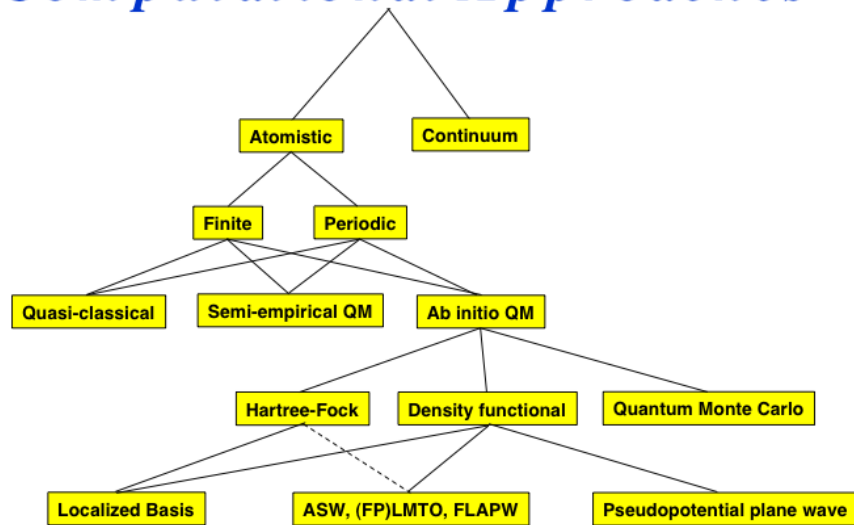


9. Elektronirakenteen laskeminen

Elektronirakenteen laskeminen tarkoittaa tavallisesti tarkasteltavan systeemin elektronien ajasta riippumattoman Schrödingerin yhtälön ratkaisemista eli stationäärisen tilan aaltofunktioiden ja (energian) ominaisarvojen määrittämisestä.

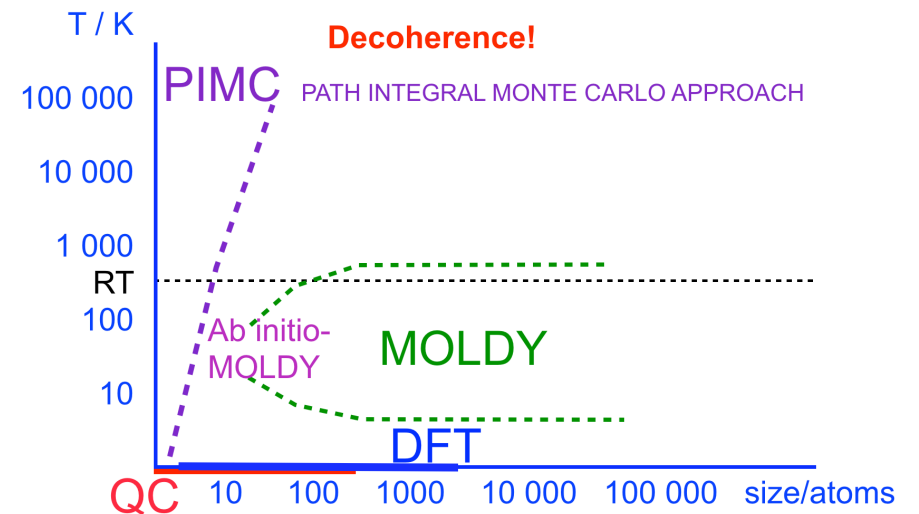
Computational Approaches



Cargese EW 2001

Tarkastellaan vielä eri menetelmiä seuraavan jaottelun mukaisesti.

time dependent	MOLECULAR	Wave packet approaches	RTPI	TDDFT	Car-Parrinello and
T > 0 equilibrium	DYNAMICS	Rovibrational approaches	PIMC		<i>ab initio</i> MOLLY
	Metropolis Monte Carlo				
T = 0	Molecular mechanics		RTPI, DMC, VMC	<i>ab initio</i> Quantum Chemistry / DFT / semiemp.	
electronic dyn.:			Q	Q	Q
nuclear dyn.:	Class	Q	Q		Class



Tarkastellaan epärelativistisen ajasta riippumattoman Schrödingerin yhtälön

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

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (9.2)$$

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.

Konformaatiosta 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 "yleensä riittävällä" tarkkuudella.

METHODS IN COMPUTATIONAL CHEMISTRY

• MOLECULAR MECHANICS, DYNAMICS (& MONTE CARLO)

give geometries
conformations
dynamics
but not electronic structure

Newtonian mechanics

$$M_\mu \frac{d^2 \mathbf{R}_\mu}{dt^2} = -\nabla_\mu E \quad \text{or} \\ \text{optimization} \\ \text{or Metropolis Monte Carlo}$$

• SEMI-EMPIRICAL METHODS

give electronic structure
(bonding, molec. orb.)
but not "independent" results

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

with empirical α and β

• AB INITIO METHODS

give "everything" static
independently
but not dynamics
large systems
inexpensive

Solving

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

numerically

• 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 Coulombinen elektroni–elektronirepulsio jätetään aluksi ottamatta huomioon, niin tietyllä ydinkonfiguraatiolla \mathbf{R} koko N elektronin aaltofunktio voidaan separoida yksi-elektroniaalto-funktioiksi ψ_u° ja

$$H^\circ \psi^\circ = E^\circ \psi^\circ, \quad (9.3a)$$

missä

$$H^\circ = \sum_i^N h_i \quad (9.3b)$$

ja

$$h_i \psi_u^\circ(\mathbf{r}_i) = E_u^\circ \psi_u^\circ(\mathbf{r}_i), \quad (9.4)$$

kun

$$\psi^\circ(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_a^\circ(\mathbf{r}_1) \psi_b^\circ(\mathbf{r}_2) \dots \psi_z^\circ(\mathbf{r}_N). \quad (9.5)$$

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 ψ° tehdään antisymmetriseksi, ks. kappale 7.15, saadaan

$$\begin{aligned} \psi^\circ(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{R}) &= (N!)^{-1/2} \det|\phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2) \dots \phi_z(\mathbf{x}_N)| \\ &= (N!)^{-1/2} \det|\phi_a(1) \phi_b(2) \dots \phi_z(N)|. \end{aligned} \quad (9.6)$$

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

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (6.43a)$$

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

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

jokaiselle spin-orbitaalille ϕ_u ; $u = a, b, \dots, z$. *Fock-operaattori* f_i voidaan kirjoittaa muotoon (ks. kappale 7.16 ja yht. 7.47–49)

$$f_i = h_i + \sum_u [d J_u(i) - K_u(i)], \quad (9.7b)$$

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

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_r(2) d2 \right\} \psi_s(1) \quad (9.7c)$$

ja

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_s(2) d2 \right\} \psi_r(1) \quad (9.7d)$$

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 7.16 esitettiin, ja siten, että perustilassa $\psi = \Phi_0$ on N alimman energian spin-orbitaalia miehitetty. Nämä antavat kontribuution Fock-operaattoriin. Fock-operaattorilla on ääretön määrä ominaisfunktioita ja -arvoja, joiden erilaisilla miehityksillä saadaan erilaisia viritettyjä tiloja. Hermiittisen Fock-operaattorin ominaisfunktioit muodostavat ortogonaalisen ja täydellisen funktiojoukon.

"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 α - ja β -elektronia. Hartree–Fock (HF) -kokonaisaaltofunktiio on tällöin

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

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.

9.3. Roothaanin yhtälöt

Pallosymmetriaa (atomit) alemmissa symmetrioissa (molekyylit) HF-aaltofunktio ratkaistaan yleensä sarjakehitelmänä kantafunktiojoukon $\{\theta_j\}$ avulla. Orbitaalin $\psi_u(\mathbf{r})$ HF-yhtälö (7.47a) on muotoa

$$f_k \psi_u(\mathbf{r}_k) = \varepsilon_u \psi_u(\mathbf{r}_k), \quad (9.9)$$

jonka ratkaisu voidaan esittää sarjakehitelmän

$$\psi_u(\mathbf{r}_k) = \sum_j^M c_{ju} \theta_j(\mathbf{r}) \quad (9.8)$$

avulla.

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

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(\mathbf{r}) \theta_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (9.11)$$

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

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(\mathbf{r}_k) f_k \theta_j(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k, \quad (9.12)$$

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

$$\mathcal{F} \mathbf{c}_u = \varepsilon_u \mathcal{S} \mathbf{c}_u, \quad (9.13a)$$

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

$$\mathcal{F} \mathbf{c} = \mathcal{S} \mathbf{c} \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (9.13b)$$

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

Ratkaisu, ominaisarvot ε_u ja niitä vastaavat ominaisvektorit \mathbf{c}_u , on määritettävä itsestyvästi (SCF), koska osa Fock-operaattorista, ks. yht. (7.47–49), riippuu ratkaisusta

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{\ell, m} P_{\ell m} \{ \langle i\ell | 1/r_{12} | jm \rangle - \langle i\ell | 1/r_{12} | mj \rangle \} \quad (9.18)$$

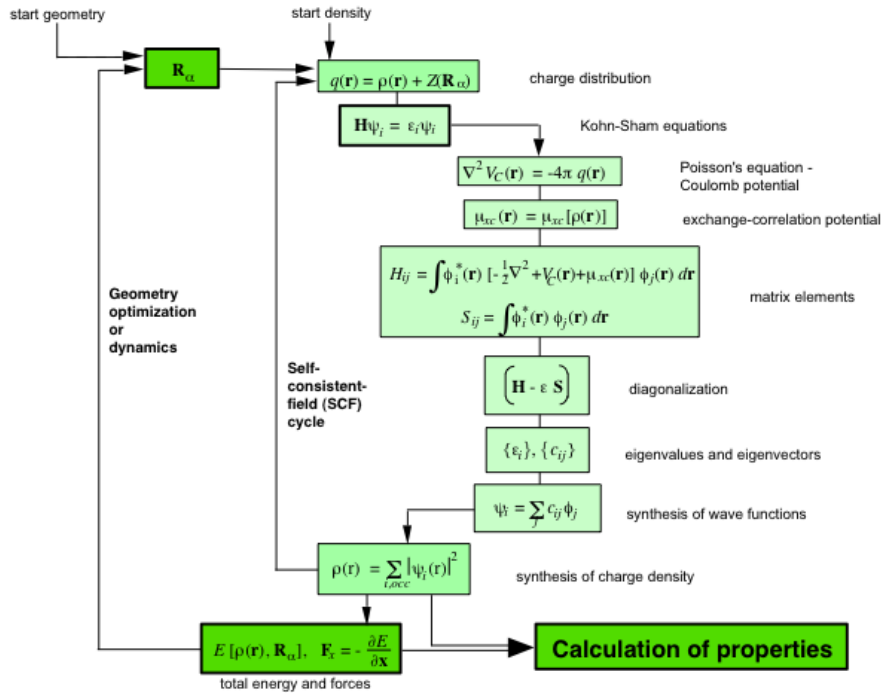
missä ns. *tiheysmatriisin* elementit ovat

$$P_{\ell m} = d \sum_u c_{\ell u}^* c_{m u}. \quad (9.19)$$

Tässä d on orbitaalien ψ_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.

Geometry and SCF Cycles



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

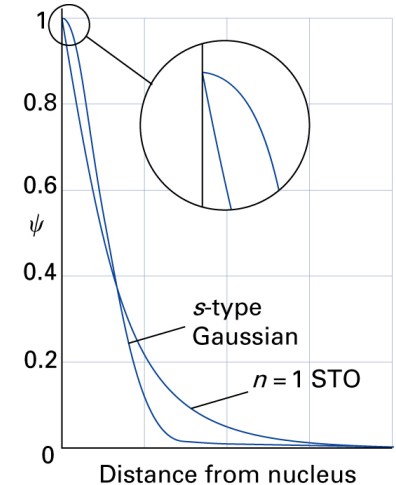
Gaussin tyypin kantajoukossa (engl. Gaussian type orbitals, GTO) on radiaaliosassa funktio $e^{-\alpha r^2}$. Ns. *kartesiset GTO-funktiot* ovat muotoa

$$g_{ijk}(\mathbf{r}) = x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (9.20)$$

missä $\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_c = \mathbf{r} = x \hat{\mathbf{i}} + y \hat{\mathbf{j}} + z \hat{\mathbf{k}}$, i, j, 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-tyyppin, $\ell = 1$ on p-tyyppin, $\ell = 2$ on d-tyyppin, 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. "kontraktiolilla". *"Contracted GTO"*



$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad (9.21)$$

on koottu useasta ns. *primitiivi-GTO-funktiosta* g_i sopivalla tavalla määrätyillä kertoimilla d_{ji} (esim. sovitettamalla χ_j atomaariisiin orbitaaleihin). Molekyyliorbitaalit muodostetaan sitten kehitelminä

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j.$$

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 – riippuvuus ja suppeneminen

Basis set	H ₂	N ₂	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
STO-3G	1.346	2.143	2.047	1.952	1.871
4-31G	1.380	2.050	2.043	1.873	1.797
6-31G*	1.380	2.039	2.048	1.897	1.791
6-31G**	1.385	2.039	2.048	1.897	1.782
Observed	1.401	2.074	2.050	1.912	1.809

Taulukko 9.3. HF-SCF-energioita (yksikkönä Hartree = 27.21165 eV = 4.35975 aJ)

Basis set	H ₂	N ₂	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
STO-3G	-1.117	-107.496	-39.727	-55.454	-74.963
4-31G	-1.127	-108.754	-40.140	-56.102	-75.907
6-31G*	-1.127	-108.942	-40.195	-56.184	-76.011
6-31G**	-1.131	-108.942	-40.202	-56.195	-76.023
HF limit	-1.134	-108.997	-40.225	-56.225	-76.065

Taulukko 9.4. HF-SCF-sidospituuksia (yksikkönä Bohr = 0.529177 Å)

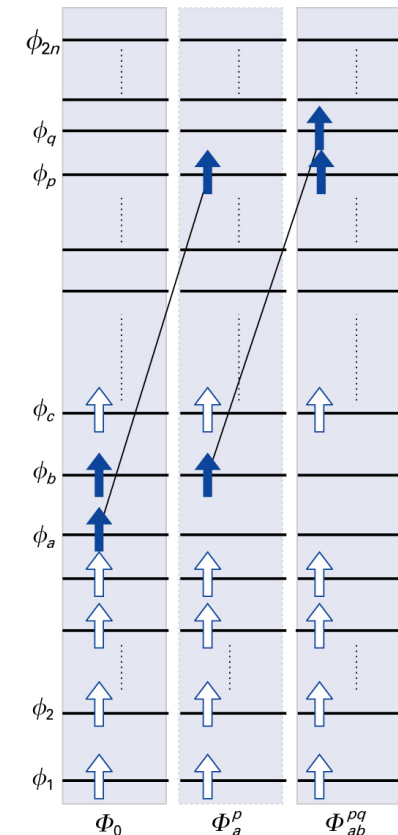
Elektroni – elektronikorrelaatio

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.

9.5. "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 Φ_0 ja yhdesti viritettyä Φ_{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 .



9.6. Konfiguraatiovuorovaikutus (CI)

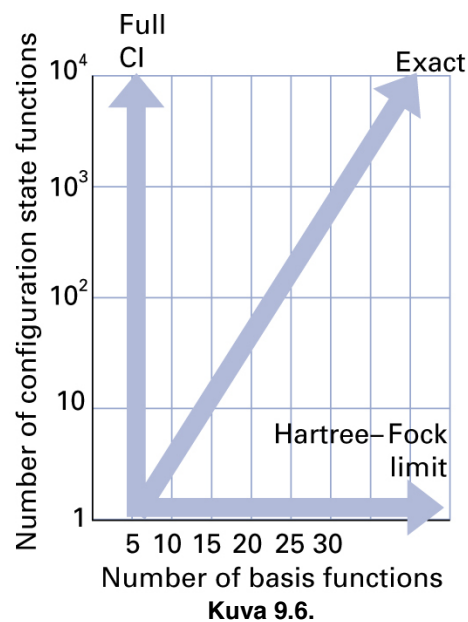
Tarkka n elektronin muodostaman systeemin aaltofunktio voidaan kirjoittaa muotoon

$$\Psi = C_0\Phi_0 + \sum_{a,p} C_a^p\Phi_a^p + \sum_{a<b,p<q} C_{ab}^{pq}\Phi_{ab}^{pq} + \sum_{a<b<c,p<q<r} C_{abc}^{pqr}\Phi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (9.23)$$

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 -elektroniaaltofunktiolle.

Tarkka aaltofunktio Ψ 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 9.6. Korrelaatioilmiöitä voidaan luonnehtia myös rakenteelliseksi tai dynaamiseksi tavallaan elektronien liiketilojen mukaan.



Kuva 9.6.

9.7. CI-kehityksen katkaiseminen

Kertoimet C tilan Ψ CSF-sarjakehitelmään (9.31) saadaan samoin kuin edellä kertoimet c spin-orbitaalien ψ_i sarjakehitelmään (9.14) diagonalisoimalla hamiltonin matriisi. Matriisielementeistä useat häviävät ja tärkeimmät CSF-kantafunktiot ovat Φ_0 ja kahdesti viritetyt Φ_{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*".

9.8. MCSCF ja MRCI

CI-menetelmässä kaikki CSF-funktiot on "rakennettu" samoilla Φ_0 -konfiguraatiolle HF-menetelmällä optimoiduilla spin-orbitaaleilla. Jos myös kertoimet c kehityksessä (9.14) $\psi = \sum_j^M c_j \theta_j$ optimoidaan samalla kun kertoimet C kehityksessä (9.31), on kyseessä "*multiconfiguration-SCF*" (MCSCF) -menetelmä. MCSCF-aaltofunktiossa ei välttämättä ole yhtä ainoaa peruskonfiguraatiota Φ_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 viritetyksiä 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.

9.9. Møller–Plesset-häiriöteoria

Monihiikkashäiriöteoria (engl. many-body perturbation theory, MBPT) on toinen vaihtoehto HF-teorian parantamiseksi syste-
maattisella tavalla. Häiriöteoria **ei nojaudu variaatioteoree-**
maan, mutta sen etuna on "size-consistency".

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

$$H^{(0)} = \sum_i f_i. \quad (9.27)$$

HF-aaltofunktio Φ_0 on myös tämän operaattorin ominaisfunk-
tio, ks. kirjan esim. 9.4. Valitaan 1. kertaluvun häiriöksi ope-
raattori

$$H^{(1)} = H - H^{(0)}, \quad (9.28)$$

joka "korjaa" vertailutilan $H^{(0)}$ energian Hartree–Fock-
energiaksi, kun H on molekyylin hamiltonin operaattori (9.1b).

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

$$E^{(0)} = \langle \Phi_0 | H^{(0)} | \Phi_0 \rangle$$

ja

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

Toisen kertaluvun korjaus on

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \psi_J | H^{(1)} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | H^{(1)} | \psi_J \rangle}{E^{(0)} - E_J}, \quad (9.29)$$

missä Φ_J ovat "viritettyjä" CSF-funktioita. Osoittajassa olevista
matriiselementeistä häviävät kaikki muut paitsi ne, joissa Φ_J
on kahdesti virittynyt CSF. Tätä toisen kertaluvun MP-teoriaa
merkitään MP2. Kolmannen ja neljännen kertaluvun MP-te-
orioita merkitään MP3 ja MP4.

9.10. Coupled-Cluster-menetelmä

Eräs tapa kirjoittaa korreloitunut N-elektroniaaltofunktio on

$$\Psi = e^C \Psi_0, \quad (9.30a)$$

missä Ψ_0 on Hartree-Fock-aaltofunktio

$$e^C = 1 + C + C^2/2! + C^3/3! + \dots, \quad (9.30b)$$

C on "klusterioperaattori"

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_N \quad (9.31a)$$

ja C_k tekee systeemiin k elektronista viritystä. Esimerkiksi

$$C_1 \Psi_0 = \sum_{a,p} t_{a,p} \Phi_{a,p} \quad \text{ja} \quad C_2 \Psi_0 = \sum_{a,b,p,q} t_{ab,pq} \Phi_{ab,pq}. \quad (9.31b)$$

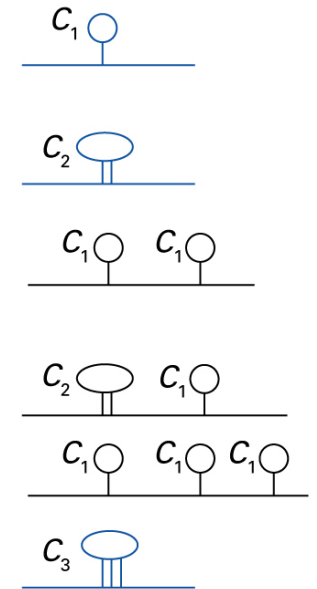
Voidaan osoittaa, että esim. 2-elektro-
nivirityksistä $C_1 C_1 \Psi_0$ ja $C_2 \Psi_0$ tulee
ottaa huomioon vain jälkimmäinen, ns.
"kytketty" (coupled), ks. diagrammit
kuvassa 9.8. Sama koskee myös
kaikkia muitakin viritäksiä, josta
menetelmän nimi seuraa.

Niinpä esim. "couple cluster doubles"
(CCD) approksimaatiossa $C = C_2$ ja
 $\Psi \approx e^{C_2} \Psi_0$ ja Schrödingerin yhtälö
kirjoitetaan

$$H e^C \Psi_0 = E e^C \Psi_0. \quad (9.32)$$

Tuosta tulee ortogonaalisuusehtojen
vuoksi energian lausekkeeksi

$$E = E_{\text{HF}} + \langle \Psi_0 | H C_2 | \Psi_0 \rangle. \quad (9.33)$$



Kuva 9.8.

Tiheysfunktionaaliteoria (DFT)

DFT on vaihtoehtoinen menetelmä ratkaistaessa elektronisysteemin Schrödingerin aaltoyhtälöä (9.1). **DFT on luonnollinen lähestymistapa suurille systeemeille** (kiinteä aine, klusterit, suuret molekyyli), kun taas Hartree–Fock- ja siihen nojautuvat aaltofunktiotheoriat ovat sitä pienille (atomit, pienet molekyyli).

9.11. Hohenberg–Kohn -olemassaloteoreema

Peruslähdekohtana tiheysfunktionaaliteoriassa on se, että elektronisysteemin perustilan energia ja **kaikki ominaisuudet tietyssä ulkoisessa** (esim. ytimien muodostamassa) **potentiaalisissa riippuvat** yksikäsitteisesti elektronisysteemin **elektronitiheydestä** $\rho(\mathbf{r})$. Tämä on 1. Hohenberg–Kohn -teoreema.

Osoitetaan, että elektronitiheys määrää yksikäsitteisesti myös ulkoisen potentiaalinsa eli koko Hamiltonin operaattorin, mistä väite sitten seuraakin suoraan. Tehdään vastaoletus, että on olemassa kaksi Hamiltonin operaattoria, jotka antavat saman perustilan elektronitiheyden:

9.12. Hohenberg–Kohn -variaatioteoreema

1. Hohenberg–Kohn -teoreema ilmaisee sen tosiasian, että varioimalla elektronitiheyttä energian suhteen voidaan saavuttaa perustilan kokonaisenergia, mutta ei sitä alemmaa energiaa. Perustilan energiefunktionaalin

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9.36)$$

ääriarvon (alarajan) antaa siis perustilan tiheys. Niinpä

$$\delta \{ E[\rho] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \} = 0$$

ja

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \delta E_{\text{HK}}[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}), \quad (9.37)$$

missä μ kutsutaan kemialliseksi potentiaaliksi.

9.13. Kohn–Sham -yhtälöt

Ottamalla käyttöön vuorovaikuttamattomien elektronien yksi-elektroniaaltofunktiot eli ns. **Kohn–Sham-orbitaalit** ψ_i (yksi-elektronikuva), voidaan **perustilan kokonaisenergia** kirjoittaa muotoon

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_I^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \frac{1}{2} \int \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{\text{xc}}[\rho],$$

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

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

Viimeinen termi "korjaa elektronitiheyden oikeaksi".

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

$$f \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (9.39)$$

missä

$$f = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V_{xc}[\rho] \quad (9.42)$$

ja

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (9.41)$$

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 aaltofunktio teoriassa. 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_α -menetelmä oli myös tavallaan seuraavaksi esiteltävän LDA:n kaltainen ja sen edeltäjä. Unkarilainen Gáspár oli esittänyt niinkään samanlaisia ajatuksia jo ennen Slateria.

9.14. "Local-density approximation" (LDA)

Jotta DFT:tä voitaisiin soveltaa käytäntöön, on vaihto- ja korrelaatioenergiafunktioaali $E_{xc}[\rho]$ approksimoitava tarkasteltavalle elektronitiheysfunktioille $\rho(\mathbf{r})$. Tämä funktioaali **tunnetaan tarkasti homogeeniselle elektronikaasulle**, jota voidaan kuvata yhdellä parametrilla ρ_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:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (9.43a)$$

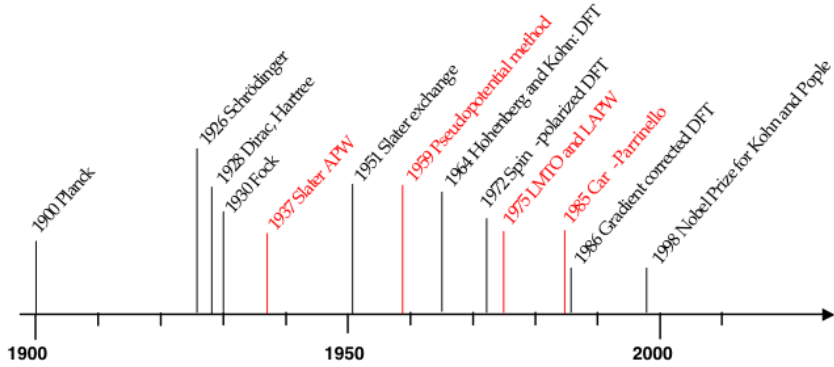
missä $\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_{xc}[\rho_0]$, kun $\rho_0 = \rho(\mathbf{r})$. Siis kussakin paikassa \mathbf{r} **approksimoidaan suuretta ε_{xc} homogeenisen elektronikaasun vastaavalla suurella**, kun $\rho_0 = \rho(\mathbf{r})$. Tämä on LDA.

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.**

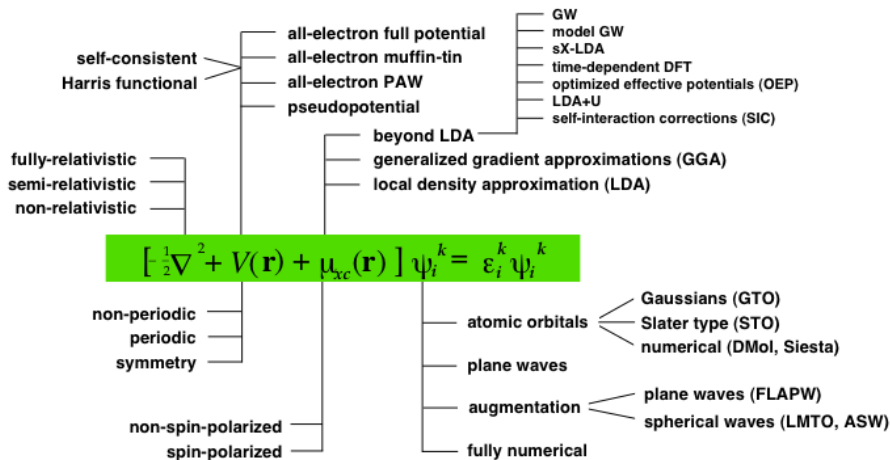
Kun HF-teorian avulla voidaan ratkaista tarkasti yhden elektronin systeemi, esim. vetyatomi, niin **LDA on tarkka taas äärettömän suurelle homogeeniselle elektronisysteemille**. Näiden ääripäiden välissä rakenteesta riippuvat korrelaatioilmiöt on otettava huomioon ja HF-teoriaan ne lisätään CI-muodossa.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

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

Evolution of Quantum Theory

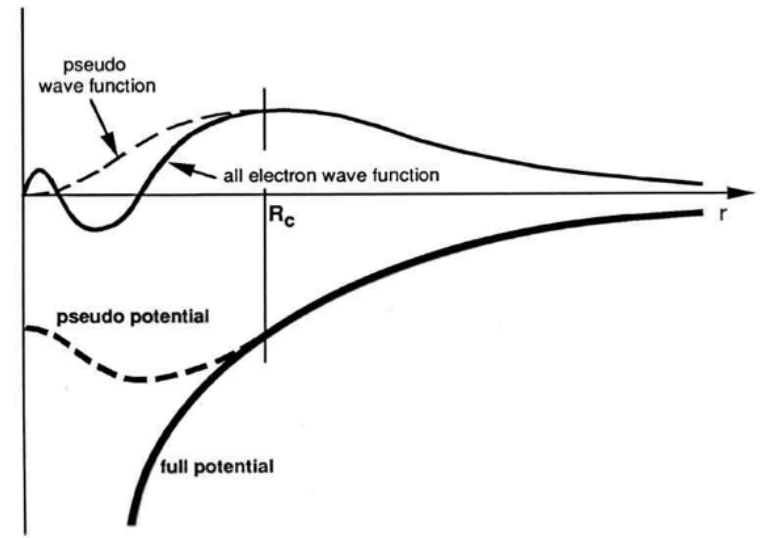


DFT Implementations



Kiinteiden aineiden elektronirakenne

Pseudopotentials



Challenge

Connection of atomistic and macroscopic scales

