakautuman vaihto- ja korrelaatioaukko on lokalisoitunut elektronin ympärille.

Kun HF-teorian avulla voidaan ratkaista tarkasti yhden elektronin systeemi, esim. vetyatomi, niin LDA on tarkka taas äärettömän suurelle homogeeniselle elektronisysteemille. Näiden ääripäiden välissä rakenteesta riippuvat korrelaatioilmiöt on otettava huomioon ja HF-teoriaan ne lisätään CI-muodossa. Toistaiseksi parhaat LDA:n korjaukset perustuvat "non-lokaleihin" funktioihin  $\varepsilon_{xc}^{NL}(\rho(\mathbf{r}); \nabla\rho(\mathbf{r}))$ . Myös eräänlaiset interpolatiot tai sekoitukset aaltofunktioteorian ja DFT:n välillä ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi.

Leikillisesti voidaan sanoa, että aaltofunktioteorian hamiltonin operaattori on tarkka, mutta aaltofunktio ei (CI-kehitemmä), kun taas DFT:n tapauksessa asia on päin vastoin ( $V_{xc}[\rho]$  on approksimaatio).

# 10. Molekyylien rotaatiot ja vibraatiot

Born–Oppenheimer-approksimaation avulla molekyylien energiatilat ja transiitot niiden välillä voidaan jakaa elektronisiin sekä rotaatioihin ja vibraatioihin liittyviin. **Rotaatioviritykset** vaativat vähiten energiaa ja ne tapahtuvat jo sähkömagneettisen säteilyn mikroaaltoalueella ja silloin puhtaana, ilman vibraatio- ja elektronisia virityksiä. **Vibraatiospektrit** syntyvät infrapuna-alueella ja tällöin syntyy myös rotaatiospektrejä. **Elektronisia transiitioita** saadaan aikaan näkyvän valon alueelta (ns. optiselta alueelta) alkaen ja tällöin virittyvät myös molekyylien rotaatio- ja vibraatiotilat.

## Raman-sironta

Sähkömagneettisen säteilyn indusoima transiitodennäköisyys (intensiteetti) on verrannollinen transition matriisielementin neliöön, ks. kappaleet 6.16 ja 7.2. Dipolitransition tapauksessa, joka on voimakkain, transition matriisielementti on verrannollinen transition dipolimomenttiin  $\langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle$ , missä  $\psi_i$  ja  $\psi_f$  ovat transition alku- ja lopputilat. **Transition dipolimomentti voidaan tulkita sm-kentän indusoimaa varausjakautuman muutosta vastaavaksi dipolimomentiksi.**

Sen vuoksi **polarisoituvuus** on keskeinen suure sm-kentän ja aineen vuorovaikutuksen kuvaamisessa.

Tarkastellaan aluksi sähkömagneettisen säteilyn fotonien epäelastista eli **Raman-sirontaa** molekyylistä. **Epäelastisessa sironnassa** fotoni joko menettää energiaa molekyyllille tai saa energiaa siltä. Raman-spektrin viivoja alkuperäistä taajuutta pienemmillä taajuuksilla sanotaan **Stokes-viivoiksi** ja suuremmilla taajuuksilla **anti-Stokes-viivoiksi**. Raman-sironta voidaan ymmärtää molekyylin rotaatio- ja vibraatiotilojen virittymisen tai purkautumisen aiheuttamana muutoksena fotonin energiassa. Raman-sirontaa kuvaavat Feynmannin diagrammit on esitetty oheisessa kuvassa. **Elastista sirontaa**, jossa fotonin energia ei muutu, sanotaan **Rayleigh-sironnaksi**.

Vaikka Raman-sironta onkin kvanttimekaaninen ilmiö, tarkastellaan seuraavassa sitä kuitenkin aluksi klassillisesti. **Sähkömagneettinen kenttä  $E$  polarisoi molekyyliä eli indusoi siihen dipolimomentin  $\mu = \alpha E$** , missä  $\alpha$  on **molekyylin polarisoituvuus**, joka on yleensä tensorisuure. Ajatellaan, että **molekyyli pyörii tai värähtelee** taajuudella  $\omega_{\text{int}}$ , mistä aiheutuu, että molekyylin polarisoituvuus on ajan funktiona muotoa (nyt skalaarisena)  $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\omega_{\text{int}}t)$ . Jos  $E = E_0 \cos \omega t$ , niin indusoitu dipolimomentti on

$$\begin{aligned} \mu &= (\alpha_0 + \Delta\alpha \cos \omega_{\text{int}}t) E_0 \cos \omega t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + 1/2 \Delta\alpha E_0 \{ \cos(\omega + \omega_{\text{int}})t + \cos(\omega - \omega_{\text{int}})t \}. \end{aligned} \quad (10.8)$$

Seurauksena on siis taajuuksien  $\omega$  ja  $\omega_{\text{int}}$  superposition ja interferenssin seurauksena tavanomainen **huojumisilmiö (beat)**, jonka tuottamat taajuudet  $\omega + \omega_{\text{int}}$  ja  $\omega - \omega_{\text{int}}$  voidaan tulkita **anti-Stokes- ja Stokes-taajuuksiksi**. Edellisen yhtälön (10.8) ensimmäisen termin voidaan tulkita vastaavan Rayleigh-sirontaa.

Tämän klassillisen mallin perusteella voidaan päätellä, että rotaation aiheuttaman Raman-sironnan edellytyksenä on molekyylin anisotrooppinen polarisoituvuus, ja vibraation aiheuttaman, vastaavasti, polarisoituvuuden muuttuminen vibraatiojaksen aikana.

### Molekyylien rotaatiot ja vibraatiot

Molekyylien rotaatiospektriviivat syntyvät molekyylien rotaatio-  
tasojen välisistä transiioista ja vibraatiospektriviivat vastaavasti vibraatio-  
tasojen välisistä transiioista.

Jos tarkastellaan ns. **symmetristä hyrrää** (symmetric top), esim.  $\text{NH}_3$  tai  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , niin hitausmomentin komponentteja voidaan merkitä  $I_{xx} = I_{yy} = I_{\perp}$  ja  $I_{zz} = I_{\parallel}$ . Kun käytetään energian sijasta aaltolukuja  $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \Delta E / hc$ , on käytännöllistä määritellä ns. **rotaatiovakiot** (rotation constants)

$$A = \frac{1}{4\pi c I_{\parallel}} \text{ ja } B = \frac{1}{4\pi c I_{\perp}}, \quad (10.14)$$

jolloin voidaan kirjoittaa (ks. oppikirja tai v. 92 luennot) rotaatio-  
tasojen energialle

$$E / hc = B J(J+1) + (A-B) K^2, \quad (10.15)$$

missä molekyylin kokonaisimpulssimomentin **J** kvanttiluku  $J = 0, 1, 2, \dots$ . **J**:n komponentti molekyylin sisäiselle z-akselille on **K**, jolle  $K = J, J-1, \dots, -J$ .

Molekyylien vibraatioita voidaan usein approksimoida kytkettyjen harmonisten oskillaattoreiden vibraatioilla valitsemalla sopivat redusoidut massat.

# 11. Molekyylien elektroniset transiitot

## Molekyylien tilojen nimeäminen

Molekyylien spektrit ovat seurausta transiioista kvantittuneiden tilojen välillä. **Molekyylin kokonaisuultofunktion eli molekyylin tilan identifioimiseksi on tunnettava molekyylin kaikkien impulssimomenttien kytkeytyminen.**

Esimerkiksi kaksiatomisella molekyyllillä on **neljänlaista impulssimomenttia**: **elektronien spin S**, **elektronien rataimpulssimomentti L**, **molekyylin (lähinnä ytimien) rotaatio O** ja **ydinspinit I**. Impulssimomenttien kytkeytymistä voidaan tarkastella eri tavoin riippuen siitä, mitkä vuorovaikutukset ovat voimakkaimmat: ytimien rotaation ja elektronien rataaliikkeen välinen sähköstaattinen vuorovaikutus, spin–ratavuorovaikutus, ytimien rotaation ja elektronien spinin välinen vuorovaikutus vaiko ydinspinin ja jonkin muun edellä mainitun impulssimomentin välinen vuorovaikutus. Lisäksi kytkeytyminen voi tapahtua mahdolliseen ulkoiseen kenttään.

Moniatomisten molekyylien symmetriaominaisuudet korvaavat elektronien rataaliikkeeseen ja molekyylin vibraatioihin liittyvien impulssimomenttien aseman ja tilojen identifiointi tapahtuu pisteryhmän redusoitumattomien esitysten mukaan.

# 12. Molekyylien sähköiset ominaisuudet

## Sähköinen polarisoituvuus

Molekyylin sähköinen polarisoituvuus kuvaa sen kykyä muodostaa dipolimomentti (polarisoitua) sähkökentässä. Molekyylin sähköisen dipolimomentin  $\mu$  ja sähkökentän  $E$  vuorovaikutusenergia on

$$H^{(1)} = -\mu \cdot E; \quad \mu = \sum_i e_i \mathbf{r}_i \quad (12.1)$$

ja kun tarkastellaan kenttää  $E = E \hat{\mathbf{k}}$ , voidaan kirjoittaa

$$H^{(1)} = -\mu_z E. \quad (12.2)$$

Tarkastellaan nyt molekyylin energiaa  $E$  sähkökentän  $E$  funktiona, jolloin energian muuttuminen liittyy siis molekyylin polarisoitumiseen. Hellmann–Feynman -teoreeman (6.42) mukaan voidaan kirjoittaa

$$dE/dE = \langle \partial H / \partial E \rangle \quad (12.4)$$

ja koska  $H = H_0 + H^{(1)}$ , niin  $\partial H / \partial E = -\mu_z$  ja

$$dE/dE = \langle -\mu_z \rangle. \quad (12.5)$$

Energia voidaan kirjoittaa Taylorin sarjana

$$E(E) = E_0 + (dE/dE)_0 E + 1/2 (d^2 E/dE^2)_0 E^2 + 1/3! (d^3 E/dE^3)_0 E^3 + \dots,$$

missä alaindeksi 0 viittaa kentän arvoon nolla ( $E = 0$ ). Tästä seuraa, että

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= -d/dE E(E) \\ &= -(dE/dE)_0 - (d^2 E/dE^2)_0 E - 1/2 (d^3 E/dE^3)_0 E^2 + \dots, \end{aligned} \quad (12.7)$$

mikä voidaan kirjoittaa myös

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_{0z} + \alpha_{zz} E + 1/2 \beta_{zzz} E^2 + \dots \quad (12.8)$$

Tällöin on merkitty:

$$\begin{aligned} \text{pysyvä dipolimomentti} & \mu_{0z} = -(dE/dE)_0 \\ \text{polarisoituvuus} & \alpha_{zz} = -(d^2 E/dE^2)_0 \\ \text{1. hyperpolarisoituvuus} & \beta_{zzz} = -(d^3 E/dE^3)_0. \end{aligned} \quad (12.9)$$

Siten myös

$$E(E) = E_0 - \mu_{0z} E - 1/2 \alpha_{zz} E^2 - 1/3! \beta_{zzz} E^3 + \dots \quad (12.10)$$

Polarisoituvuus  $\alpha$  on 2. kertaluvun tensori, ensimmäinen hyperpolarisoituvuus  $\beta$  on 3. kertaluvun tensori ja  $n$ . hyperpolarisoituvuus on  $(n+2)$ . kertaluvun tensori.

Molekyylin energian  $E$  kehitelmä on toisaalta kirjoitettavissa häiriöteorian (6.24) mukaan muotoon

$$E = E^{(0)} + \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle + \sum_n' \frac{\langle 0 | H^{(1)} | n \rangle \langle n | H^{(1)} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} + \dots \quad (12.11)$$

ja koska  $H^{(1)} = -\mu_z E$ , niin

$$E = E^{(0)} - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle + \sum_n' \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{E_0 - E_n} E^2 + \dots \quad (12.12)$$

Vertaamalla tätä yhtälöön (12.10) saadaan

$$\mu_{0z} = \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \quad (12.13)$$

ja

$$\alpha_{zz} = -2 \sum_n' \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (12.14)$$

sekä vastaavasti korkeampien kertalukujen polarisoituvuuksille.

Aineiden optiset ominaisuudet määräytyvät polarisoituvuudesta valon sähkömagneettisessa kentässä. Samoin optinen aktiivisuus, kahtaistaitavuus ja kaikki epälineaariset optiset ominaisuudet ovat seurausta eri kertalukujen hyperpolarisoituvuuksista.

## 13. Molekyylien magneettiset ominaisuudet

Kun sähkökenttä "venyttää" molekyyliä, niin magneettikentän voidaan ajatella kohdistavan ns. leikkausvoimia (twist) molekyyliin. Ulkoinen magneettikenttä tavallaan indusoi molekyyliin sähkövirtoja, jotka puolestaan synnyttävät magneettikenttiä. Mikäli indusoidut magneettikentät vahvistavat ulkoista kenttää, on aine **paramagneettista**, mutta mikäli taas, kuten on tavallisempaa, ne kumoavat osan ulkoista kenttää, on aine **diamagneettista**. **Paramagneettisuuden aiheuttavat pysyvät magneettiset dipolimomentit, jotka orientoituvat ulkoisessa magneettikentässä, kun taas diamagneettisuus aiheutuu ulkoisen kentän indusoimista magneettisista dipolimomenteista.** Diamagneettisuutta esiintyy aina, myös para- ja **ferromagneettisissa** aineissa, mutta heikompana se peittyä pysyvien dipolimomenttien orientoitumisen aiheuttaman magnetismin alle.

Nämä magneettiset ilmiöt esiintyvät mm. NMR-spektroskopiassa havaittavana **kemiallisina siirtyminä** (ns. varjostusvaikeina) sekä välitysmekanismina ns. **epäsuorassa spin-spin-kytkennässä**.