



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Kohti nukleaation mikroskooppista ymmärtämystä, osa 2: kvanttimekaniikkaa

Ville Loukonen

28. huhtikuuta 2009

*Ilmakehätieteiden ja geofysiikan osasto
Fysiikan laitos*



- johdanto & motivointia
- kvanttimekaniikkaa - Schrödingerin yhtälön numeerista ratkaisua
- käytännön esimerkki - yksi mahdollinen lähestymistapa nukleaation tutkimiseen



Nukleaatio

- nukleaatio läsnä kaikissa 1.kl faasitransitioissa
 - aerosolien synty, nanoteknologia, kvarkki-gluoni -plasman jäähtyminen...
- silti nykyinen ymmärrys kaukana täydellisestä
- kokeellinen tutkimus epäsuoraa
 - turvaututtava teoreettiseen tutkimukseen



KNT

- klassinen nukleaatioteoria
 - makroskooppinen, termodynamiikkaan perustuva ”bulkkiaineen” teoria
 - toimii omalla soveltuvuusalueellaan (systeemin hiukkasluku tarpeeksi suuri) hyvin
 - mutta lähestyttäessä mikroskooppista rajaa (systeemin hiukkasluku tarpeeksi pieni) täytyy keksiä jotain muuta
- ”jotain muuta” täytyisi olla jokin sellainen lähestymistapa, missä yksittäisten hiukkasten keskinäiset vuorovaikutukset otetaan huomioon



”jotain muuta”

- molekyyldynamiikka: atomit ”palloja” joiden välille konstruoidaan vuorovaikutuspotentiaaleja
 - ratkaistaan näiden pallojen liike newtonilaisittain
- voidaan suorittaa ”aitoja” nukleaatiosimulaatioita
 - laitetaan hiukkasia laatikkoon ja katsotaan mitä tapahtuu
- ongelmana vuorovaikutuspotentiaalit: miten tarkasti systeemiä voidaan kuvata ottamatta huomioon elektroneja?



”lisää jotain muuta”

- Monte Carlo -simulaatioilla voidaan tutkia myös nukleaatiota
- tarvitaan suuri määrä simulaatioita luotettavaan dataan
→ vuorovaikutusten kuvaus ei voi olla turhan tarkka





”vielä jotain muuta”

- kvanttimekaaniset lähestymistavat: ratkaistaan systeemin Schrödingerin yhtälö tavalla tai toisella
 - *ab initio* - ei tarvita teorian ulkopuolisia parametrejä, systeemin spesifioiminen riittää
 - pienet systeemit eikä aitoa dynamiikkaa!
- mutta: ainoa vaihtoehto systeemin tarkan kuvauksen kannalta
- olemassa myös QM/MD-hybridisaatioita
 - osa systeemistä kuvataan kvanttimekaniikalla ja loput molekyylidynamiikalla



”Solving the Schrödinger!”

- lähtökohtana ajasta riippumattoman monihiukkas-S-yhtälön ratkaiseminen jossain muodossa, enemmän tai vähemmän hyvien approksimaatioiden avulla
- nukleaatiokontekstissa halutaan/voidaan
 - löytää eri klustereille minimienergiakonfiguraatio
 - stabiilein klusteri $T=0$ K
 - laskea termodynamiikkaa statistisen fysiikan keinoin
 - saadaan klusterien muodostumisenergioita $T \neq 0$ K
- saadaan siis kvalitatiivisia ennusteita!



$\Psi(r)$ vs. $\rho(r)$

- kvanttimekaaniset lähestymistavat voidaan jakaa kahteen eri koulukuntaan
 - systeemin aaltofunktion ratkaisuun perustuviin sekä
 - tiheysfunktionaaliteoriaan (*DFT=density functional theory*) perustuviin ratkaisumenetelmiin
- aaltofunktiopohjaisissa menetelmissä ratkaistaan systeemin S-yhtälö yleensä ns. *keskimääräisen kentän approksimaatiossa* ja korjataan tätä sitten esim. häiriöteorialla
- DFTssa koko ongelma formuloidaan uusiksi tiheysfunktionaalien avulla



Aaltofunktiomenetelmien toimintasuunnitelma

- fysikaalinen älynväläys: elektronien kannalta ytimet liikkumattomia pistevarauksia (*Born-Oppenheimer -approksimaatio*)
 - jaetaan koko systeemin aaltofunktio ytimien ja elektronien aaltofunktioiden tuloksi $\Psi(\mathbf{r}_{nuc}, \mathbf{r}_{el}) = X(\mathbf{r}_{nuc})\Phi(\mathbf{r}_{el})$
- ratkaistaan elektronien aaltofunktio ytimien staattisessa potentiaalissa
 - tehdään tämä useille ytimien koordinaatikonfiguraatioille
 - saadaan 3N-ulotteinen potentiaalipinta, jolla ytimet ”liikkuvat”
- löydetään systeemin perustilan energia ja sitä vastaavat ytimien koordinaatit



- elektronien aaltofunktion ratkaiseminen kuitenkin hyvin epätriviaalia → joudutaan tekemään lisäapproksimaatioita
- oletetaan että elektronit eivät vuorovaikuta suoraan keskenään
 - yksittäinen elektroni tuntee muiden elektronien keskimääräisen vuorovaikutuksen
 - kehitetään siis monielektroniaaltofunktio yksielektroniaaltofunktioiden tuloksi (*Hartree-Fock -approksimaatio*)

$$\Phi(\mathbf{r}_{el}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$



- lisäksi kehitetään yksielektroniaaltofunktiot jonkin kantafunktiojoukon avulla (*basis set expansion -approksimaatio*),

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^m c_{i,j} f_j(\mathbf{r}_i)$$

missä c_{ij} :t ovat vakioita ja funktiot f vaikkapa ns. gaussisia funktioita

$$f_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{(2n-2-l)} e^{-\xi r^2}$$

missä N on normitusvakio, $Y_{l,m}$:t palloharmonisia funktiota, ξ jokin toinen vakio ja n , l ja m ”kvanttilukuja”.



- kvanttimekaniikan yleinen formalismi kertoo, että

$$E_0 = \langle \Phi(\mathbf{r}_{el}) | H_{el} | \Phi(\mathbf{r}_{el}) \rangle \geq E_0^{eksakti}$$

missä elektroninen hamilton on (atomiyksiköissä) muotoa

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Q_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

Q_A merkkää ytimien varauksia ja r_A ytimien ja r_i elektronien paikkoja.

- paras aaltofunktio $\Phi(r_{el})$ löydetään siis minimoimalla E_0 variaatiolaskennan keinoin



- minimointiproseduuri antaa (lopulta) ns. *Hartree-Fock*-yhtälöt

$$F_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i)$$

missä keskeinen toimija on ns. *Fockin operaattori*

$$F_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Q_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'.$$

Ensimmäinen integraalitermi vastaa elektronien välistä coulombista repulsiota ja toinen on elektronien fermionisuudesta nouseva ns. *exchange interaction*



- Fockin operaattori riippuu omista ratkaisuistaan
→ ratkaistava iteratiivisesti
- käytännössä muokataan matriisin diagonalisointiongelmaksi (ns. *Roothan-Hall* -yhtälöiksi)
- lopulta saadaan optimaalinen *keskimääräisen kentän* aaltofunktio ja sitä vastaava elektroninen energia
 - käytännössä aina lähtökohtana tarkemmille elektronikorrelaatiolaskuille



Elektronikorrelaatio

- HF-energia antaa systeemin energiasta ~99%
 - mutta puuttuva osa usein ratkaiseva esimerkiksi molekyylien välisten sidosten kuvaamisessa!
- korrelaatioenergia ($E_{korrelaatio} \equiv E_{eksakti} - E_{HF}$) voidaan huomioida monilla tavoilla
 - vähänkään suuremmille systeemeille *Møller-Plesset* -häiriöteoria lienee käyttökelpoisiin

$$H_{MP} = \sum_{i=1}^N F_i + \lambda(V_{ee} - 2\langle V_{ee} \rangle)$$



DFT

- monielektronisysteemin hamiltonin määräävät täysin elektronien lkm N sekä niihin vaikuttava ulkoinen potentiaali V_{ext} (esim. ytimien varaukset)
- 1964 Hohenberg ja Kohn osoittivat että tälläisen systeemin perustilan elektronitiheys ρ määrittää ulkoisen potentiaalin V_{ext} yksikäsitteisesti
- koska elektronitiheys ρ määrittää lisäksi elektronien lukumäärän N , määrää ρ täten systeemin hamiltonin ja sitä kautta perustilan aaltofunktion ja kaiken siitä saatavan informaation!



- siispä systeemin perustilan energia on et:n yksikäsitteinen funktionaali $E[\rho(\mathbf{r})]$
- lisäksi $\rho(\mathbf{r})$ on kolmiulotteinen funktio riippumatta systeemin koosta!
- mutta: energiaa ja elektronitiheyttä yhdistävää funktionaalia ei tunneta...



- käytännössä elektronitiheys joudutaan approksimoimaan yksielektroniaaltofunktioiden tuloksi

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

missä $\varphi_i(\mathbf{r})$:t usein samaa muotoa kuin HF-teoriassakin

- energiafunktionaali on tyypillisesti muotoa

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

missä viimeinen termi on problemaattinen ja tuntematon *exchange-correlation* -funktionaali



- jos $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ tunnettaisiin, saataisiin Schrödingerin yhtälön eksakti ratkaisu (tai no, BO-approksimaatiossa...)
- DFT:n suurin haaste onkin kehittää mahdollisimman hyviä *exchange-correlation* -funktionaaleja
 - DFT:ssä tulosten tarkkuus perustuu täysin $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$:n laatuun
 - usein funktionaaleja sovitetaan antamaan jokin empiirisesti tunnettu suure - hieman arveluttavaa...



- käytännössä laskeminen lähes identtistä HF-teorian kanssa: minimoimalla energiafunktioaali saadaan ns. *Kohn-Sham* -yhtälöt

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

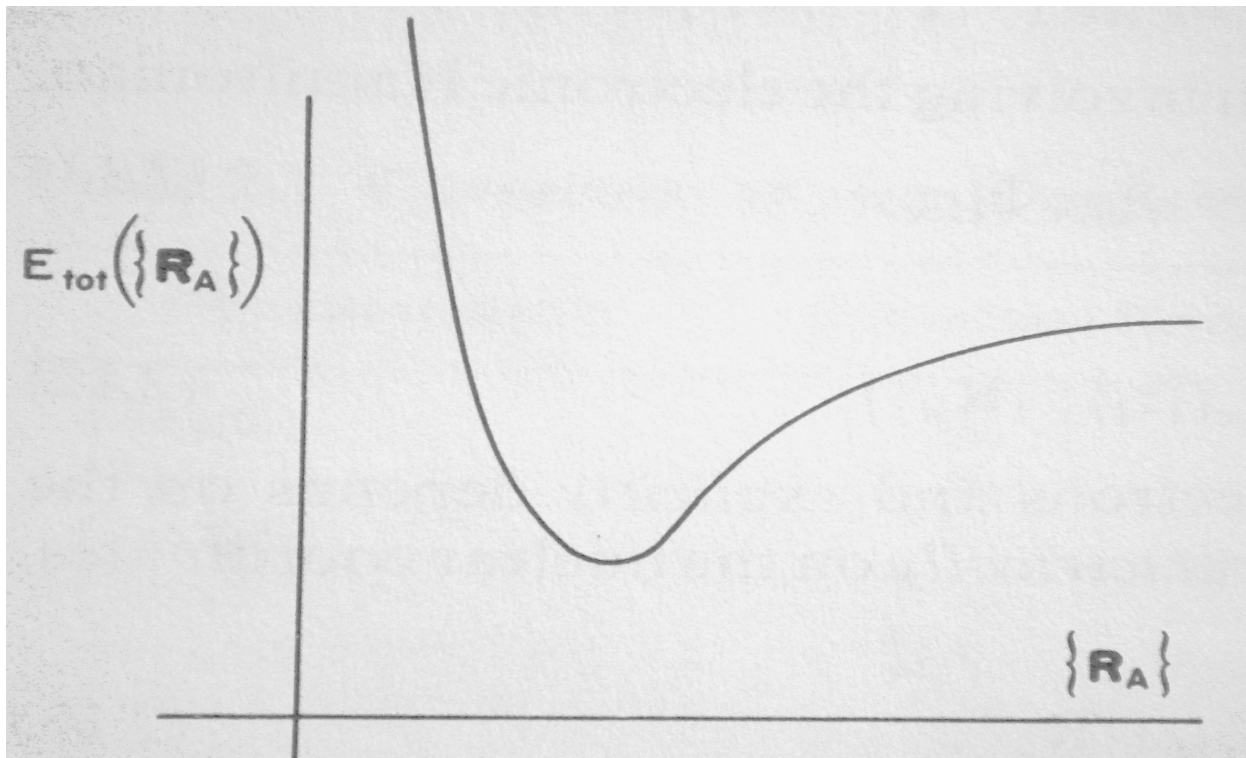
jotka on taas ratkaistava iteratiivisesti

- saadaan optimaalinen perustilan energia (tietylle ulkoiselle potentiaalille valitulla *exchange-correlation* -funktioaalilla ja kantajoukolla)



Kulminaatio

- molemmat kvanttimekaaniset keinot antavat elektronisen ongelman ratkaisuna hyperpinnan, jonka globaalista minimistä löytyy stabiilein konfiguraatio ($T=0K$)





Käytännön esimerkki

- on syytä epäillä*, että tietyt *amiinit* ”boostaisivat” *rikkihappovesi* -nukleaatiota tehokkaammin kuin (lähes) kanoninen kandidaatti *ammoniakki*
- tätä voisi tutkia laskemalla amiineja sisältävien rikkihappovesi -klustereiden muodostumisenergioita ja vertaamalla näitä vastaaviin ammoniakkia sisältäviin klustereihin
- tarvitaan siis elektroniset energiat sekä äärellisen lämpötilan korjaukset näihin

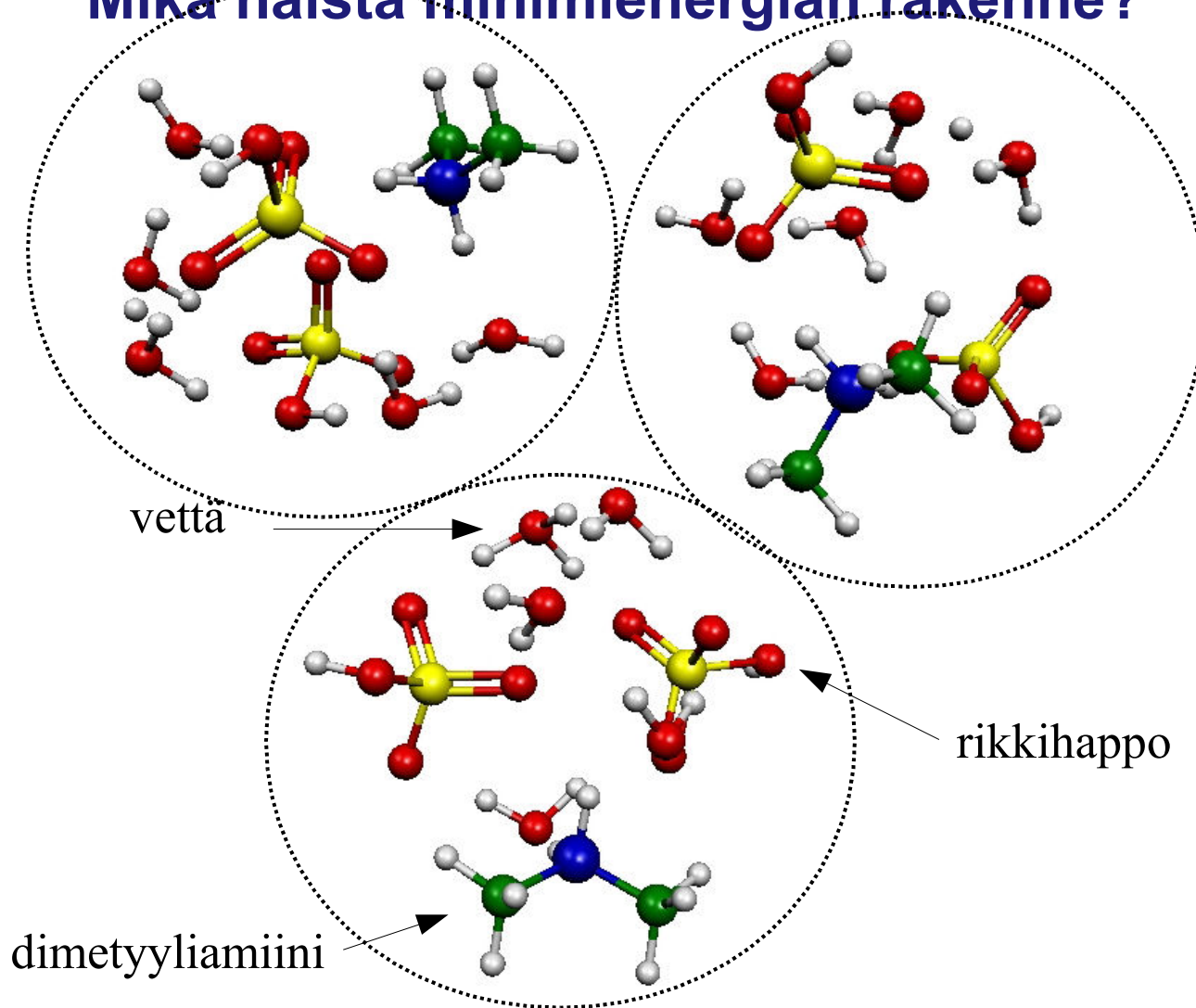
* ks. esim Mäkelä *et al.*, *Tellus* **53B**, 380 (2001)
Kurtén *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 4095 (2008)



- ensimmäinen ongelma on löytää järkeviä alkuarvauksia mahdolliseksi minimienergiakonfiguraatioksi
 - systeemin koon kasvaessa käy äkkiä hyvin haastavaksi ”nähdä” miten molekyylit ”haluavat” sitoutua rypääseen



Mikä näistä minimienergian rakenne?





- yksi tapa generoida alkuarvauksia on käyttää laskennallisesti (melko) edullista molekyyliidynamiikkaa
- DL_POLY_2* & custom-built force fields
- yksinkertaisia annealing-simulaatioita
 - usein näin saadut rakenteet parempia kuin silmämääräisesti tehdyt, mutta eivät aina

* Smith *et al*, *Molecular Simulation* **28**, 385 (2002)



- kun joukko alkuarvauksia oli generoitu joko MD:llä tai käsin, rakenteet ”optimoitiin” käyttäen DFT-pohjaista SIESTA-ohjelmaa*
 - käyttää ns. pseudopotentiaaleja sisemmille elektroneille
 - laskenta-aika skaalautuu lineaarisesti systeemin koon mukaan
 - BLYP exchange-correlation -funktionaali & DZP-kantajoukko
- DFT:n antama energia ei ehkä tarkoin mahdollinen, mutta geometria ja värähdystaajuudet luotettavia

* Soler *et al.*, *J. Phys-Condens. Mat.* **14**, 2745 (2002)



- parhaille rakenteille tarkempi ns. *single point* -energialasku TURBOMOLE*-ohjelmalla
- korkeampi teorian taso → tarkempi energia
 - aug-cc-pV(T+d)Z -kantajoukko ja toisen kertaluvun MP-häiriöteoria

* Ahlrichs *et al*, *C., Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989)



- laskettuamme stabiileimpien klusterin **energiat** & geometriat, tarvitaan vielä **termodynamiikka**

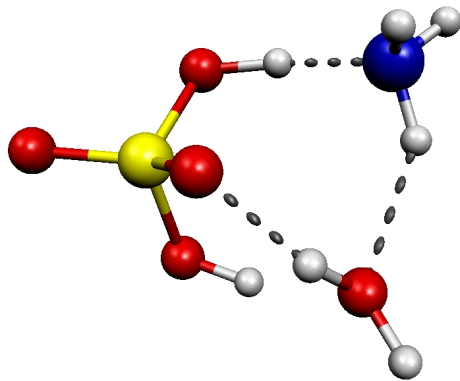
- esim. $G = E_0 + H_{\text{therm}} - TS_{\text{therm}}$

- muodostetaan tilasummat → termodynaamiset suureet
 - tilasummiin tarvitaan värähdystaajuudet
 - käytännössä pakko turvautua harmonic oscillator/rigid rotor-approksimaatioon
 - suurin epätarkkuuksien lähde!

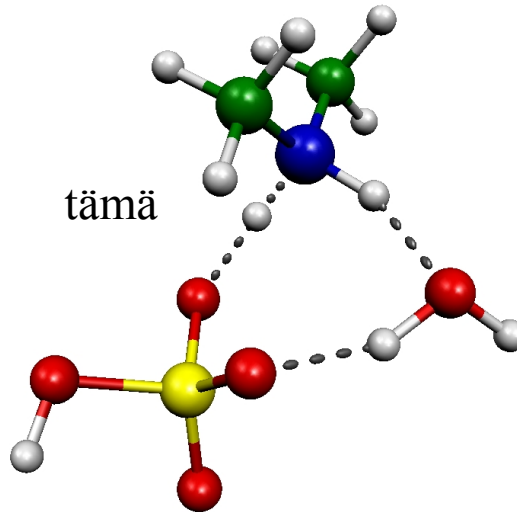


- tarkastelimme *yhtä hydroituneita* rikkihappoa sisältäviä klustereita joko ammoniakkin tai dimetyyliamiinin kanssa sekä ilman

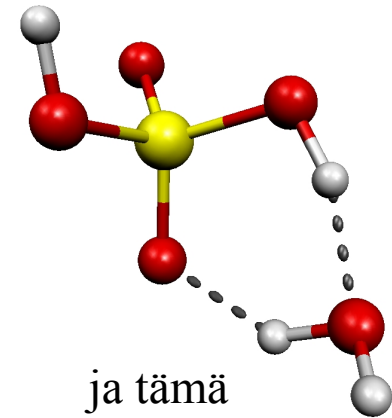
esim., tämä



tämä

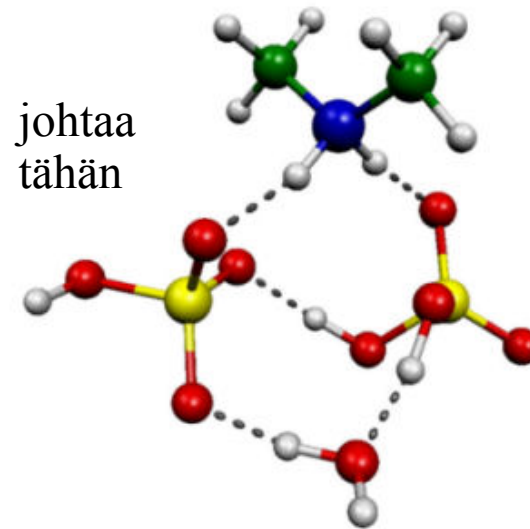
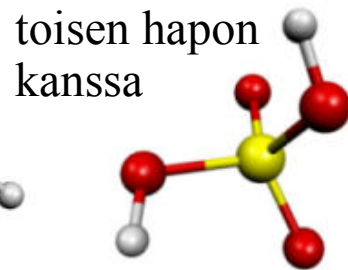
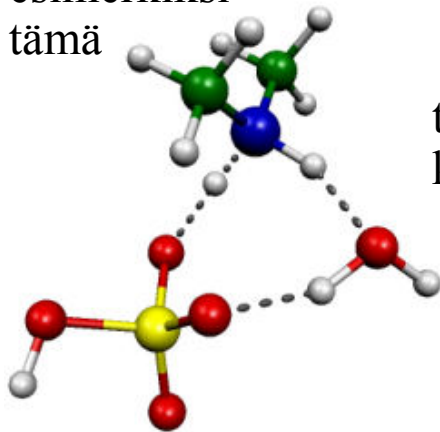


ja tämä



- ja lisäsimme klustereihin vielä yhden rikkihapon...

- Joten
- esimerkiksi
- tämä



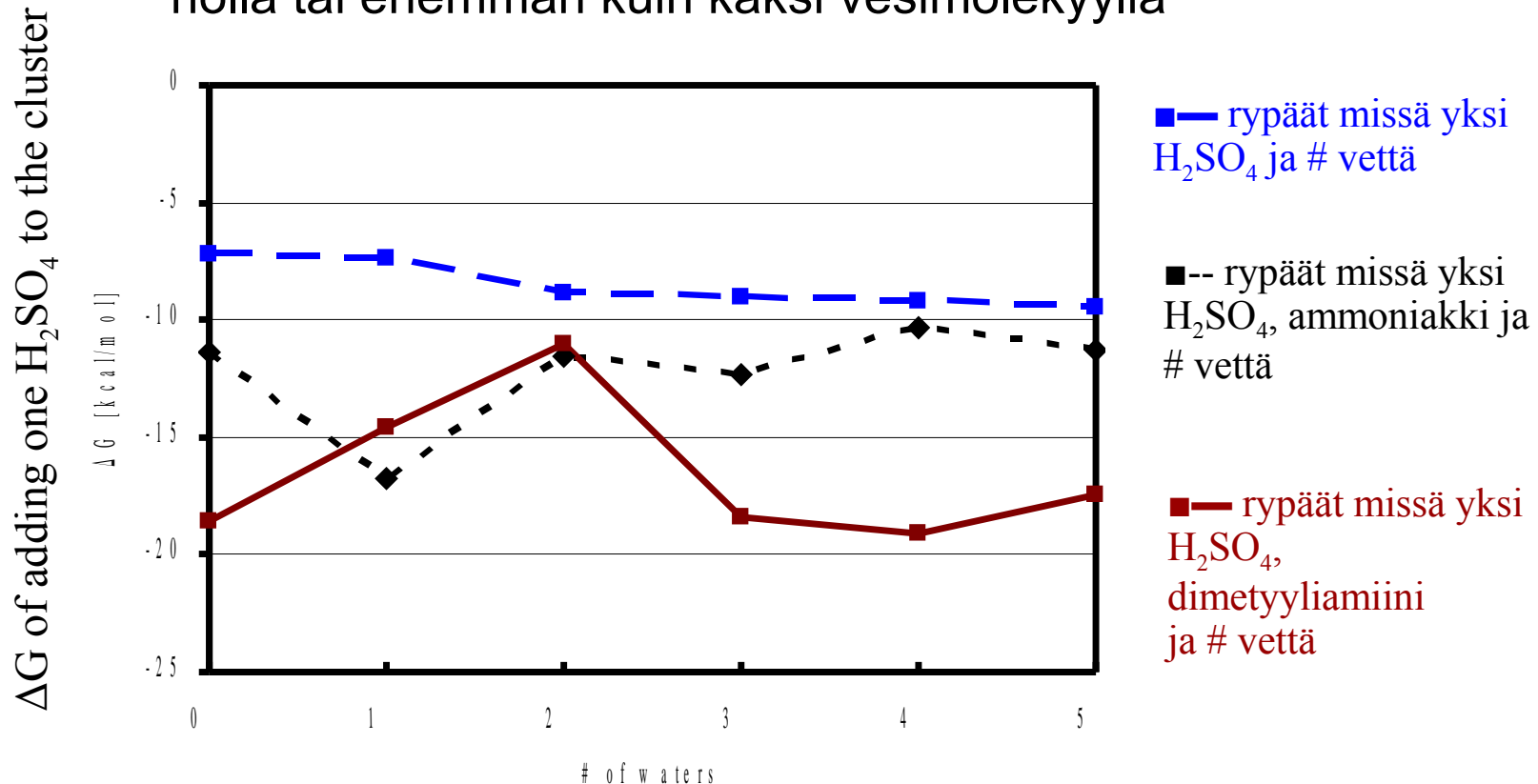
ja tätä voidaan
karakterisoida
tietyllä
muodostumis-
energialla,
 ΔG_{DIMETH}

- ...ja vertailimme saatuja muodostumisenergioita
 $\Delta G_{\text{AMMONIA}}$, ΔG_{DIMETH} sekä ΔG_{BARE}

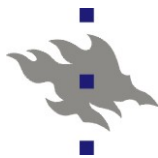


Alustavia tuloksia*

- **dimetyyliamiini** edesauttaa klusterin kasvua tehokkaammin kuin ammoniakki kun rypäässä on joko nolla tai enemmän kuin kaksi vesimolekyyliä



* Loukonen *et al.* (manuskripti työnalla)



Lähteistö

Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd edition*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, U. K. 2006

Szabo, A., Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York 1996

Parr, R. G., Yang, W. *Density-Fucntional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Uniersity Press, Inc., New York 1989

Kurtén, T., *Quantum Chemical Studies on Tropospheric Nucleation Mechanisms Involving Sulfuric Acid*, Report Series in Aerosol Science N:O 89, Aerosolitutkimusseura ry, Helsinki 2007

Niskanen, J. *Kvanttimekaniikka II*, Limes ry:n graafiset laitokset, Helsinki 2003