

***Ab initio*- ja DFT-menetelmät laskennallisessa kemiassa sekä niiden soveltaminen NMR-parametrien laskemiseen**

Ella Haimakainen

Kemia
LuK-tutkielma
Laajuus: 6 op

20.5.2026

Turku

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

Pääaine: Kemia

Tekijä: Ella Haimakainen

Otsikko: *Ab initio*- ja DFT-menetelmät laskennallisessa kemiassa sekä niiden soveltaminen NMR-parametrien laskemiseen

Ohjaaja: Henri Kivelä

Sivumäärä: 36 sivua

Päivämäärä: 20.5.2026

Ab initio- ja DFT-menetelmät ovat laskennallisen kemian menetelmiä, joilla voidaan laskea atomi- tai molekyyllisysteemin elektroninen energia. Menetelmiä käytetään, koska systeemin elektronisen energian avulla voidaan arvioida sen fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Schrödingerin yhtälöä ei kuitenkaan voida ratkaista eksaktisti monielektronisysteemeille. *Ab initio* -menetelmät hyödyntävät energian määrittämisessä aaltofunktiota ja DFT-menetelmät käsittelevät elektronista energiaa aaltofunktion sijaan elektronitiheyden avulla.

Ab initio -menetelmiin kuuluva Hartree–Fock-menetelmä käsittelee elektronien eksaktin hyljinnän sijaan keskimääräistä hyljintää. Sen takia menetelmässä pitää hyödyntää iteratiivista ratkaisutapaa, itseytyvän kentän menetelmää. Eksaktin hyljinnän approksoimisen takia Hartree–Fock-menetelmän elektronisesta energiasta puuttuu elektronien korrelaatioenergia. Elektronikorrelaatiomenetelmät lisäävät Hartree–Fock-menetelmän tulokseen korrelaatioenergian tarkastelemalla systeemin viritettyjä tiloja.

DFT-menetelmissä tarkastellaan elektronitiheyttä, joka on hyödyllistä, koska ideaalisesti systeemin elektronimäärän lisääntyessä elektronitiheyden funktion muuttujien määrä ei kasva, toisin kuin aaltofunktion muuttujien määrä kasvaisi. Moderneissa menetelmissä mukaan otetaan kuitenkin orbitaalit, jotta kemiallinen sitoutuminen kuvautuu tarkemmin. DFT-laskenta pystyy silti ottamaan elektronikorrelaation huomioon elektronikorrelaatiomenetelmiä pienemmällä laskennallisella vaivalla.

Laskennallisen kemian yksi sovellus on NMR-parametrien laskeminen, joka suoritetaan geometriaoptimoinnin jälkeen energian derivaattojen avulla. Tuloksiin vaikuttaa laskuissa käytetty kantajoukko, koska aaltofunktiota approksimoidaan kantajoukon funktioiden avulla. Mitä suurempi kantajoukko, sitä paremmat tulokset saadaan, mutta kantajoukon koko myös lisää laskenta-aikaa.

Avainsanat: *ab initio*, DFT, elektronikorrelaatio, Hartree–Fock, NMR

Sisällysluettelo

Lyhenneluettelo	4
1 Johdanto	5
1.1 Hiukkasen tila ja aaltofunktio	5
1.2 Operaattorit ja ominaisfunktiot	6
1.3 Schrödingerin yhtälö vedynkaltaisille atomeille	7
1.4 Born–Oppenheimer-approksimaatio	9
1.5 Spin ja spinorbitaalit	10
2 <i>Ab initio</i> -menetelmät	11
2.1 Hartree–Fock-menetelmä ja itseytyvän kentän menetelmä	12
2.2 Molekyylorbitaalit atomiorbitaalien lineaarikombinaatioina	16
2.3 Elektronikorrelaatiomenetelmät	18
3 DFT-menetelmät	22
3.1 Thomas–Fermi–Dirac-menetelmä	23
3.2 Kohn–Sham-teoria	24
4 Kantajoukot	28
5 Sovellukset NMR-spektroskopiassa	30
6 Johtopäätökset ja yhteenvedo	33
Viiteluettelo	35

Lyhenneluettelo

CC	Kytkeytetyt klusterit, coupled clusters
CI	Konfiguraatiovuorovaikutus, configuration interaction
DFT	Tiheysfunktionaaliteoria, density functional theory
GGA	Yleistetyn gradientin approksimaatio, generalized gradient approximation
GIAO	Mittapisteen sisältävä atomiorbitaali, gauge-including atomic orbital
GTO	Gaussiaaninen orbitaali, Gaussian type orbital
HF	Hartree–Fock
LCAO	Atomiorbitaalien lineaarikombinaatio, linear combination of atomic orbitals
LSDA	Paikallisspintiheysapproksimaatio, local spin density approximation
LYP	Lee–Yang–Parr
MAD	Absoluuttinen keskihajonta, mean absolute deviation
MO	Molekyyliorbitaali
MPPT	Møller–Plesset-häiriöteoria, MP perturbation theory
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi, nuclear magnetic resonance
PCM	Polarisoituva jatkumomalli, polarizable continuum model
PGTO	Primitiivinen GTO
RHF	Rajoitettu HF, restricted HF
ROHF	Rajoitettu avoimen kuoren HF, restricted open-shell HF
SCF	Itseytyvä kenttä, self-consistent field
TFD	Thomas–Fermi–Dirac
TMS	Tetrametyylisilaani
UHF	Rajoittamaton HF, Unrestricted HF

1 Johdanto

Ab initio- ja DFT-menetelmät ovat laskennallisen kemian menetelmiä, jotka kuuluvat elektronisten rakennemenetelmien joukkoon. Ne tutkivat atomien ja molekyylien ominaisuuksia tarkastelemalla elektroneja ja niiden tarkoituksena on ratkaista monielektronisysteemin kokonaisenergia ja aaltofunktio [1]. Elektronisten rakennemenetelmien joukkoon kuuluu myös semiempiiriset menetelmät, joissa laskuissa käytetään apuna kokeellisesti mitattuja arvoja [2]. Semiempiirisiä menetelmiä ei kuitenkaan käsitellä tässä tutkielmassa.

Ab initio -menetelmät lähtevät liikkeelle elektronisesta Schrödingerin yhtälöstä ja pyrkivät ratkaisemaan sen erilaisten approksimaatioiden avulla [2]. Malli atomien ja molekyylien käyttäytymisestä siis rakennetaan kvanttimekaniikkaan perustuen. Jotta *ab initio* -laskennan käsitteleminen on mahdollista tutkielman toisessa luvussa, kerrataan ensiksi muutamia kvanttimekaniikan periaatteita ja tuloksia tässä luvussa.

Tiheysfunktionaaliteoria eli DFT (engl. density functional theory) pyrkii ratkaisemaan systeemin kokonaisenergian elektronitiheyden avulla [2]. Se kehitettiin riippumattomana *ab initio* -menetelmistä [3], mutta sen nykymuodossa sillä on paljon yhteistä niiden kanssa [4]. Tiheysfunktionaaliteoriaa käsitellään tutkielman kolmannessa luvussa.

Systeemin kokonaisenergian ja aaltofunktion avulla saadaan tietoa systeemistä ja sen käytöksestä. Niinpä *ab initio*- ja DFT-menetelmillä on lukuisia sovelluksia, joista NMR-sovelluksia käsitellään tutkielman viidennessä luvussa. Luvussa on myös esitetty yhden tutkimuksen tuloksia siitä, mitkä DFT-funktionaalit soveltuvat parhaiten NMR-laskuihin, ja mitä kantajoukkoja niiden kanssa kannattaa käyttää. Kantajoukkoja käsitellään tutkielman neljännessä luvussa.

1.1 Hiukkasen tila ja aaltofunktio

Kvanttimekaniisen hiukkasen aaltoluonne on suuri, joten hiukkasta voidaan tarkastella aaltofunktion avulla [5]. Se sisältää tietoa hiukkasen tilasta, eli sen mitattavista fysikaalisista ominaisuuksista [5]. Tavallisesti aaltofunktio annetaan paikan tai liikemäärän funktiona ja se voi olla kompleksinen, eli sisältää imaginääriluvun i [5]. Aaltofunktion tulee olla jatkuva ja rajoitettu funktio, jonka derivaatta on myös jatkuva lukuunottamatta yksittäisiä epäjatkuvuuspisteitä [5]. Tässä tutkielmassa yhden hiukkasen aaltofunktiosta käytetään merkintää ψ , ja monen hiukkasen aaltofunktiosta Ψ .

Molekyylin stationääristen tilojen eli energian ominaistilojen aaltofunktiot Ψ ja niihin liittyvät energiat E voidaan ratkaista ajasta riippumattomasta Schrödingerin yhtälöstä [5]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1.1)$$

Siinä \hat{H} on Hamiltonin operaattori, jota käsitellään seuraavassa alaluvussa. Stationääristen tilojen aaltofunktiot eivät ole ainoita mahdollisia aaltofunktioita, mutta ne ovat laskennallisen kemian keskiössä, koska systeemin elektroninen perustila on stationäärinen tila.

Vaikka aaltofunktio sisältää tietoa hiukkasen tilasta, se ei suoraan edusta mitään hiukkasen ominaisuutta. Kuitenkin Bornin todennäköisyystulkinnan mukaan hiukkasen todennäköisyystiheys $|\psi|^2$ on funktio, jonka arvot kertovat hiukkasen paikan todennäköisyydestä [5]. Todennäköisyystiheys muodostetaan kertomalla aaltofunktio itsellään reaalfunktion tapauksessa tai kompleksifunktion tapauksessa kertomalla se kompleksikonjugaatillaan ψ^* [5].

Jotta paikan todennäköisyyksien arvoja voidaan helposti vertailla keskenään eri aaltofunktioiden kesken, aaltofunktio normalisoidaan. Normalisaatio tarkoittaa sitä, että sen todennäköisyystiheys koko avaruudessa on yhteensä yksi [5]. Todennäköisyyslaskennan kannalta tämä tarkoittaa sitä, että hiukkanen on aina jossain. Tämä saavutetaan lisäämällä aaltofunktioon normalisaatiotekijä N , joka skaalaa funktion oikean kokoiseksi, integroimalla todennäköisyystiheys koko konfiguraatioavaruuden yli ja merkkäämällä se yhden arvoiseksi:

$$N^2 \int \psi^* \psi \, d\tau = 1 \quad (1.1.2)$$

τ integraalimerkinnässä tarkoittaa sitä, että määrätty integraali integroidaan koko konfiguraatioavaruuden ylitse. Konfiguraatioavaruudessa on kolminkertainen määrä ulottuvuuksia hiukkasten määrään verrattuna; yksi ulottuvuus kunkin hiukkasen kullekin koordinaatille, jolloin $d\tau = dx dy dz$. Nyt yhtälöstä 1.1.2 voidaan ratkaista normalisaatiotekijä. Tutkielmassa oletetaan jatkossa kaikkien aaltofunktioiden olevan normalisoituja, eikä normalisaatiotekijää välttämättä merkata näkyviin.

1.2 Operaattorit ja ominaisfunktiot

Kvanttimekaniikassa operaattoreja käytetään hiukkasten fysikaalisten ominaisuuksien selvittämiseen aaltofunktiosta [5]. Operaattorin operaatiot voivat olla esimerkiksi yhteen- tai kertolasku tai osittaisderivointi jonkin muuttujan suhteen. Operaattori kuvaa jotain suuretta ja määrittää ne arvot, mitä systeemistä voidaan mitata. Aaltofunktio puolestaan antaa ne todennäköisyydet, joilla arvot saadaan. Jos operaattori operoi ominaisfunktioita, operaatiosta saadaan aaltofunktio kerrottuna vakiolla. Saatu vakio on operaattorin ominaisarvo. Se on operaattorin kuvaaman suureen arvo ominaisfunktion kuvaamassa tilassa. Sen sijaan jos operoitava funktio ei ole operaattorin

ominaisfunktio, operaattorin kuvaamalla suureella ei ole tarkkaa arvoa aaltofunktion kuvaamassa tilassa [5].

Elektronisten laskennallisten menetelmien kannalta olennaisin operaattori on Hamiltonin operaattori \hat{H} , joka esiintyy Schrödingerin yhtälössä (yhtälö 1.1.1). Kuten Schrödingerin yhtälöstä nähdään, on Hamiltonin operaattoria vastaava ominaisarvo systeemin kokonaisenergian arvo. Hamiltonin operaattori elektronille sähkökentässä voidaan esittää seuraavasti [6]:

$$\hat{H} = T_e + V_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (1.2.1)$$

Siinä T_e on elektronin liike-energia ja V_e potentiaalienergia. \hbar on redusoitu plankin vakio, m massa ja $V(\vec{r})$ potentiaalienergia, joka on esitetty hiukkasen paikan \vec{r} funktiona. Hiukkasen paikka on vektorisuure, sillä se sisältää kaikki kolme paikkakoordinaattia.

∇^2 on Laplacen operaattori, joka voidaan esittää eri tavoilla riippuen siitä, mitä koordinaatistoja käytetään [5]:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad (1.2.2)$$

Siinä Λ^2 on Legendren operaattori [5]:

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (1.2.3)$$

Ensimmäisessä Laplacen operaattorin esitystavassa käytetään perinteisiä xyz-koordinaatteja. Usein on kuitenkin helpompaa käyttää pallokoordinaatteja, jolloin käytetään toista esitystapaa, jossa on Legendren operaattori.

Operaattorille voidaan laskea odotusarvo kertomalla se vasemmalta aaltofunktion kompleksikonjugaatilla ja oikealta itse aaltofunktiolla sekä integroimalla tulo koko avaruuden ylitse (esimerkkioperaattorina Hamiltonin operaattori) [5]:

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau \quad (1.2.4)$$

Operaattorin odotusarvo antaa operaattorin ominaisarvon, jos aaltofunktio on operaattorin ominaisfunktio. Jos aaltofunktio ei ole operaattorin ominaisfunktio, vaan niiden superpositio, odotusarvo on eri ominaisarvojen todennäköisyyksillä painotettu keskiarvo [5].

1.3 Schrödingerin yhtälö vedynkaltaisille atomeille

Vetyatomin yleisin isotooppi on yksinkertaisin mahdollinen atomi; sillä on vain yksi protoni ytimessä ja yksi elektroni ympärillään. Vedynkaltaiseksi atomiksi ajatellaan kaikki atomit, joita kiertää yksi

elektroni ydinvarauksen suuruudesta riippumatta [7]. Laskuissa ydin approksimoidaan atomin järjestysluvun Z suuruiseksi pistevaraukseksi, jolla on massa m_N . Atomilla on tyypillisesti ydinvarauksen verran elektroneja ympärillään, mutta vedynkaltaisella atomilla niitä on yksi. Vedynkaltaisten atomien Schrödingerin yhtälö on ainoa atomien Schrödingerin yhtälö, joka voidaan ratkaista eksaktisti.

Hamiltonin operaattori vedynkaltaisille atomeille on samanlainen kuin yhtälö 1.2.1, mutta yhtälössä tulee huomioida niin ytimen, kuin myös elektronin liike-energiat T_N ja T_e erikseen [7]. Yhtälö voidaan kuitenkin separoida kahdeksi yhtälöksi, jossa toisessa on koko systeemin massakeskipisteen liike-energia (lähes sama kuin ytimen liike-energia) ja toisessa käsitellään elektronin liike-energiaa massakeskipisteen suhteen sekä elektronin ja ytimen välistä potentiaalia [7]. Jälkimmäistä kutsutaan elektroniseksi Schrödingerin yhtälöksi, jonka avulla tarkastellaan vedynkaltaisten atomien ominaisuuksia. Elektronisen Schrödingerin yhtälön Hamiltonin operaattori vedynkaltaisille atomeille on [7]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Zj_0}{r} \quad (1.3.1)$$

Siinä r on ytimen ja elektronin etäisyys sekä μ on redusoitu massa:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \approx \frac{1}{m_e} \quad (1.3.2)$$

Kun redusoidun massan oletetaan olevat elektronin massan suuruinen, ydin on äärettömän painava. Approksimaatio kuitenkin toimii usein hyvin, ja paranee sen mukaan, mitä painavampaa ydintä käsitellään. Lisäksi j_0 on esitetty kaavassa 1.3.3, mutta sen arvo on laskennallisessa kemiassa käytetyissä atomiyksiköissä yksi [2], joten tästä eteenpäin sitä ei välttämättä merkitä näkyviin.

$$j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (1.3.3)$$

Koska potentiaalienergian suuruus on vain ytimen ja elektronin etäisyyden funktio, Schrödingerin yhtälö on helpointa ratkaista polaarikoordinaatistossa niin, että aaltofunktio jaetaan radiaali- ja kulmakomponentteihin [7]:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (1.3.4)$$

Yhtälöä ei kuitenkaan ratkaista tässä tutkielmassa, koska ratkaisutapa ei ole olennainen, vaan itse ratkaisut. Yhtälön ratkaisut on esitetty erikseen kulma- ja radiaaliosille taulukossa 1. Siinä ρ on seuraavanlainen:

$$\rho = \frac{2Z}{na}r \quad (1.3.5)$$

Ja a on skaalattu Bohrin säde (esitetty ensin SI-yksiköissä ja sitten atomiyksiköissä):

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu j_0} = \frac{1}{\mu} \quad (1.3.6)$$

Taulukossa 1 esiintyvät n , l ja m_l ovat kvanttilukuja. Kvanttiluvut ilmestyvät ratkaisuun seurauksena aaltofunktion jatkuvuusvaatimuksesta. Pääkvanttiluku n saa positiivisia kokonaislukuarvoja. Sivukvanttiluku l saa ei-negatiivisia arvoja, jotka ovat suurimmillaan yhden luvun pienempiä kuin n . Magneettinen kvanttiluku m_l voi saada samoja arvoja kuin l , mutta myös negatiivisena.

Taulukko 1. Aaltofunktiot vedynkaltaiselle atomille [6, 7].

n	l	$R(r)$	l	m_l	$Y(\theta, \phi)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{8^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	1	$\frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$		± 1	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	0	$\frac{1}{243^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2)e^{-\rho/2}$	2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	1	$\frac{1}{486^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4 - \rho)\rho e^{-\rho/2}$		± 1	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	2	$\frac{1}{2430^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$		± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

Schrödingerin yhtälön ratkaisut vetyatomille muodostavat vetyatomin atomiorbitaalit [7]. Kutakin atomiorbitaalia kuvaa yksi aaltofunktio, ja näin ollen atomiorbitaalien koko, muoto ja suunta määräytyvät kolmen kvanttiluvun perusteella. Yhtälön ratkaisuksi saadaan myös systeemin energia, jonka arvo riippuu kvanttiluvusta n [7]:

$$E_n = -\frac{\mu j_0^2 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \quad (1.3.7)$$

Niinpä systeemillä on monta sallittua energiaa, ja perustilan energia saadaan, kun n saa arvon yksi.

1.4 Born–Oppenheimer-approksimaatio

Kemistit tutkivat atomien lisäksi molekyyliä, joten laskennallinen kemia ei voi rajoittua pelkästään atomeihin. Kuitenkin yksinkertaisimmassa mahdollisessa molekyyllissä, vetymolekyyli-ionissa on kolme hiukkasta; kaksi protonia ja yksi elektroni. Jotta yhtälö voidaan ratkaista, pitää muuttajat

separoida omiin yhtälöihinsä. Siksi yhtälön ratkaisemiseksi käytetään Born–Oppenheimer-approksimaatiota [8]. Siinä oletetaan, että ytimet pysyvät paikoillaan, ja vain elektroni liikkuu niiden ympärillä [8]. Approksimaatio oikeutetaan sillä, että ytimet ovat huomattavasti elektronia painavampia, jolloin voidaan ajatella, että elektroni mukautuu ydinten liikkeeseen välittömästi [8].

Elektroninen Hamiltonin operaattori voidaan kirjoittaa seuraavasti vetymolekyyli-ionille [8]:

$$\hat{H} = T_e + V_{ne} + V_{nn} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{1}{|\bar{R}_A - \bar{r}|} - \frac{1}{|\bar{R}_B - \bar{r}|} + \frac{1}{|\bar{R}_A - \bar{R}_B|} \quad (1.4.1)$$

V_{ne} on elektronin potentiaali kummankin ytimen kanssa ja V_{nn} ydinten välinen hyljintä. \bar{r} on elektronin paikka, \bar{R}_A ytimen A paikka ja \bar{R}_B ytimen B paikka. Born–Oppenheimer-approksimaation seurauksena ydinten etäisyys on vakio ja ainoa muuttuja on elektronin paikka.

Schrödingerin yhtälö vetymolekyyli-ionille voidaan ratkaista samalla tavalla kuin vetyatomien kaltaisten atomien yhtälö ratkaistaan, mutta polaarikoordinaattien sijaan käytetään ellipsoidikoordinaatteja [8]. Kuten ratkaisuja vedynkaltaisten atomien Schrödingerin yhtälöön kutsutaan atomiorbitaaleiksi, ratkaisuja vetymolekyyli-ionille kutsutaan molekyyliorbitaaleiksi, eli MO:iksi [8]. Nimensä mukaisesti ne muistuttavat atomiorbitaaleja, mutta levittyvät molempien ytimien alueelle [8]. Ne ovat huomattavasti atomiorbitaaleja monimutkaisempia, joten niiden yhtälöitä ei esitetä tässä tutkielmassa.

MO:t eroavat atomiorbitaaleista ominaisarvojen suhteen, sillä atomiorbitaalien ominaisarvo on orbitaalien energia. Sen sijaan MO saa ominaisarvokseen potentiaalienergiankäyrän, joka on ydinten etäisyyden funktio [8]. Systemin elektroniseksi energiaksi voidaan katsoa pienin energian arvo ja siinä kohdassa on myös ydinten optimaalisin etäisyys.

Born–Oppenheimer-approksimaatio voidaan tehdä myös useammallekin ytimelle kuin kahdelle. Silloin tulokseksi tulee potentiaalienergiapinta, joka on ydinkoordinaattien, eli monen muuttujan funktio [9]. Born–Oppenheimer-approksimaatio toimii useissa tapauksissa, mutta ei silloin, kun kaksi elektronisen Schrödingerin yhtälön ratkaisua on energieettisesti lähellä toisiaan [9]. Ne tapaukset kuitenkin jätetään tämän tutkielman ulkopuolelle.

1.5 Spin ja spinorbitaalit

Spin on alkeishiukkasen sisäinen pyörimismäärä, jolla ei ole klassista vastinetta [7]. Voidaan ajatella, että samalla tavalla kuin elektronin liike atomiytimen ympärillä johtaa kvanttilukujen l ja m_l käyttöön, elektronin spinin kvantittuminen johtaa kvanttilukuihin s ja m_s . Elektronille spinkvanttiluku s on aina $\frac{1}{2}$, ja spinin magneettinen kvanttiluku m_s on $\pm\frac{1}{2}$ [7].

Paulin kieltosääntö sanoo, että kaksi elektronia ei voi olla samassa tilassa samaan aikaan [7]. Kun tarkastellaan atomia, Paulin kieltosääntö tarkoittaa sitä, että kahdella elektronilla ei voi olla samoja kvanttilukuja [3], eli taulukon 1 mukaisella orbitaalilla on aina yksi elektroni. Perinteisesti kuitenkin ajatellaan, että atomiorbitaalille mahtuu kaksi elektronia. Niinpä siis samalla orbitaalilla olevilla elektroneilla tulee olla erisuuret spinkvanttiluvut, jotta Paulin kieltosääntö toteutuu.

Paulin kieltosääntö voidaan johtaa yleisemmästä Paulin periaatteesta [3]. Sitä ei tarkastella tässä tutkielmassa syvällisemmin, mutta se johtaa siihen, että monielektronisysteemin aaltofunktiota ei voida suoraan ilmoittaa orbitaalien tulona [3]. Monen elektronin aaltofunktio esitetään Slaterin determinantin avulla, koska se johtaa siihen, että systeemi noudattaa Paulin periaatetta ja esitystapa on kompakti [3]. Yleisesti Slaterin determinantti esitetään N_e elektronille seuraavasti [3]:

$$\Psi(1,2, \dots, N_e) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_b(1) & \dots & \varphi_z(1) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_a(N_e) & \varphi_b(N_e) & \dots & \varphi_z(N_e) \end{vmatrix} \quad (1.5.1)$$

Siinä N_e on elektronien lukumäärä ja $\varphi_a, \varphi_b, \dots, \varphi_z$ ovat spinorbitaaleja. Spinorbitaaleja voidaan pitää ortonormaaleina [9]. Silloin ne on normalisoitu ja ne ovat ortogonaalisia toisiinsa nähden, jolloin minkä tahansa spinorbitaalin kompleksikonjugaatin ja toisen spinorbitaalin tulon integraali koko avaruuden ylitse on nolla [5].

Spinorbitaali koostuu yhden elektronin aaltofunktiosta, joka on kerrottu spinfunktiolla [3]:

$$\varphi_i(1) = \psi_i(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) \text{ tai } \varphi_i(1) = \psi_i(\vec{r}_1)\beta(\omega_1) \quad (1.5.2)$$

Siinä ω :llä on kaksi mahdollista arvoa, jotka kuvaavat spinin kahta arvoa. Voidaan esimerkiksi valita, että arvo $+\frac{1}{2}$ kuvaa spin ylös -tilaa. Silloin kun se syötetään spinfunktioon α , funktio saa arvokseen 1 ja funktioon β syötettäessä funktio saa arvon 0. Samalla tavalla toiseksi ω :n arvoksi voidaan valita $-\frac{1}{2}$, joka kuvaa spin alas -tilaa ja antaa vastakkaiset arvot spinfunktioihin syötettäessä. Koska spinorbitaaleissa on kolmen paikkakoordinaatin lisäksi mukana spinmuuttuja, spinorbitaaleja integroitaessa konfiguraatioavaruudesta tulee neliulotteinen ja silloin $d\tau = dx dy dz d\omega$ [3].

2 *Ab initio* -menetelmät

Schrödingerin yhtälöä ei voida ratkaista monielektronisysteemeille, koska elektronien välisen hyljinnän takia elektronien paikat riippuvat toisistaan. Tämän takia Schrödingerin yhtälöä ei voida separoida erikseen jokaiselle elektronille samaan tapaan, kuin ydinten liikkeen Schrödingerin yhtälö voidaan erottaa elektronisesta. Hartree–Fock-menetelmä tarjoaa ongelmaan ratkaisuksi keskimääräisten vuorovaikutuksien tarkastelun elektronien keskinäisten etäisyyksien sijaan sekä iteratiivisen ratkaisutavan, itseytyvän kentän menetelmän [9]. Elektronikorrelaatiomenetelmät lähtevät liikkeelle Hartree–Fock-menetelmän tuloksesta ja pyrkivät vielä parantamaan laskutuloksia

ottamalla huomioon elektronikorrelaation, jonka kontribuutio elektroniseen energiaan häviää, kun tarkastellaan vain keskimääräisiä vuorovaikutuksia [10].

2.1 Hartree–Fock-menetelmä ja itseytyvän kentän menetelmä

Hartree–Fock-menetelmässä, eli HF-menetelmässä tarkastellaan yhtä elektronia kerrallaan ja määritetään sen energia Hamiltonin operaattorin avulla [3]. Menetelmässä tarkastellaan eksaktien vuorovaikutusten sijaan elektronien keskimääräisiä vuorovaikutuksia, jotka määritetään systeemin aaltofunktion avulla. Koska aaltofunktion määrittäminen on yksi menetelmän tavoitteista, sitä ei tiedetä etukäteen. Niinpä aaltofunktio pitää arvata menetelmän alussa [3]. Menetelmän aluksi luodaan Slaterin determinantilla ilmaistu aaltofunktio, joka koostuu spinorbitaaleista (yhtälö 1.5.1) [9]. Spinorbitaalien aaltofunktiot voidaan arvata esimerkiksi käyttämällä vedynkaltaisen atomin orbitaaleja ja lisäämällä niihin spinikomponentti [3].

HF-menetelmän teoreettinen tarkkailu aloitetaan muodostamalla elektroninen Hamiltonin operaattori molekyylille [9]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_A}{|\bar{R}_A - \bar{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} + \sum_{A=1}^{N_n-1} \sum_{B>A}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\bar{R}_A - \bar{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

Siinä V_{ee} on elektronien välisestä repulsiosta aiheutunut potentiaalienergia, jota ei ole aiemmin tarkkailtu, koska systeemeissä on ollut vain yksi elektroni. N_n on ydinten lukumäärä. Indeksit i ja j käyvät läpi kaikki elektronit sekä A ja B ytimet. Operaattori voidaan muotoilla lyhyemmin [9]:

$$\hat{H} = \sum_i^{N_e} \hat{h}(i) + \sum_i^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \hat{g}(i, j) + V_{nn} \quad (2.1.2)$$

kun asetetaan $\hat{h}(i)$ ja $\hat{g}(i, j)$ seuraavasti:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{N_n} \frac{Z_A}{|\bar{R}_A - \bar{r}_i|} \quad (2.1.3)$$

$$\hat{g}(i, j) = \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \quad (2.1.4)$$

$\hat{h}(i)$ on yhden elektronin Hamiltonin operaattori, jossa ei huomioida muiden elektronien vaikutusta ollenkaan, vaan pelkästään ydinvaraukset ja elektronin liike-energia [9]. Operaattori $\hat{g}(i, j)$ kuvaa elektronien Coulombista repulsiota [9].

Nyt kokonaisenergian odotusarvo voidaan laskea Hamiltonin operaattorin avulla (kuten kaavassa 1.2.4) [9]:

$$E = \int \Psi^* \left(\sum_i^{N_e} \hat{h}(i) + \sum_i^{N_e-1} \sum_{j>i}^{N_e} \hat{g}(i,j) + V_{nn} \right) \Psi \, d\tau \quad (2.1.5)$$

Yhtälön ratkaisuksi saadaan:

$$E = \sum_{i=1}^{N_e} h_i + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.1.6)$$

Koska V_{nn} on vakio Born–Oppenheimer-approksimaation takia, sitä ei enää jatkossa merkitä näkyviin elektronisten energioiden lausekkeille. h_i :tä sanotaan yhden elektronin integraaliksi, koska se käsittelee vuorovaikutuksia, joissa on mukana vain yksi elektroni:

$$h_i = \int \varphi_i^*(1) \hat{h}(1) \varphi_i(1) \, d\tau \quad (2.1.7)$$

J_{ij} :n ja K_{ij} ovat integraaleja, jotka käsittelevät elektronien välisiä vuorovaikutuksia. Niiden erotuksen summatermin edessä on puolikas, jotta vuorovaikutuksia ei lasketa kahdesti. Niitä kutsutaan kahden elektronin integraaleiksi, ja ne ovat seuraavanlaiset [9]:

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \hat{g}(1,2) \varphi_i(1) \varphi_j(2) \, d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.1.8)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \hat{g}(1,2) \varphi_j(1) \varphi_i(2) \, d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.1.9)$$

J_{ij} on Coulombin integraali, eikä sen arvo ole koskaan nolla millekään elektroniparille [9]. Se kuvaa nimensä mukaisesti Coulombista vuorovaikutusta eli elektronien hyljintää. Sen sijaan K_{ij} on vaihtointegraali, joka kuvaa elektronien vaihtovuorovaikutusta. Se saa nolasta poikkeavia arvoja vain silloin, kun orbitaaleilla φ_i ja φ_j on sama spin. Kun $i=j$, J_{ij} ja K_{ij} saavat saman arvon ja kumoavat toistensa vaikutuksen yhtälössä 2.1.6, eli elektroni ei ole vuorovaikutuksessa itsensä kanssa [9].

Yhtälöstä 2.1.6 määritetään kokonaisenergia arvatuille aaltofunktioille laskemalla ensin yhden ja kahden elektronin integraalit ja sijoittamalla ne sitten yhtälöön. Yhtälöstä ei kuitenkaan voida suoraan määrittää uusia aaltofunktioita, vaan sitä varten pitää luoda uudet yhtälöt, joita kutsutaan Hartree–Fock-yhtälöiksi [9]. Uusien spinorbitaalien tulee olla myös ortonormaalisia vanhojen tapaan ja lisäksi niiden tulee minimoida kokonaisenergia [9]. Uudet aaltofunktiot pitää siis optimoida vastaamaan näitä vaatimuksia, ja tämä optimointi suoritetaan variaatioteorialla [2]. HF-yhtälöt muodostetaan sen avulla ratkaisemalla variaatiokertoimet ε_i Lagrangen funktion variaation yhtälöstä [9]. Käsitteilyn seurauksena syntyy Fockin operaattori $\hat{F}(i)$.

Fockin operaattori sisältää yhden elektronin Hamiltonin operaattorin ja lisäksi kaikki kyseisen elektronin vuorovaikutukset muiden elektronien kanssa [9]:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^{N_e} (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \quad (2.1.10)$$

$\hat{J}_j(i)$ on Coulombin operaattori ja $\hat{K}_j(i)$ vaihto-operaattori. Niiden vaikutukset operoitavaan funktioon ovat seuraavanlaiset:

$$\hat{J}_j(1)\varphi_i(1) = \left(\int \varphi_j^*(2)\hat{g}(1,2)\varphi_j(2) d\tau_2 \right) \varphi_i(1) \quad (2.1.11)$$

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i(1) = \left(\int \varphi_j^*(2)\hat{g}(1,2)\varphi_i(2) d\tau_2 \right) \varphi_j(1) \quad (2.1.12)$$

\hat{K}_i -operaattorin operaatio antaa tulokseksi 0, jos spinorbitaaleilla φ_i ja φ_j on eriarvoiset spinit. Fockin operaattori muistuttaa yksittäisen elektronin energiaoperaattoria, mutta se liittyy energian variaatioon, eikä itse energiaan [9].

Hartree–Fock-yhtälöt muistuttavat Schrödingerin yhtälöä, mutta ne muodostavat yhtälöryhmän, jossa $i=1, \dots, N_e$ [9]:

$$\hat{F}(1)\varphi'_i(1) = \varepsilon_i\varphi'_i(1) \quad (2.1.13)$$

Yhtälöissä riittää, että käytetään vain yhtä yhtälön 2.1.10 Fockin operaattoria ja tässä tarkasteltavaksi operaattoriksi on valittu $\hat{F}(1)$. $\varphi'_i(1)$ on yhtälön ominaisfunktio, jota sanotaan kanoniseksi molekyyliorbitaaliksi. Yhtälön ominaisarvoja eli variaatiokertoimia ε_i sanotaan yhden elektronin orbitaalienergioiksi. Yhtälöitä on yhtä monta kuin systeemissä elektroneja, jotta kullekin elektronille saadaan määritettyä uusi spinorbitaali. Yhtälöt ovat kuitenkin pseudo-ominaisarvoyhtälöitä, sillä Fockin operaattori on määritetty arvattujen aaltofunktioiden, eikä kanonisten molekyyliorbitaalien avulla [9].

Kanoniset MO:t ovat funktioiden joukko, joilla yhtälöryhmän 2.1.13 matriisimuoto muuttuu helposti ratkaistavaksi ominaisarvoyhtälöksi (linearialgebrassa yhtälöryhmät voidaan esittää matriisien kertolaskuina ja ratkaista helposti) [9]. Ne ovat kuitenkin vain yksi ratkaisujoukko yhtälöryhmälle. Koska todellinen aaltofunktio ilmoitetaan Slaterin determinanttina, sille pätevät determinantin laskusäännöt. Niinpä kaikki kanonisista MO:ista muodostetut lineaarikombinaatiot eivät muuta itse Slaterin determinantin arvoa, ja sopivat myös spinorbitaaleiksi [9].

Yhden elektronin orbitaalienergioiden summa ei suoraan anna atomin tai molekyylin kokonaisenergiaa, mutta niillä on silti tosielämän merkitys [9]. Jos oletetaan, että muut elektronit eivät mitenkään mukautuisi siihen, että yksi elektroni poistetaan atomista tai molekyylistä, on ε_i elektronin poistamiseen tarvittava energia. Se on siis hyvin lähellä ionisaatioenergiaa, ja pienen eron

selittää se, että todellisuudessa elektronin poistuessa muut elektronit mukautuvat tilanteeseen. Silloin systeemin aaltofunktio muuttuu ja näin ollen myös atomin tai molekyylin kokonaisenergia muuttuu [9].

Koska alkuperäiset spinorbitaalit ovat vain arvauksia lopullisista orbitaaleista, niiden avulla muodostetut Coulombiset vuorovaikutukset ja vaihtovuorovaikutukset eivät ole yhtä optimaalisia, kuin uusilla, kanonisilla MO:illa [9]. Tämän takia menetelmä tulee suorittaa uudestaan niin, että aikaisemmin arvattujen orbitaalien sijaan Coulombin operaattorit ja vaihto-operaattorit muodostetaan juuri ratkaistusta kanonisista MO:sta. Tätä iteratiivista toimenpidettä kutsutaan itseytyvän kentän menetelmäksi eli SCF-menetelmäksi (engl. self-consistent field). Menetelmää toistetaan, kunnes menetelmällä ratkaistut aaltofunktiot ovat samat kuin edelliset. HF-menetelmän lopuksi SCF-iteraatiolla saadut spinorbitaalit syötetään seuraavaan yhtälöön elektronisen energian laskemiseksi [9]:

$$E = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.1.14)$$

Tähän mennessä aaltofunktioita ei ole rajoitettu mitenkään, vaan on käytetty spinorbitaaleja. Tätä menetelmää kutsutaankin rajoittamattomaksi HF-menetelmäksi eli UHF-menetelmäksi (engl. unrestricted HF). UHF-menetelmässä on kuitenkin se ongelma, että sillä saatu aaltofunktio ei välttämättä ole perustilassa [9]. \hat{S}^2 -operaattori antaa systeemin kokonaiselektronispinin neliön ja sen ominaisarvo on aaltofunktion perustilalle $S(S+1)\hbar^2$ [3]. UHF-menetelmällä laskettu aaltofunktio ei välttämättä anna \hat{S}^2 -operaattorin odotusarvoksi mitään sen ominaisarvoa, jolloin aaltofunktio ei ole operaattorin ominaisfunktio. Tämä tarkoittaa, että aaltofunktio ei olekaan täysin perustilassa, vaan aaltofunktiossa on kontribuutioita viritystiloista [9]. Tätä kutsutaan spinkontaminaatioksi, ja sen arvioimiseksi voidaan juurikin laskea operaattorin ominaisarvo lasketun aaltofunktion avulla [3]. Jos odotusarvo ei eroa paljon siitä mitä sen pitäisi olla, on UHF-menetelmällä saatu hyväksyttävä aaltofunktio [3]. On myös kehitetty tekniikoita, joilla pahoin spinkontaminoitua aaltofunktiota saadaan parannettua [3], mutta niitä ei käsitellä tässä tutkielmassa.

Spinkontaminaatio-ongelman välttämiseksi voidaan käyttää rajoitettua HF-menetelmää, eli RHF-menetelmää (engl. restricted HF). Siinä käytettyihin orbitaaleihin ei lisätä spinkomponenttia. Lisäksi oletetaan, että kullakin orbitaalilla on kaksi elektronia vastakkaisin spinein, eli niillä on identtiset aaltofunktiot, koska spinkomponenttia ei oteta mukaan orbitaaliin [3]. Tämän takia menetelmä on hyödyllinen myös sen takia, että orbitaaleja tarvitsee laskea puolet vähemmän, ja näin ollen myös yhden ja kahden elektronien integraalien määrä vähenee. RHF-menetelmä sopii kuitenkin vain systeemeille, joilla on parillinen määrä elektroneja ja täysi elektronikuori [3].

Menetelmää voidaan silti soveltaa myös muille systeemeille, kun kaikki paitsi parittomat elektronit kuvataan rajoitetusti, jolloin puhutaan rajoitetusta avoimen kuoren HF-menetelmästä eli ROHF:stä (engl. restricted open-shell HF) [3]. Menetelmä kuitenkin kuvaa vaihtovuorovaikutuksen huonosti, sillä vuorovaikutukseen vaikuttaa kunkin orbitaalin spinit. Esimerkiksi systeemissä, jossa on kolme elektronia, uloimmalla parittomalla elektronilla on erilaiset vuorovaikutukset kahden parillisen elektronin kanssa, mutta ROHF ei voi ottaa tätä huomioon, koska siinä ei ole määritetty kunkin elektronin spiniä [3]. Käytetty menetelmä valitaan tarkasteltavan tilanteen mukaan. Esimerkiksi laskentaohjelma Gaussian käyttää oletuksena RHF-menetelmää systeemeille, joissa on parilliset spinit ja UHF-menetelmää systeemeille, joilla on parittomia elektroneja [11].

2.2 Molekyyliorbitaalit atomiorbitaalien lineaarikombinaatioina

Pienelle systeemille, kuten atomille tai diatomiselle molekyylille, HF-yhtälöt voidaan ratkaista numeerisesti [9]. Suuremmille molekyyleille ratkaisut ovat kuitenkin niin monimutkaisia, että toimenpidettä pitää helpottaa. Käytännön HF-laskut, jotka tietokone laskee, suoritetaan seuraavaksi esitetyllä tavalla. Tapaa kutsutaan LCAO-MO-menetelmäksi. LCAO tarkoittaa atomiorbitaalien lineaarikombinaatioita (engl. linear combination of atomic orbitals), eli menetelmässä molekyyliorbitaali ilmoitetaan atomiorbitaalien lineaarikombinaationa seuraavasti:

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^{N_b} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (2.2.1)$$

Siinä φ_i on molekyyliorbitaali, $c_{\alpha i}$ on tuntematon kerroin, N_b on käytetyn kantajoukon kantafunktioiden lukumäärä, ja χ_{α} on sen joukon yksi kantafunktio [9].

Kantafunktioita sanotaan usein atomiorbitaaleiksi, vaikka ne eivät yleensä olekaan Schrödingerin yhtälön ratkaisuja millekään atomille [9]. Kantafunktioita ja niistä muodostuvia kantajoukkoja käsitellään luvussa 4. Kantafunktiot ovat kuitenkin valmiiksi määritettyjä, joten menetelmässä ratkaistaankin vain kertoimet $c_{\alpha i}$ sen sijaan, että ratkaistaisiin koko aaltofunktio [2]. Tästä eteenpäin kreikkalaisilla kirjaimilla merkityt alaindeksit liittyvät kantafunktioihin.

Kantajoukon funktioista koostuva aaltofunktio (yhtälö 2.2.1) sijoitetaan HF-yhtälöön (yhtälö 2.1.13), josta saadaan [9]:

$$\hat{F}(1) \sum_{\alpha}^{N_b} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}(1) = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^{N_b} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}(1) \quad (2.2.2)$$

Yhtälön kertominen vasemmalta jollakin kantafunktion kompleksikonjugaatilla ja tuloksen integroiminen johtaa Roothaan–Hall-yhtälöiden muodostumiseen, joita tulee N_b kappaletta. Nämä voidaan ilmoittaa matriisien yhtälönä:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.2.3)$$

Siinä \mathbf{F} on Fockin matriisi, joka sisältää kaikki $F_{\alpha\beta}$ -arvot, jotka syntyvät kantafunktioiden kompleksikonjugaattien ja yhtälön 2.2.2 vasemman puolen tulojen integraaleista:

$$F_{\alpha\beta} = \int \chi_{\alpha}^*(1)\hat{F}(1)\chi_{\beta}(1) d\tau \quad (2.2.4)$$

\mathbf{S} on peittomatriisi, jonka $S_{\alpha\beta}$ -arvot syntyvät samalla tavalla, mutta yhtälön oikealta puolelta:

$$S_{\alpha\beta} = \int \chi_{\alpha}^*(1)\chi_{\beta}(1) d\tau \quad (2.2.5)$$

Peittomatriisi kuvaa kantafunktioiden päällekkäisyyttä [9]. Lisäksi \mathbf{C} on matriisi, joka sisältää kaikki $c_{\alpha i}$ -kertoimet ja $\boldsymbol{\varepsilon}$ on diagonaalimatriisi, joka sisältää kaikki ε_i -arvot matriisin diagonaalilla (ja muut matriisin alkiot ovat 0) [9].

$F_{\alpha\beta}$ -arvot voidaan ilmoittaa tiheysmatriisin \mathbf{D} avulla [9]:

$$F_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma,\delta}^{N_b} D_{\gamma\delta} \left(\int \chi_{\alpha}^*\chi_{\gamma}^*\hat{g}\chi_{\beta}\chi_{\delta} d\tau - \int \chi_{\alpha}^*\chi_{\gamma}^*\hat{g}\chi_{\delta}\chi_{\beta} d\tau \right) \quad (2.2.6)$$

jossa $h_{\alpha\beta}$ on yhden elektronin integraali:

$$h_{\alpha\beta} = \int \chi_{\alpha}^*\hat{h}(1)\chi_{\beta} d\tau \quad (2.2.7)$$

Yhtälössä 2.2.6 esitetyt integraalit ovat kahden elektronin integraaleja kantafunktioiden avulla esitettyinä. Tiheysmatriisin alkiot muodostuvat seuraavasti [9]:

$$D_{\gamma\delta} = \sum_j^{N_e} c_{\gamma j}c_{\delta j} \quad (2.2.8)$$

Elektroninen energia kantafunktioiden avulla on seuraavanlainen (vastaa yhtälöä 2.1.6) [9]:

$$E = \sum_{\alpha,\beta}^{N_b} D_{\alpha\beta}h_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}^{N_b} (D_{\alpha\beta}D_{\gamma\delta} - D_{\alpha\delta}D_{\gamma\beta}) g_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (2.2.9)$$

Kun tiheysmatriisin alkiot vähennetään toisistaan yhtälön 2.2.9 mukaisesti, kahden elektronin integraali $g_{\alpha\beta\gamma\delta}$ esitetään seuraavasti [9]:

$$g_{\alpha\beta\gamma\delta} = \int \chi_{\alpha}^*\chi_{\gamma}^*\hat{g}\chi_{\beta}\chi_{\delta} d\tau \quad (2.2.10)$$

Seuraavaksi esitellään HF-menetelmässä tietokoneen suorittamat toiminnot. Kaikki yhden ja kahden elektronin integraalit (yhtälöt 2.2.7 ja 2.2.10) lasketaan kantafunktioiden avulla ja $c_{\alpha i}$ -

kertoimien arvot arvataan [9]. Niiden avulla muodostetaan tiheysmatriisi \mathbf{D} kaavan 2.2.8 avulla [9]. Fockin matriisi muodostetaan yhden ja kahden elektronin integraalien sekä tiheysmatriisin avulla yhtälön 2.2.6 mukaisesti [9]. Uusien c_{ai} -kertoimien määrittämiseksi Fockin matriisi diagonalisoidaan [9]. Matriisin diagonalisointi vastaa lineaarialgebrassa ominaisarvoyhtälön ominaisfunktion määrittystä.

Kun c_{ai} -kertoimet on määritetty diagonalisaatiolla, niiden avulla voitaisiin laskea kokonaisenergia [9]. Kuitenkin samaan tapaan kuin HF-menetelmässä, myös LCAO-MO-menetelmässä aluksi laskettu kokonaisenergia ei välttämättä ole optimaalisin. Niinpä käytetään taas SCF-menetelmää. Iteraatiota jatketaan, kunnes c_{ai} -kertoimet eivät enää merkittävästi muutu iteraatiokierrosten aikana. Sitten voidaan laskea kokonaisenergia yhtälöstä 2.2.9. Kokonaisenergian lisäksi menetelmällä saadaan N_b -määrä molekyyliorbitaaleja, joista miehitettyjä on N_e kappaletta. Miehittämättömiä MO:ita sanotaan virtuaalisiksi MO:ksi [9].

LCAO-MO-menetelmän tulokset ovat approksimaatioita HF-menetelmällä lasketuista tuloksista [9]. Approksimaatio paranee, mitä enemmän kantafunktioita käytetään, ja periaatteessa äärettömän suuri kantafunktioiden joukko antaisi eksaktin HF-tuloksen. Tulos ei kuitenkaan ole Schrödingerin yhtälön, vaan HF-yhtälöiden ratkaisu. Vaikka esitetty LCAO-MO-menetelmä onkin vain approksimaatio HF-menetelmästä, sitä kuitenkin sanotaan HF-menetelmäksi, koska käytännössä kaikki HF-laskut tehdään sen avulla [9].

2.3 Elektronikorrelaatiomenetelmät

Koska Hartree–Fock-menetelmä ottaa huomioon vain elektronien keskimääräiset vuorovaikutukset, se ei ratkaise todellista Schrödingerin yhtälöä, ja näin ollen sen laskema energiakaan ei ole eksakti [10]. HF-menetelmällä saa parhaimmillaan noin 99% kokonaisenergiasta. Kemiallisten reaktioiden kannalta puuttuvalla yhdellä prosentilla on kuitenkin väliä. HF-laskujen tuloksista puuttuvaa energiaa sanotaan elektronikorrelaatioenergiaksi. Korrelaatio tarkoittaa tässä sitä, että elektronien liikkeet riippuvat toisistaan [10].

Korrelaatiovaikutus on erityisen selvä, kun käytetään rajoitettua HF-menetelmää [10]. Koska siinä oletetaan kahden elektronin olevan samalla orbitaalilla, ne vievät täysin saman avaruudellisen tilan. Todellisuudessa ne kuitenkin hylkivät toisiaan, joka vaikuttaa systeemin energiaan. UHF-menetelmä ottaa ilmiön huomioon paremmin, koska kaikilla elektroneilla on oma orbitaali. Slaterin determinantin takia se ei kuitenkaan huomio orbitaalien välistä korrelaatiota kunnolla [10].

Tämän ongelman ratkaisemiseksi tulee yhden Slaterin determinantin (eli yhden aaltofunktion, joka noudattaa Paulin periaatetta) sijaan tarkastella useampaa [10]. Paranneltu aaltofunktio on siis seuraavanlainen:

$$\Psi = a_0 \Phi_0 + \sum_{i=1} a_i \Phi_i \quad (2.3.1)$$

Nyt aikaisemmin käytettyä merkintätapaa on jouduttu hieman muuttamaan. Ψ kuvaa koko aaltofunktiota, ja Φ :t kuvaavat Slaterin determinantteja, joilla aikaisemmin kuvattiin koko aaltofunktiota. Φ_0 on systeemin perustilan Slaterin determinantti. Φ_i :t ovat virittyneitä Slaterin determinantteja. Elektronikorrelaatiomenetelmät laskevat a_i -kertoimet eri tavoilla, ja a_0 on normalisaatiotekijä, jonka arvo määritetään a_i -kertoimien avulla niin, että lopullinen aaltofunktio on normalisoitu [10].

Elektronikorrelaatiomenetelmien alussa määritetään perustilan determinantti rajoitetulla HF-menetelmällä [10]. UHF-menetelmää ei kannata käyttää, koska siinä aaltofunktiossa voi olla jo valmiiksi viritettyjen tilojen kontribuutioita, ja elektronikorrelaatiomenetelmissä ne otetaan mukaan yhtälön 2.3.1 avulla. Perustilan Slaterin determinantista tehdään viritettyjen tilojen aaltofunktioita sijoittamalla miehitettyjen orbitaalien elektroneja virtuaaliorbitaaleille. Jos yksi elektroni siirretään, puhutaan kerran viritetystä tilasta, ja sen aaltofunktiota kutsutaan singlettideterminantiksi. Kahden elektronin siirtyessä on kysessä kahdesti viritetty tila, eli aaltofunktio on dublettideterminantti ja niin edelleen. Jo singlettideterminanteja tulee paljon, sillä viritetty elektronin voi olla mikä tahansa atomin tai molekyylin elektroni ja se voi siirtyä mille tahansa virtuaaliorbitaalille [10].

Syntyvien determinanttien määrää voidaan rajoittaa jättämällä tarkastelun ulkopuolelle sisäorbitaaleja ja niitä vastaavia hajottavia (engl. antibonding) virtuaaliorbitaaleja sisältävät viritetyt determinantit [10]. Silloin kyse on jäätyneen ytimen ja virtuaalien approksimaatiosta (engl. frozen core, frozen virtuals). Todellisuudessa ydinelektronien korrelaatio vaikuttaa kokonaisenergiaan, mutta ydinelektronien virittäminen ei välttämättä kuvaa korrelaatiota oikein tyypillisissä kantajoukoissa, jotka on suunniteltu ulkoelektronien tarkkaan kuvaukseen. Lisäksi ydinelektronien korrelaatio pysyy lähes vakiona molekyylistä riippumatta. Sen takia laskettujen energioiden vertailut eri systeemien välillä ovat hyviä, vaikka laskettu absoluuttinen energia ei saisikaan oikeaa arvoa [10].

CI-menetelmä eli konfiguraatiovuorovaikutus-menetelmä (engl. configuration interaction) laskee a_i -kertoimet optimoimalla yhtälön 2.3.1 variaatioperiaatteella samaan tapaan kuin HF-menetelmässä [10]. Optimoinnin seurauksena ratkaistavaksi saadaan CI-sekulaariyhtälö, joka vastaa HF-menetelmän Roothaan–Hall-matriisiyhtälöä. Menetelmän suurin ongelma on se, että mahdollisten virittyneiden determinanttien määrä on hyvin suuri, jonka takia CI-sekulaariyhtälön matriisista tulee liian suuri tietokoneelle laskettavaksi. Matriisiyhtälön ratkaisua helpottaa se, että

suuri osa matriisin alkioista saadaan nollan arvoiseksi, kun otetaan huomioon symmetria ja spinin vaikutus [10].

Yleensä kuitenkin virittyneiden determinanttien tarkasteleminen pitää katkaista jo dublettideterminantteihin ja tripletti- ja kvartettideterminantit voidaan ottaa huomioon vain pienille molekyyyleille [10]. Nämä katkaistut CI-menetyelmät (engl. truncated CI) eivät ole kokojohdonmukaisia. Tämä tarkoittaa sitä, että jos lasketaan kahden kaukana olevan molekyylin kokonaisenergia, se ei ole yhtä suuri, kuin yhden molekyylin energia kerrottuna kahdella. CI, jossa on mukana kaikki mahdolliset determinantit olisi kokojohdonmukainen, mutta sen käyttö rajoittuu vain kaikista pienimpiin molekyyleihän ja laskut tulee suorittaa suhteellisen pienellä kantajoukolla. CI-menetyelmän etu on kuitenkin se, että koska siinä energia on määritetty variaation avulla, jo sen katkaistut muodot antavat energialle ylärajan. Yläraja pienenee sitä mukaa, mitä enemmän determinantteja otetaan laskuihin mukaan. Vaikka kvartettideterminantit voidaan ottaa huomioon vain pienille molekyyyleille, ne antavat jo energian, joka on hyvin lähellä katkaisemattoman CI:n tulosta. Tätä menetelmää merkataan CISDTQ-merkinnällä (engl. CI with singles, doubles, triples and quadruples) [10].

Møller–Plesset-häiriöteoria, lyhyemmin MPPT (engl. Møller-Plesset perturbation theory), lähestyy elektronikorrelaatio-ongelmaa eri tavalla. Häiriöteorian keskeinen idea on se, että kun systeemiin tehdään pieni muutos, ratkaisu muistuttaa sitä ratkaisua, mikä on saatu tilanteelle ennen muutosta [10]. Niinpä kun tiedetään valmiiksi jo lähellä oikeaa oleva ratkaisu kokonaisenergialle, lopullinen ratkaisu luultavasti muistuttaa sitä. Matemaattisesti tämä ilmaistaan seuraavasti [10]:

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (2.3.2)$$

H_0 on alkuperäinen Hamiltonin operaattori ja H' pieni muutos siihen. λ on häiriöparametri, joka kertoo, kuinka paljon systeemi on muuttunut.

Häiritetty Schrödingerin yhtälö on muotoa:

$$H\Psi = W\Psi \quad (2.3.3)$$

W , eli häirityn systeemin energia ja aaltofunktio voidaan ilmoittaa häiriöparametrin avulla:

$$W = \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots \quad (2.3.4)$$

$$\Psi = \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \quad (2.3.5)$$

MP-häiriöteoriassa H_0 :ksi valitaan Fockin operaattorien summa [10]. Silloin systeemin häiriö H' ei ole enää kovin pieni, kuten häiriöteoria ideaalisesti vaatisi. Tämä johtuu siitä, että Fockin operaattorien summa laskee elektronien keskiarvoiset vuorovaikutukset kaksinkertaisina, joten MP-häiriö muodostuu H_0 :n valinnan takia elektronien vuorovaikutuksesta ja elektronikorrelatiosta. H_0 :n valinta tällä tavalla kuitenkin johtaa kokojohdonmukaisuuteen, johon CI-menetyelmät eivät yleensä pysty. Silloin W_0 on yhden elektronin orbitaalienergioiden ε_i summa. W_1 on puolestaan juurikin

elektronien keskimääräinen vuorovaikutus, joten W_0 ja W_1 antavat HF-menetelmän antaman energian. Vasta W_2 -termi ja sitä suuremmat ovat osa elektronikorrelaatioenergiaa [10].

Kuten CI:ssä, myös MPPT-menetelmässä laskut pitää katkaista jostain kohtaa, koska yhtälöt 2.3.4 ja 2.3.5 jatkuvat loputtomiin [10]. Esimerkiksi MP2 ottaa huomioon HF-energian lisäksi W_2 -termin. Silloin 2. kertaluvun MP-energiakorjaus on:

$$E(\text{MP2}) = \sum_{\alpha < \beta} \sum_{\gamma < \delta} \frac{(g_{\alpha\beta\gamma\delta} - g_{\alpha\beta\delta\gamma})^2}{\varepsilon_{\alpha} + \varepsilon_{\beta} - \varepsilon_{\gamma} - \varepsilon_{\delta}} \quad (2.3.6)$$

$g_{\alpha\beta\gamma\delta}$ on esitetty kaavassa 2.2.10. Alaindeksit α ja β kuvaavat miehitettyjä orbitaaleja. Sen sijaan γ ja δ kuvaavat virtuaaliorbitaaleja. MP2-energian laskemiseen tarvittavien integraalien määrä ei eroa paljon HF-menetelmään käytetyistä. MP2-menetelmän lisäksi voidaan käyttää MP3- ja MP4-menetelmää, mutta ne vaativat jo enemmän laskennallisia resursseja. MP5- ja MP6-laskuja voidaan tehdä vain hyvin pienille systeemeille [10].

MPPT-menetelmän yksi heikkous on se, että sen laskeman energian virhe voi olla positiivinen tai negatiivinen [10]. Kuitenkin yleensä ollaan kiinnostuneita molekyylien energiaeroista eikä eksakteista energioista, joten kunhan MPPT-menetelmän virhe pysyy saman suuruisena eri systeemien välillä, ei virheen merkillä ole väliä. MPPT-menetelmät eroavat CI-menetelmistä sillä tavalla, että MPPT-menetelmät eivät lähesty oikeaa energian arvoa systemaattisesti, vaan monesti energian arvot ikäänkuin poukkoilevat oikean arvon molemmiin puolin riippuen siitä, mistä kohtaa lasku katkaistaan. MP2 antaa usein huomattavasti pienemmän energian kuin HF-menetelmä, MP3 taas arvioi energian yläkanttiin HF:n tapaan ja MP4 puolestaan lähestyy MP2:n arvoa, mutta sen antama energia on suurempi. Tyypillisesti todellinen systeemin energia on jossain MP3:n ja MP4:n antaman energian välillä [10].

Kytkeytyjen klusterien menetelmässä, eli CC-menetelmässä (engl. coupled clusters), eksakti elektroninen aaltofunktio saadaan HF-aaltofunktiosta Φ_0 eksponentiaalisen operaattorin e^C avulla [2]:

$$\Psi = e^C \Phi_0 \quad (2.3.7)$$

$$e^C = 1 + C + \frac{1}{2!} C^2 + \frac{1}{3!} C^3 + \dots + \frac{1}{N!} C^{N_e} \quad (2.3.8)$$

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_{N_e} \quad (2.3.9)$$

C_1 on yhden elektronin viritysoperaattori, C_2 kahden elektronin ja niin edelleen [2]. C_i -operaattorin operoimissa HF-determinanttia tulokseksi tulee kaikki i :nnen kerran virittyneet Slaterin determinantit (esimerkkinä C_1 ja C_2) [2]:

$$C_1 \Phi_0 = \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} t_{\alpha}^{\gamma} \Phi_{\alpha}^{\gamma} \quad (2.3.10)$$

$$C_2\Phi_0 = \sum_{\alpha<\beta} \sum_{\gamma<\delta} t_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} \Phi_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} \quad (2.3.11)$$

t -termejä kutsutaan amplitudeiksi, C_1 :n tapauksessa se on yhden virityksen amplitudi ja C_2 :n tapauksessa kahden virityksen amplitudi ja niin edes päin [2]. Alaindeksit α ja β kuvaavat miehitettyjä orbitaaleja sekä γ ja δ kuvaavat virtuaaliorbitaaleja. Amplitudit vastaavat yhtälön 2.3.1. a -kertoimia [10]. e^C :n operoitua aaltofunktiota saadaan yksinkertaisia termejä, kuten $C_1\Phi_0$ ja $C_2\Phi_0$, ja monimutkaisempia termejä, kuten $C_1C_1\Phi_0$, $C_1C_2\Phi_0$ ja $C_1C_2C_3\Phi_0$ [2]. Koska C_1C_1 virittää aaltofunktion kaksi kertaa, se vastaa termiä C_2 , mutta C_1C_1 sanotaan olevan irtikytetty ja C_2 kytketty tuplaviritys [2].

Kuten CI:n ja MP:n tapauksessa, myös CC-menetelmät katkaistaan jostain termistä, koska C-operaattori on liian suuri laskettavaksi jo keskikokoisille molekyyille [10]. Pienin HF-menetelmää parantava katkaisu on ottaa mukaan vain C_2 -termi, jolloin puhutaan CCD-menetelmästä (engl. CC doubles). Yleensä mukaan otetaan myös C_1 -termi ja tätä kutsutaan CCSD-menetelmäksi (engl. CC singles and doubles). C_3 -termin lisääminen johtaa CCSDT-menetelmään, mutta sitä ja sitä suurempia C-operaattoreita käytetään vain hyvin pienille molekyyille. Kuten MPPT-menetelmillä, myös katkaistut CC-menetelmät ovat kokojohdonmukaisia [10].

CCD-menetelmän kokonaisenergia saa seuraavan muodon [2]:

$$E_{CC} = E_{HF} + \int \Phi_0^* H C_2 \Phi_0 d\tau \quad (2.3.12)$$

C_2 -termin viritysamplitudeja ei kuitenkaan tiedetä. Ne selvitetään yhtälöryhmästä, jonka yhtälöt ovat muotoa:

$$\int \Phi_{ij}^{ab*} H \Phi_0 d\tau + \int \Phi_{ij}^{ab*} H C_2 \Phi_0 d\tau + \frac{1}{2} \int \Phi_{ij}^{ab*} H C_2^2 \Phi_0 d\tau = E_{CC} \int \Phi_{ij}^{ab*} C_2 \Phi_0 d\tau \quad (2.3.13)$$

Yhtälöryhmässä on yhtälöitä yhtä paljon, kuin viritettyjä determinanteja. Yhtälöryhmä ratkaistaan yleensä iteratiivisesti niin, että viritysamplitudien arvot arvataan alussa [2].

3 DFT-menetelmät

Tiheysfunktionaaliteoria perustuu Hohenberg-Kohnin todistukselle, joka kertoo, että atomin perustilan elektroninen energia määräytyy pelkästään elektronitiheydestä [4]. Todistusta ei käsitellä tutkielmassa, mutta sen ansioista voidaan ainakin periaatteessa kehittää täysin aaltofunktioista itsenäinen teoria, jolla on etu *ab initio* -laskuihin. Aaltofunktiossa, jossa on N_e elektronia, on $4N_e$ muuttujaa (kolme paikkakoordinaattia ja spin kullekin elektronille). Sen sijaan elektronitiheyden funktiossa on aina sama määrä muuttujia riippumatta elektronien määrästä. DFT ei ole kuitenkaan

valmis teoria, koska vaikka energian ja elektronitiheyden välillä on todistettu yhteys, ei ole varmaa, mikä kyseinen yhteys tarkalleen on [4].

Tiheysfunktionaaliteorian nimi tulee siitä, että siinä muodostetaan funktionaali, johon syötetään elektronitiheyden funktio ja tulokseksi saadaan systeemin kokonaisenergia. Funktionaali käsitteenä voidaan parhaiten selittää vertailemalla sitä funktioon. Kun funktioon syötetään muuttujia, funktio antaa niitä vastaavan lukuarvon. Funktionaali antaa funktion tapaan arvoksi lukuarvon, mutta muuttujien sijaan siihen syötetään funktio [4]. DFT-menetelmiin kuuluu lukuisia eri funktionaaleja, joita tässä tutkielmassa käydään läpi muutama.

3.1 Thomas–Fermi–Dirac-menetelmä

Thomas–Fermi-menetelmä on täysin orbitaaleista riippumaton DFT-menetelmä. Sen mukaan kokonaisenergia voidaan jakaa pienemmiksi funktionaaleiksi seuraavanlaisesti [4]:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (3.1.1)$$

E on kokonaisenergian, T kineettisen energian, E_{ne} ytimen ja elektronin Coulombisen potentiaalin ja E_{ee} elektronien välisen potentiaalin funktionaalit ja ρ on elektronitiheysfunktio. Elektronien välisen funktionaalin voi vielä jakaa kahteen osaan, kun käsitellään Thomas–Fermi–Dirac-menetelmää, eli TFD-menetelmää [4]:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + K[\rho] \quad (3.1.2)$$

J ja K vastaavat Coulombista vuorovaikutusta ja vaihtovuorovaikutusta. Koska millekään yhtälön 3.1.1 funktionaalille ei ole vielä tehty mitään approksimaatioita, ne sisältävät elektronikorrelaation vaikutukset [4].

E_{ne} ja J saadaan klassisesta fysiikasta [4]:

$$E_{ne}[\rho] = - \sum_{A=1}^{N_n} \int \frac{Z_A \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} d\tau \quad (3.1.3)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.1.4)$$

Myös DFT:ssä käytetään yleensä Born–Oppenheimer-approksimaatiota, eli ydinten paikka pysyy vakiona. J -funktionaalissa puolikas integraalin edessä estää vuorovaikutusten laskemisen kahteen kertaan [4].

Thomas–Fermi-menetelmässä elektronien kineettinen energia on johdettu kuvitteellisen elektronikaasun avulla [4]:

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{F}} \int \rho^{5/3}(\bar{r}) d\tau = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\bar{r}) d\tau \quad (3.1.5)$$

Elektronikaasussa elektronit ovat tasaisesti jakautuneet tilassa niin, että niiden tiheys on vakio joka paikassa [3]. Approksimaatio kuvaa kohtuullisen hyvin metalliatomien sitoutumista mallintavaa elektronimerta, mutta ei kuvasta molekyylijä, joiden elektronitiheys on jakaantunut sidosten alueelle [4].

Thomas–Fermi–Dirac-menetelmä lisää seuraavan vaihtovuorovaikutuksen Thomas–Fermi-menetelmään, joka on myös johdettu elektronikaasun avulla [4]:

$$K_{\text{D}}[\rho] = -C_{\text{x}} \int \rho^{4/3}(\bar{r}) d\tau = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\bar{r}) d\tau \quad (3.1.6)$$

Itse elektronitiheys saadaan ratkaistua soveltamalla taas variaatioperiaatetta [3]. Silloin optimielektronitiheys antaa elektronisen energiafunktionaalin pienimmän arvon, kun elektronien määrä on vakio [3].

Valitettavasti elektronikaasumalli ei ennusta sidosten muodostumista, eli sen mukaan atomin energia on aina alhaisempi kuin molekyylin [4]. Mallia voidaan parantaa hieman esittämällä kineettinen energia elektronitiheyden derivaattojen avulla, jolloin menetelmä ennustaa sitoutumisen. Tällä tavalla muodostettu sarjakehiteelmä kuitenkin hajaantuu nopeasti, joten sen tekemä korjaus on pieni, eikä kyseistä menetelmää voida jatkokehittää. Juuri kineettisen energian suuri virhe aiheuttaa ongelmia TFD-menetelmässä, eikä sille ole keksitty parempaa aaltofunktioista riippumatonta vastinetta. Tämä on suurin este orbitaalittomien menetelmien kehityksessä [4].

3.2 Kohn–Sham-teoria

Vaikka DFT:n suurin potentiaali onkin orbitaalittomissa menetelmissä, sen suurimmat menestykset ja nykyisen suosion selittää menetelmät, joissa elektronitiheyslaskuihin otetaan mukaan orbitaalit [4]. Kohn–Sham-formalismi jakaa elektronien kineettistä energiaa kuvaavan termin kahteen osaan. Toinen osa voidaan laskea HF-tyyppisellä käsittelytavalla ja toinen on pieni korjaustermi. Kohn–Sham-formalismissa elektroninen energia voidaan kirjoittaa seuraavilla funktionaaleilla:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (3.2.1)$$

E_{xc} on korjaustermi, joka käsittelee elektronien vaihtovuorovaikutusta ja korrelaatiota. T_{S} on kineettinen energia, joka lasketaan Slaterin determinantin avulla. E_{ne} ja J ovat samat kuin TFD-menetelmässä (yhtälöt 3.1.3 ja 3.1.4) [4].

Jos oletetaan, että elektronit eivät vuorovaikuta toistensa kanssa ollenkaan, saadaan kineettinen energia seuraavalla funktionaalilla [4]:

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_e} \int \varphi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i d\tau \quad (3.2.2)$$

Todellisuudessa elektronit vuorovaikuttavat ja se vaikuttaa kineettiseen energiaan, joten funktionaali ei anna todellista kineettistä energiaa. Funktionaali ei siis ota huomioon elektronikorrelaatiota. Se on kuitenkin parannus TFD-menetelmän kineettiseen energiaan. Myös elektronitiheys muodostetaan spinorbitaalien avulla [4]:

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i|^2 \quad (3.2.3)$$

E_{xc} voidaan määrittää seuraavan yhtälön perusteella:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.2.4)$$

T on eksakti kineettinen energia, johon sisältyy korrelaatio ja E_{ee} on elektronien eksakti hyljintä, jota approksoidaan keskimääräisenä hyljintänä J :n avulla. Koska T :tä ja E_{ee} :tä ei voida määrittää eksaktisti, ei myöskään E_{xc} :tä voida määrittää. Sille on kuitenkin kehitetty lukuisia vaihtoehtoja, jotka pyrkivät approksoimaan todellista vaihtovuorovaikutusta ja elektronikorrelaatiota [4].

Kohn-Sham-formalismilla muodostetuilla menetelmillä on etu menetelmien kehittämisessä TFD-menetelmiin nähden [4]. Koska vaihtovuorovaikutus ja korrelaatio antavat vain pienen osan kokonaisenergiasta verrattuna kineettiseen energiaan, pieni E_{xc} :n virhe vaikuttaa kokonaisenergiaan paljon vähemmän, kuin pieni kineettisen energian virhe. Modernit DFT-menetelmät perustuvat Kohn-Sham-formalismiin, jolloin niiden erot ovat siis E_{xc} -funktionaalissa [4].

Vaikka vaihto-korrelaatio-funktionaalia ei voida tarkasti määrittää, sille voidaan määrittää joitakin haluttuja ominaisuuksia [4]. Esimerkiksi vaihtovuorovaikutuksen tulee kumota Coulombisen hyljinnän vaikutus kuten HF-menetelmässä, kun tarkastellaan hiukkasen vuorovaikutusta itsensä kanssa. Tämä ei kuitenkaan toteudu yleisesti käytetyillä funktionaaleilla. Lisäksi vakioiselle elektronitiheydelle vaihtovuorovaikutus tulisi olla sama, kuin elektronikaasulle. Funktionaalin tulee muutenkin kuvata systeemien käyttäytymistä havaintoja vastaavalla tavalla niin pienillä kuin suurilla etäisyyksillä atomista [4].

Yksi suosituimmista funktionaaleista on B3LYP. Se yhdistää paikallisspin-tiheysapproksimaation eli LSDA:n (engl. local spin density approximation), HF-menetelmän avulla määritetyn HF-funktionaalin ja Becken B88 vaihtofunktionaalit sekä LSDA:n ja Lee-Yang-Parrin eli LYP:n korrelaatiofunktionaalit [4]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (3.2.5)$$

Siinä $a = 0,20$, $b = 0,72$ sekä $c = 0,81$ ja arvot on määritetty kokeellisesti [4].

yhdistetään monesti muihin funktionaaleihin, jotka sen tekevät [4]. Molemmat B3LYP-korrelaatiofunktionaalit ovat monimutkaisia, eikä niiden esittäminen tarjoa matemaattista intuitiota korrelaatiofunktionaalien luonteesta, joten niitä ei esitellä tutkielmassa.

DFT-menetelmässä orbitaalit saadaan Lagrangen variaatioteorialla iteratiivisesti yleensä kantajoukkojen avulla, kuten HF-menetelmässäkin [4]. Kantajoukkoina voidaan käyttää samoja funktioita kuin HF- ja elektronikorrelaatiomenetelmissä. DFT-menetelmillä energian arvot eivät kuitenkaan välttämättä systemaattisesti parannu, kun kantajoukot suurenevat tai käytetystä vaihtokorrelaatiofunktionaalista tulee monimutkaisempi, kuten CI- ja CC-menetelmillä. Sen takia erilaisten DFT-funktionaalien avulla ei voida määrittää energian ylärajaa. Funktionaalien toimivuutta pitää siis arvioida korkean tason CI- ja CC-menetelmien tai kokeellisten tuloksien avulla. On osoittautunut, että erilaiset funktionaalit sopivat erilaisiin sovelluksiin, ja joitakin funktionaaleja onkin kehitetty juuri tiettyjä sovelluksia varten [4].

Kohn–Sham-formalismiin perustuvat funktionaalit arvioivat elektronisen energian paremmin kuin HF-menetelmä, koska ne ottavat huomioon myös elektronikorrelaation [4]. Laskentaohjelmasta riippuen DFT-menetelmien laskenta on hieman hitaampaa tai nopeampaa kuin HF-menetelmän, eli siis nopeampaa kuin elektronikorrelaatiomenetelmien [4]. DFT-laskujen tulokset yltyvät kuitenkin elektronikorrelaatiomenetelmien tasolle [4]. Esimerkiksi Gaussian-2 molekyylijoukon termodynaamiseen dataan verraten B3LYP-menetelmä saavutti parempia tuloksia kuin MP2- ja HF-menetelmä [11]. Tutkituista menetelmistä ja kantajoukoista parhaan tuloksen saavutti B3LYP-menetelmä 6-311+G(3df,2df,2p)-kantajoukolla, jolloin absoluuttinen keskipoikkeama eli MAD (engl. mean absolute deviation) kokeellisiin arvoihin oli 11,3 kJ/mol [11]. Ennen termodynaamisia laskuja geometriaoptimointi suoritettiin myös B3LYP-funktionaalilla, mutta kantajoukkona käytettiin 6-31G(d):tä [11]. Sen sijaan HF-menetelmän paras tulos, jolloin MAD oli 192,9 kJ/mol, saatiin kantajoukolla 611+G(2d,p) ja geometriaoptimointi oltiin suoritettu kantajoukolla 6-31G(d) [11]. B3LYP suoriutui myös paremmin kuin MP2-menetelmä, joka kantajoukolla 6-11+G(2d,p) ja B3LYP-funktionaalilla suoritettun geometriaoptimoinnin kantajoukolla 6-31G(d) sai keskipoikkeamaksi 37,2 kJ/mol [11]. Huomionarvoista kuitenkin on se, että lasketut elektroniset energiat skaalattiin käyttämällä skaalauskerroimia, jotka on määritetty erikseen kullekin menetelmälle, eli todellisuudessa menetelmät eivät ilman skaalausta yllä yhtä hyvin tuloksiin termodynaamisten laskujen osalta [11].

4 Kantajoukot

Osiassa 2.2 esiteltiin, kuinka HF-menetelmän laskemista helpotetaan kantafunktioiden avulla ja samanlainen käsittely pätee elektronikorrelaatiomenetelmiin ja DFT-menetelmiin. Kantafunktiot voivat olla periaatteessa minkälaisia funktioita tahansa, mutta käytännössä niille halutaan tiettyjä ominaisuuksia, jotta ne kuvaavat molekyyllisysteemiä järkevästi. Ensimmäiseksi halutaan, että funktioiden arvon tulisi lähestyä nollaa, kun etäisyys ytimeen kasvaa [9]. Toiseksi halutaan, että kantafunktioista muodostuvat integraalit on helppo laskea tietokoneella, koska suurin laskennallinen työ elektronirakennelaskuissa on integraalien laskeminen [9].

Ekspontiaaliset funktiot sopivat erinomaisesti kuvaamaan atomiorbitaaleja (esimerkiksi jos tarkastellaan vedynkaltaisten atomien orbitaaleja taulukosta 1), mutta niiden integroiminen on tietokoneelle työlästä [9]. Sen vuoksi käytetään usein Gaussiaanisia funktioita eli GTO:ita (engl. Gaussian type orbital), jotka eivät kuvaa atomiorbitaaleja aivan yhtä hyvin, mutta niiden avulla kahden elektronin integraalit ovat helposti integroitavissa. Tämä johtuu siitä, että kahden eri paikoissa ja eri eksponenteilla olevan GTO:n tulo voidaan kirjoittaa yhtenä GTO:na. Siis samalla laskennallisella vaivalla saadaan käsiteltyä suurempi kantajoukko GTO:ita kuin eksponentiaalisia funktioita [9].

Teoriassa mitä enemmän lineaarisesti riippumattomia kantafunktioita kantajoukossa on, sitä parempi tulos laskuissa saavutetaan [9]. Jos käytössä olisi ääretön määrä kantafunktioita, saataisiin HF-yhtälöille niiden avulla täysin sama ratkaisu, kuin jos yhtälöt ratkaistaisiin ilman kantajoukkoja. Tietokone ei kuitenkaan voi käsitellä ääretöntä määrää funktioita, joten pitää tyytyä mahdollisimman suureen kantajoukkoon. Kantajoukko ei kuitenkaan saa olla liian suuri, koska kahden elektronin integraalien määrä on jo HF-menetelmälle N_b^4 . Koska suurin osa menetelmien laskuajasta käytetään integraalien laskuun, kantajoukon suureneminen vaikuttaa laskuaikaan paljon [9].

Jotta lopullisen tuloksen tarkkuutta voidaan vertailla, haluttaisiin, että samankaltainen kantajoukko on saatavilla monena versiona, joiden tulokset parantuvat systemaattisesti kantafunktioiden määrän kasvaessa [13]. Lisäksi ideaalinen kantajoukko saavuttaa halutun tarkkuuden pienimmällä mahdollisella laskentateholla sekä soveltuu laajalti erilaisiin sovelluksiin. Erilaisiin sovelluksiin soveltuvat kantajoukot ovat kuitenkin usein epätehokkaita, joten kantajoukkoja voidaan räätälöidä tiettyihin tarkoituksiin. Usein kemiallisiin prosesseihin vaikuttaa vain ulkoelektronit, joten sisempien elektronien tarkka kuvaus on turhaa ja lisää laskenta-aikaa parantamatta tuloksia. Niinpä hyvin valittu suppea kantajoukko voi olla parempi kuin huonosti valittu suuri kantajoukko. Kuitenkin esimerkiksi NMR-laskuissa myös sisäelektronit vaikuttavat ydinten

kemiallisiin siirtymiin, jolloin tehokas ulkoelektroneja hyvin kuvaava kantajoukko ei välttämättä sovellu tarkoitukseen [13].

Yleisesti käytetyt $k-nlmG$ -kantajoukot koostetaan GTO:sta [13]. Siinä k kertoo kuinka monta primitiivistä GTO:ta eli PGTO:ta muodostaa lineaarikombinaatioilla sisäorbitaalit, joita sanotaan supistetuiksi GTO:ksi (engl. contracted GTO). nlm kertoo, kuinka monta PGTO:tä käytetään valenssiorbitaalien muodostamiseen. Jos kantajoukon nimessä on kaksi arvoa nl , on kyseessä jakautunut valenssikantajoukko ja kolmen arvon nlm tapauksessa kolmesti jakautunut valenssikantajoukko. Tämä tarkoittaa sitä, että kullekin atomille valenssiorbitaaleja on kaksin- tai kolminkertainen määrä mahdollisesta minimimäärästä eli elektronien lukumäärästä, ja itse n , l ja m , kertovat, kuinka monesta PGTO:sta kukin valenssiorbitaalin jakauma muodostuu [13].

Näihin kantajoukkoihin voidaan lisätä diffuuseja funktioita tai polarisaatiofunktioita [13]. Diffuusi funktio kuvaa ytimeistä kauaksi ulottuvia orbitaaleja. Se kannattaa lisätä, jos systeemissä on helposti irtoavia elektroneja, negatiivisia varauksia tai tarkastellaan ominaisuutta, johon vaikuttaa vahvasti elektronien ja ytimen etäisyys. Diffuusit funktiot lisätään $k-nlmG$ -kantajoukkoihin kirjoittamalla + tai ++ ennen G-kirjainta. +-merkki lisää diffuusit funktiot kaikille muille kuin vetyatomeille ja ++-merkki lisää ne myös vetyatomeille. Kaikissa $k-nlmG$ -kantajoukoissa diffuusit funktiot lisätään vain s- ja p-orbitaaleille [13].

Jakautuneet orbitaalit voivat olla erikokoisia, mutta niiden muoto ei muutu [11]. Niinpä polarisaatiofunktioiden lisääminen on hyödyllistä sellaisissa tilanteissa, joissa on havaittu orbitaalien muodon muuttumista sidoksen muodostuessa [13]. Polarisaatiofunktiot kuvaavat orbitaaleja, joilla on polarisaatiofunktioita vastaavaa orbitaalia suurempi liikemäärämomentti [13]. Esimerkiksi s-orbitaalien polarisaatiofunktio on p-orbitaali ja niin edelleen. Polarisaatiofunktiot lisätään kantajoukkoihin kirjoittamalla G-kirjaimen jälkeen sulkuihin atomeille halutut polarisaatiofunktiot [13]. Ensiksi kirjoitetaan muille kuin vetyatomille halutut funktiot ja ne erotetaan pilkulla, jonka jälkeen kirjoitetaan vetyatomille halutut funktiot [13].

Esimerkiksi 6-311++G(2df,2pd)-kantajoukko muodostaa sisäelektronien orbitaalit kuudesta PGTO:sta. Valenssiorbitaaleja on kolminkertainen määrä valenssielektronien määrään. Kolmasosa niistä on tehty kolmesta PGTO:sta ja kaksi kolmasosaa vain yhdestä. Lisäksi kantajoukkokoon on lisätty diffuusit funktiot kaikille atomeille. Vetyatomille on lisäksi lisätty kaksi p-polarisaatiofunktioita ja yksi d-polarisaatiofunktio. Muille atomeille sen sijaan on lisätty kaksi d-funktioita ja yksi f-funktio.

$k-nlmG$ -kantajoukot eivät ole ainoita mahdollisia kantajoukkoja. Esimerkiksi def2-SVP, -TVP ja -QZV-kantajoukot ovat laajalti käytettyjä, koska ne ovat laskennallisesti tehokkaita ja sopivat niin HF-, DFT- kuin elektronikorrelaatiolaskentaan ja niissä voidaan käyttää hieman eri

polarisaatiofunktioita riippuen käyttötarkoituksesta [13]. Sen sijaan esimerkiksi korrelaatiokonsistentit kantajoukot, joita merkitään cc-merkinnällä (engl. correlation consistent) on suunniteltu elektronikorrelaatioenergian tarkkaa arvioimista varten, eli sopivat parhaiten elektronikorrelaatiomenetelmien käyttöön [13].

5 Sovellukset NMR-spektroskopiassa

Laskennallisella kemialla on lukuisia sovelluksia, mutta tässä tutkielmassa keskitytään *ab initio*- ja DFT-menetelmien soveltamiseen NMR-spektroskopiolla määritettyjen parametrien laskemisessa. Myös ytimellä on spin ja ytimen kokonaisspin I määräytyy sen protonien ja neutronien määrästä. Kun ytimen kokonaisspin on suurempi kuin 0, ytimellä on magneettinen momentti $\bar{\mu}$. NMR eli ydinmagneettinen resonanssi (engl. nuclear magnetic resonance) on ilmiö, joka tapahtuu, kun ydin, jolla on magneettinen momentti, asetetaan vahvaan ulkoiseen magneettikenttään ja siihen kohdistetaan radioaaltopulsseja [14]. Ydin resonoi pulssien seurauksena tietyllä taajuudella, jota kutsutaan Larmor-taajuudeksi ja joka riippuu magneettikentän suuruudesta [14].

Ydintä ympäröivät elektronit vaikuttavat magneettikentän suuruuteen lokaalisti, joten molekyylin ytimet resonovat hieman eri taajuuksilla niiden elektronisista ympäristöistä riippuen [14]. Elektronien vaikutusta magneettikenttään voidaan kuvata varjostusvakiolla σ . Kun ydinmagneettinen resonanssisignaali, eli FID-signaali, mitataan ja esitetään taajuuden funktiona, saadaan NMR-spektri [14].

Koska Larmor-taajuudet riippuvat käytetyn magneettikentän suuruudesta, ne esitetään usein kemiallisina siirtyminä [14]. Ytimen kemiallinen siirtymä δ on sen Larmor-taajuuden ero referenssiyhdisteen taajuuteen verrattuna. On sovittu, että tetrametyylisilaanin eli TMS:n kemiallinen siirtymä on nolla sen vedyille ja hiilille, ja kaikki muut kemialliset siirtymät määritetään sen avulla. Kemiallisen siirtymän ja varjostusvakion suhde on seuraava [14]:

$$\delta = \frac{\sigma^{\text{ref}} - \sigma}{1 - \sigma^{\text{ref}}} 10^6 \quad (5.1)$$

Laskennallista kemiaa voidaan käyttää NMR-spektroskopian tukena rakennemäärittämisessä. Joskus NMR-spektrin kemiallisia siirtymiä on vaikea assignoida tietyille ytimille ja laskennallinen kemia voi toimia siinä apuna. Esimerkiksi DFT-laskentaa on käytetty apuna paikkaisomeerien tunnistamisessa [15] ja siirtymämetallihydridikompleksien spektrien assignoinnissa, joissa on epätyypillisiä negatiivisia kemiallisia siirtymiä [16]. Siirtymämetalliyhdisteillä laskuissa pitää huomioida myös relativistiset vaikutukset [16], mutta niitä ei tarkastella tässä tutkielmassa.

NMR-laskut ovat vaativia, koska NMR-mittausten tuloksiin vaikuttaa muun muassa tutkitun molekyylin geometria ja käytetty liuotin. Ennen NMR-laskuja suoritetaan geometriaoptimointi, jotta laskennallisesti tutkitun molekyylin rakenne muistuttaisi mitattua rakennetta mahdollisimman paljon. Monesti myös liuottimen vaikutusta mallinnetaan molekyyylimallinnosohjelmistojen liuotinmalleilla. Liuotinmallit ovat myös laskennallisen kemiaan kuuluvia menetelmiä, mutta koska ne eivät kuulu elektronirakennemenetelmien joukkoon, niitä ei käsitellä tässä tutkielmassa.

Geometriaoptimointi suoritetaan laskemalla potentiaalienergian derivaattoja ydinkoordinaattien suhteen [2]. Derivaatat voidaan määrittää numeerisesti laskemalla potentiaalienergia monessa eri ydingeometriassa tai erilaisia gradienttimetodeja käyttämällä, joissa derivaatat määritellään analyyttisesti. Kokonaisenergian derivaatta ydinkoordinaattien suhteen löytää potentiaalienergiapinnan maksimit, minimi ja satulapisteet, mutta ei erota niitä toisistaan. Geometria on optimi potentiaalienergiapinnan minimikohdassa, joten sen löytämiseksi tulee suorittaa toinen derivointi. Parhaat geometriaoptimointialgoritmit käyttävät energian arvoja sen ensimmäisen ja toisen derivaatan kanssa potentiaalienergiapinnan minimin löytämiseen [2].

Geometriaoptimoinnin jälkeen tehdään varsinaiset NMR-laskut. Molekyylien ominaisuuksia voidaan tutkia häiriöteorian avulla tai käyttämällä muita operaattoreja kuin Hamiltonin operaattoria [17]. Lisäksi energia voidaan esittää sen derivaattojen avulla jonkin häiriömuuttujan suhteen Taylorin sarjakehitelmän avulla ja tällä tavoin tutkia jonkin häiriön vaikutusta systeemiin [17]:

$$E(P) = E(0) + \frac{\partial E}{\partial P} P + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} P^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial P^3} P^3 + \dots \quad (5.2)$$

Yhtälössä 5.2 P on jokin häiriö, ja usein se on vektorisuure.

Laskennallisen kemian avulla voidaan ennustaa NMR-spektrejä tarkastelemalla molekyyliä ulkoisessa magneettikentässä ja ottaa huomioon ytimen magneettinen momentti $\bar{\mu}$ häiriönä [17]. Ytimien magneettinen momentti ei ole todellisuudessa häiriö molekyyლისysteemiin, koska se on mukana siinä kaikissa olosuhteissa. Sitä ei ole kuitenkaan tapana ottaa huomioon elektronirakennelaskuissa, koska se harvoin vaikuttaa elektronien konfiguraatioon, vaan ydin ajatellaan pistevarauksena [17].

Kun energia esitetään sen derivaattoina ydinmagneettisen momentin suhteen, voidaan yhtälö 5.2 ilmoittaa seuraavasti (kaksiytimiselle systeemille) [17]:

$$E(\bar{\mu}_1, \bar{\mu}_2) = E(0) + \frac{\partial E}{\partial \bar{\mu}_1} \bar{\mu}_1 + \frac{\partial E}{\partial \bar{\mu}_2} \bar{\mu}_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{\mu}_1 \partial \bar{\mu}_2} \bar{\mu}_1 \bar{\mu}_2 + \dots \quad (5.3)$$

Yksinkertaiset derivaattatermit eivät vaikuta energiaan mitenkään, koska niissä ytimet eivät vuorovaikuta keskenään. Kuitenkin energian toinen derivaatta molempien ydinmomenttien suhteen kuvaa ydinten välistä kytkentää (engl. coupling). NMR-spektroskopiassa voidaankin mitata

kytkentävakio J , jonka arvo ei riipu magneettikentän suuruudesta, vaan pelkästään ydinten magneettisista momenteista:

$$J_{12} = \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{\mu}_1 \partial \bar{\mu}_2} \frac{1}{h} \quad (5.4)$$

Yhtälössä h on plankin vakio, joka ilmestyy yhtälöön, koska kytkentävakio on tapana ilmoittaa yksikössä Hz. Lisäksi magneettiset momentit pitää ilmoittaa yhtälössä yksiköttöminä. Yhtälöstä myös katoaa puolikas, koska yhtälön 5.3 seuraava kirjoittamaton termi olisi sama derivaatta, mutta derivointi μ_1 :n ja μ_2 :n suhteen suoritetaan toisin päin. Ydinmomenttien järjestys ei kuitenkaan vaikuta lopputulokseen, joten kytkentävakio voidaan vaan ilmoittaa kumman vain derivaatan avulla [17].

Myös kemiallinen siirtymä voidaan määrittää laskennallisen kemian avulla laskemalla NMR-varjostustensori σ , joka on energian toinen derivaatta magneettivuon tiheyden B ja ytimen magneettisen momentin suhteen [17]:

$$\sigma = \frac{\partial^2 E}{\partial B \partial \bar{\mu}} \quad (5.5)$$

Varjostustensori on 3×3 -matriisi, jonka jälki (engl. trace) antaa varjostusvakion suuruuden kolminkertaisena liuoksissa oleville molekyyleille [17].

Magneettivuon tiheys tietyssä pisteessä määritetään magneettikentän vektoripotentialin roottorin (engl. curl) avulla [17]. Vektoripotentiali ei ole kuitenkaan yksikäsitteisesti määritetty, vaan minkä tahansa skalaarifunktion gradientin lisääminen vektoripotentialiin ei muuta roottoria. Tämän takia vektoripotentialille määritetään keskikohta jonkin mittapisteen avulla (engl. gauge origin). Tämä johtaa NMR-laskuissa siihen, että saadaan erilaisia varjostustensoreita riippuen mittauspisteen valinnasta, kun kyseessä ei ole eksakti aaltofunktio. Laskuissa mittapiste voidaan asettaa esimerkiksi jokaisen atomin ytimeen tai sidosten keskelle. Paremmaksi tavaksi on kuitenkin osoittautunut käyttää atomiorbitaaleja, joissa on mukana mittapiste. Tätä kutsutaan mittapisteen sisältävien atomiorbitaalien menetelmäksi eli GIAO-menetelmäksi (engl. Gauge including atomic orbitals) ja siinä kantafunktioiden paikka riippuu kompleksisesta vaihevektorista. Tämän seurauksena laskuissa on mukana vain vektoripotentialien välisiä eroja, eikä mittapiste ole enää referenssi, joka vaikuttaa tulosten arvoon [17].

Cohen ja hänen tutkimusryhmänsä [18] on vertaillut lukuisia DFT-menetelmiä ja kantajoukkoja kokeellisten tulosten kanssa NMR-laskujen osalta. Tutkimusta varten 50 pientä ja keskisuurta molekyyliä geometriaoptimoitiin B3LYP-funktionaalilla 6-31G(d)-kantajoukolla ja rakenteille laskettiin 73 eri funktionaalilla protonien ja hiilten kemialliset siirtymät. NMR-laskuissa käytettiin liuotinmallina polarisoituvaa jatkumomallia eli PCM:ää (engl. polarizable continuum model). DFT-menetelmien lisäksi kemialliset siirtymät laskettiin HF-menetelmällä.

Protonisiirtymille parhaaksi funktionaaliksi määriteltiin WP04 ja hiilelle ω B97X-D. HF-menetelmä suoriutui vain yhtä DFT-funktionaalia paremmin [18].

Lisäksi tutkimuksessa tarkasteltiin kantajoukon, geometriaoptimoinnin ja liuotinmallin vaikutusta tuloksiin parhaiden funktionaalien osalta [18]. ω B97X-D-funktionaalilla määritettyille ^{13}C -siirtymille parhaaksi kantajoukoksi todettiin def2-SVP. WP04-funktionaalilla lasketuille protonisiirtymille parhaaksi määritettiin 6-311++G(2df,p)-kantajoukko. Kyseisen kantajoukon tarvitsema laskuaika oli kuitenkin yli kuusinkertainen verrattuna sitä pienempään 6-311++G(2d,p)-kantajoukkoon. Se suoriutui lähes yhtä hyvin, joten 6-311++G(2d,p) valittiin parhaaksi kantajoukoksi protonisiirtymille. Cohen ryhmineen suosittelee geometriaoptimoinnin tekemistä B3LYP-D3-funktionaalilla, hiilen sirtymiä varten kantajoukolla 6-311G(d,p) ja protonin siirtymiä varten 6-31G(d,p)-joukolla. Liuotinmallin käyttäminen myös geometriaoptimoinnissa lisäsi laskujen tarkkuutta. Niin geometriaoptimoinneissa kuin NMR-laskuissa parhaaksi liuotinmalliksi todettiin PCM-liuotinmalli [18].

6 Johtopäätökset ja yhteenveto

Ab initio- ja DFT-menetelmät pyrkivät ratkaisemaan molekyyli systeemin elektronisen kokonaisenergian ja elektronirakenteen. *Ab initio* -menetelmät käyttävät määrittämisessä aaltofunktioita. Ideaalisesti aaltofunktio muodostettaisiin ratkaisemalla elektroninen Schrödingerin yhtälö. Ensimmäinen ongelma yhtälön ratkaisemisessa tulee molekyyli systeemien useasta ytimeistä, jotka lisäävät yhtälössä olevien muuttujien määrää. Ongelman ratkaisemiseksi tehdään Born–Oppenheimer-approksimaatio, jonka seurauksena ydinten paikkaa voidaan käsitellä vakiona. Toinen suurempi ongelma on elektronien hyljintä. Sen takia jokaisen elektronin paikka riippuu muista elektroneista, eikä elektronista Schrödingerin yhtälöä voida separoida kullekin elektronille niin, että syntyisi ratkaistavissa oleva yhtälöryhmä.

Ab initio -menetelmien pohjana toimiva Hartree–Fock-menetelmä ratkaisee elektronien hyljinnästä muodostuvan ongelman tarkastelemalla eksaktin hyljinnän sijaan keskimääräistä hyljintää. Silloin Schrödingerin yhtälö voidaan muokata Hartree–Fock-yhtälöiksi, josta voidaan ratkaista miehittyneet yhden elektronin orbitaalit. Orbitaalien ratkaisemiseksi pitää kuitenkin ottaa käyttöön iteratiivinen ratkaisutapa, itseytyvän kentän menetelmä. Menetelmä lähtee liikkeelle orbitaalien arvaamisella, jotka menetelmän edetessä alkavat muistuttamaan systeemin todellisia orbitaaleja. Kun orbitaalit eivät enää merkittävästi eroa edellisen iteraatiokierroksen orbitaaleista, niiden avulla lasketaan systeemin elektroninen energia.

HF-yhtälöiden ratkaisu on vaativa prosessi, jonka takia se tehdään käytännössä aina LCAO-MO-menetelmällä, jossa aaltofunktio esitetään kantafunktioiden avulla. Tämän seuraksena HF-yhtälöistä tulee Roothaan–Hall-matriisiyhtälö, jonka ratkaiseminen on yksinkertaista tietokoneelle. LCAO-MO-menetelmää sovelletaan muillekin tutkielmassa esitetyille menetelmille.

Koska HF-menetelmä ei ota huomioon elektronikorrelaatiota keskimääräisten vuorovaikutusten tarkastelemisen takia, ei sen antama tulos vastaa systeemin koko elektronista energiaa. *Ab initio* -elektronikorrelaatiomenetelmät pyrkivät ottamaan huomioon elektronikorrelaation systeemin viritystilojen avulla. Elektronikorrelaatiomenetelmät ovat laskennallisesti vaativia, mutta jo niiden katkaistut versiot parantavat HF-menetelmällä laskettua energiaa.

Nykyisin kiinnostuksen kohteena ovat kuitenkin DFT-menetelmät, joissa kokonaisenergian laskemiseksi käytetään aaltofunktion sijaan elektronitiheyden funktiota ja energiafunktioaaleja. DFT-menetelmien ensimmäiset versiot mahdollistivat energian laskemisen niin, että muuttujien määrä ei riipu systeemin koosta, kuten HF-menetelmässä. Ne eivät kuitenkaan kyenneet elektronien liike-energian tarkkaan kuvaamiseen, jonka takia ne eivät ole enää käytössä.

Kohn–Sham-formalismiin perustuvat modernit DFT-menetelmät käyttävät HF-menetelmän orbitaaleja parantamaan liike-energian arvoa ja ottavat elektronikorrelaation ja vaihtovuorovaikutuksen huomioon E_{xc} -funktionaalilla. Funktionaalin tarkkaa muotoa ei tunneta, joten sille on esitetty lukuisia approksimaatioita. Yksi suosituimmista funktionaaleista on B3LYP, joka yhdistää monta funktionaalia kolmella kokeellisella parametrilla. Orbitaalien mukaan ottaminen johtaa siihen, että myös DFT-menetelmien tulokseen päädytään iteratiivisesti.

Niin *ab initio*- kuin DFT-menetelmien laskentaprosessissa eniten aikaa vie integraalien laskeminen, joka on helpointa Gaussiaanista funktioista koostuvalla kantajoukolla. Kantajoukkoja on lukuisia erikokoisia ja erilaisiin sovelluksiin soveltuvia. Kantajoukon valinnassa pitää tasapainottaa halutun tuloksen tarkkuus ja laskenta-aika, sillä suuri kantajoukko antaa paremman tuloksen, mutta lisää laskenta-aikaa.

NMR-laskuissa otetaan huomioon molekyylin geometria geometriaoptimoinnilla ja käytetty liuotin liuotinmalleilla sekä pyritään valitsemaan laskuihin soveltuva kantajoukko. NMR-parametreja voidaan laskea elektronisen energian derivaattojen avulla. Kemiällisen siirtymän antava varjostustensori määritetään energian toisen derivaatan ydinmagneettisen momentin ja magneettikentän suuruuden suhteen. Ydinten J-kytkentävakio voidaan määrittää ydinmagneettisten momenttien avulla. Lisäksi laskuissa pitää ottaa huomioon mittapisteriippuvuus GIAO-menetelmällä, koska LCAO-MO-menetelmän takia NMR-laskuissa käsitellään approksimoitua aaltofunktiota.

Viiteluettelo

- [1] Jensen F. 1 Introduction. In: *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2017, pp. 25–43.
- [2] Atkins P, Friedman R. 9 Computational chemistry. In: *Molecular quantum mechanics*. Oxford University press, 2011, pp. 295–337.
- [3] Atkins P, Friedman R. 7 Atomic spectra and atomic structure. In: *Molecular quantum mechanics*. Oxford University press, 2011, pp. 210–257.
- [4] Jensen F. 6 Density functional methods. In: *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2017, pp. 257–298.
- [5] Atkins P, de Paula J. Chapter 7 Introduction to quantum theory. In: *Atkins' Physical chemistry*. Oxford University press, 2014, pp. 281–310.
- [6] Atkins P, de Paula J. Chapter 8 The quantum theory of motion. In: *Atkins' Physical chemistry*. Oxford University press, 2014, pp. 316–349.
- [7] Atkins P, de Paula J. Chapter 9 Atomic structure and spectra. In: *Atkins' Physical chemistry*. Oxford University press, 2014, pp. 356–391.
- [8] Atkins P, Friedman R. 8 An introduction to molecular structure. In: *Molecular quantum mechanics*. Oxford University press, 2011, pp. 258–294.
- [9] Jensen F. 3 Hartree-Fock theory. In: *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2017, pp. 112–147.
- [10] Jensen F. 4 Electron correlation methods. In: *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2017, pp. 148–211.
- [11] Foresman J, Frisch AE. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 2nd edn. Gaussian Inc., 1996.
- [12] Campo JM del. B88 exchange functional recovering the local spin density linear response. *Theor Chem Acc* 2016; 135: 179.
- [13] Jensen F. 5 Basis sets. In: *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2017, pp. 212–256.
- [14] Atkins P, de Paula J. Chapter 14 Magnetic resonance. In: *Atkins' Physical chemistry*. Oxford University press, 2014, pp. 560–603.
- [15] Losacco GL, Cohen RD, DaSilva JO, et al. Deuterated Modifiers in Sub/Supercritical Fluid Chromatography for Streamlined NMR Structure Elucidation. *Anal Chem* 2022; 94: 12176–12184.
- [16] Castro AC, Balcells D, Repisky M, et al. First-Principles Calculation of ¹H NMR Chemical Shifts of Complex Metal Polyhydrides: The Essential Inclusion of Relativity and Dynamics. *Inorg Chem* 2020; 59: 17509–17518.
- [17] Jensen F. 11 Molecular properties. In: *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2017, pp. 365–403.

[18] Cohen RD, Wood JS, Lam Y-H, et al. DELTA50: A Highly Accurate Database of Experimental ^1H and ^{13}C NMR Chemical Shifts Applied to DFT Benchmarking. *Molecules*; 28. Epub ahead of print 7 March 2023. DOI: 10.3390/molecules28062449.