

**Jere Pakkanen**

**Atomien kemiallisen luonteen kuvaaminen  
tietokonesimulaation avulla**

Tietotekniikan kandidaatintutkielma

9. toukokuuta 2018

Jyväskylän yliopisto

Informaatioteknologian tiedekunta

**Tekijä:** Jere Pakkanen

**Yhteystiedot:** jējopakk@student.jyu.fi

**Ohjaaja:** Antti-Jussi Lakanen

**Työn nimi:** Atomien kemiallisen luonteen kuvaaminen tietokonesimulaation avulla

**Title in English:** Applying computer simulation in chemical characterization of atoms

**Työ:** Kandidaatintutkielma

**Sivumäärä:** 24+0

**Tiivistelmä:** Tämän kirjallisuuskatsauksen tarkoituksena on selvittää kuinka voidaan simuloida atomien toimintaa tietokoneella. Tutkielmassa tarkastellaan nykyiseen tietämykseen pohjautuen, kuinka atomeista voidaan tehdä tietokoneella laskettava malli atomien ja molekyylien vuorovaikutusten ja reaktioiden ennustamiseen. Tutkielman johtopäätöksenä todettiin, että on mahdollista havainnollistaa simulaation toimintaa visuaalisesti tietokoneen ruudulla.

**Avainsanat:** atomi, kuvaaminen, molekyyli, simulaatio

**Abstract:** The goal of this bachelor's thesis is to find out how to simulate function of atoms utilizing computers. The prediction of computer modelling on interactions and reactions of the atom and molecule based on the current knowledge is being examined in this thesis. It can be concluded that it is possible to visualize the operation of simulation on the computer screen.

**Keywords:** atom, characterization, molecule, simulation

## **Kuviot**

Kuvio 1. Taulukko paineen ja ainemäärän riippuvuudesta .....	14
Kuvio 2. Kofeiinin molekyyli rakenne .....	15

## Sisältö

1	JOHDANTO .....	1
2	ATOMIN RAKENNE .....	2
3	SIMULAATIO .....	6
	3.1 Elektronirakennesimulaatiot .....	10
	3.2 Voimakenttä metodit .....	11
4	GRAAFINEN ESITTÄMINEN .....	13
	4.1 Graafin piirtäminen.....	13
	4.2 Atomimallin mallintaminen.....	15
5	POHDINTA .....	17
	LÄHTEET .....	19

# 1 Johdanto

Atomien kemiallisten reaktioitten tutkiminen fyysisesti voi olla usein hankalaa ja vaarallista. Tämä johtuu atomien pienestä koosta, suurista reaktionopeuksista ja äärimmäisistä reaktioolosuhteista. Koska reaktioita voidaan tutkia tietokonesimulaation avulla, jotka perustuvat jo olemassaolevaan dataan ja/tai matemaattisesti johdettuihin malleihin, on mahdollista säästää aikaa sekä resursseja, havaita pienempiäkin yksityiskohtia, välttyä mittausvirheilä, mutta tarvittaessa tutkimusasetelmaa, sekä esittää helposti kokeen tuloksia. Tietokonesimulaatioita käytetään nykypäivänä esimerkiksi erilaisten hilarakenteiden tutkimiseen materiaalitieteissä, sekä lääkeaineiden ja reseptorien välisten reaktioiden tutkimiseen lääketieteessä.

Tämän tutkielman tavoitteena on kartoittaa tietokonesimulaation käyttömahdollisuuksia atomien välisten kemiallisten sidoksien tutkimisessa, sekä luoda yleiskuva siitä mitä atomien tietokonesimulaatio on. Keskeisiä tutkimuskysymyksiä, johon tämä tutkielma pyrkii etsimään vastauksia ovat: 1) Miten voimme muodostaa atomeista tietokoneella matemaattisesti laskettavan mallin? 2) Mitä esitietoja tietokone tarvitsee minimissään simulaatiotilanteesta, jotta voidaan luoda atomeista tietokoneella prosessoitava malli? 3) Tarvitaanko erilaisia simulaatiokeinoja erilaisiin tilanteisiin, vai onko olemassa yleismalli, joka toimii jokaisessa tilanteessa? 4) Miten tarkkoja ja luotettavia simulaatiot ovat? 5) Ja lopuksi, mitä erilaisia simulaatiokeinoja voidaan hyödyntää atomien simuloinnissa, sekä mitä eroavaisuuksia näillä erilaisilla lähestymistavoilla on keskenään?

Seuraavassa luvussa käydään läpi atomirakennett ja atomin käyttäytymistä. Kolmannessa luvussa keskitytään tarkastelemaan, kuinka voidaan matemaattisesti laskea atomin toimintaa, ja miten tietokoneella voidaan prosessoida näitä malleja, sekä mitä johtopäätöksiä voidaan tehdä näiden laskelmien pohjalta. Neljäs luku keskittyy käymään läpi sitä, kuinka voidaan esittää atomisimulaatiomme toimintaa graaffisesti tietokoneen näytöllä. Viidennessä kappaleessa vedetään yhteen tutkielman tulokset vastaamalla asetettuihin tutkimuskysymyksiin, sekä pohditaan mahdollisia jatkotutkimuksia.

## 2 Atomin rakenne

Koska atomien rakenteen ja toiminnan tunteminen on olennaista atomien simulaatiossa, käydään seuraavaksi läpi atomien rakennetta. Atomit koostuvat positiivisesti varautuneesta ytimestä ja sitä ympäröivistä negatiivisesti varautuneista, ja täten toisiaan hylkivistä, elektroneista (Thomson 1897), joita ydin taas vetää puoleensa. Ydin koostuu positiivisesti varautuneista protoneista (Rutherford 1911) ja myöhemmin löydettyistä varaukseltaan neutraaleista neutroneista (Chadwick 1932). Protonien määrä on ominainen jokaiselle alkuaineelle, kun taas neutronien määrä voi vaihdella alkuaineen eri isotooppien välillä. Alkuaineen elektronien määrä taas on sama kuin protonien määrä, jolloin atomin kokonaisvarauksesta tulee neutraali, ellei kyseessä ole ioni eli varautunut atomi, joka on joko luovuttanut tai vastaanottanut elektroneja. Tämän seurauksena atomilla on joko positiivinen tai negatiivinen kokonaisvaraus.

Nykyinen käsityksemme atomien toiminnasta pohjautuu Schrödingerin kvanttimekaaniseen atomimalliin (Schrödinger 1926). Tämä malli on hionut aikaisempia atomimalleja ja suurimpana erona aikaisempiin on se, että elektronien olinpaikkaa ei voi tietää määriteltynä ajanhetkenä, mutta elektronien todennäköisyydet olla tietyssä paikassa ennaltamääräämättömänä ajanhetkenä voidaan ennustaa. Toisinsanoen voidaan myös määrittellä elektronin paikka yksiselitteisesti, mutta ajanhetkeä, jolloin elektroni on kyseisellä paikalla, ei voida tietää. Schrödinger esitti mallissaan käsitteen atomiorbitaali, eli jokaiselle atomin elektronille määritellyn alueen, jossa kyseinen elektroni on tietyllä varmuusvälillä.

Schrödingerin kvanttimekaanisen mallin mukaan jokaisella atomin elektronilla on uniikki kombinaatio kvanttilukuja, jotka määrittävät elektronin. Nämä kvanttiluvut ovat pääkvanttiluku  $n$ , sivukvanttiluku  $l$ , magneettinen kvanttiluku  $m_l$  ja spinkvanttiluku  $m_s$ . Pääkvanttiluku  $n \in \mathbb{N} : n \geq 1$ , joka oli jo olemassa aiemmassa Bohrin atomimallissa (Bohr 1913), määrittää kyseisen orbitaalin energian ja koon. Koon kasvaessa elektronit voivat olla kauempana ytimestä, jolloin elektronien ja ytimen välinen vuorovaikutus heikkenee. Sivukvanttiluku  $l \in \mathbb{N} : 0 \leq l \leq n - 1$  taas määrittää minkä muotoinen orbitaali on. Sivukvanttilukua merkitään myös useammin numeroiden sijasta kirjaimilla  $s, p, d$  ja  $f$ . Magneettinen kvanttiluku  $m_l$  taas  $\{m_l \in \mathbb{Z} : -l \leq m_l \leq l\}$  määrittää elektronin energian. Viimeinen kvanttiluku on Wolf-

gangin (Mulliken 1932) teorisoima spinkvanttiluku  $m_s \{m_s \in Q : m_s = -\frac{1}{2} \text{ tai } \frac{1}{2}\}$ . Tämä luku määrittää elektronin niin sanotun pyörimisen, eli spinin. Spinin takia jokaiselle orbitaalille mahtuu kaksi elektronia, kunhan niillä on vain eri spinkvanttiluku, eli ne pyörivät eri suuntiin.

Koska elektronit ovat atomin uloin osa, ne määräävät kuinka atomi reagoi ulkoisten asioiden, eli muiden atomien kanssa. Tämä tekee atomin varaustiheydestä ja sen elektronirakenteesta keskeisimmät tarkastelukohteet, kun simuloimme atomia kemiallisen sitoutumisen näkökulmasta. Varaustiheydellä tarkoitetaan sitä varausta, mikä vaikuttaa atomin ulkopuolelle. Elektronirakenteella taas tarkoitetaan sitä, minkä kvanttilukujen määrittämiä elektroneja atomista löytyy. Jos atomi on perustilassa, sen elektronit täyttävät orbitaaleja sitä mukaan mitä pienemmän energian orbitaaleista on kyse. Tätä täyttöjärjestystä kutsutaan myös aufbauperiaatteksi, jonka esitti Niels Bohr ja Pauli Wolfgang (Housecroft 2012).

Orbitaalien täyttöjärjestykselle saadaan tehtyä hyvä yleistys muutaman säännön avulla. Tämä yleistys toimii hyvin kevyiden alkuaineiden kanssa, mutta raskaampien alkuaineiden kohdalla yleistys saattaa epäonnistua antamaan orbitaaleille todenmukaista täyttöjärjestystä. Mandelungin sääntö (Wong 1979) tarjoaa helpon tavan päättää minkä pää- ja sivukvanttiluvun orbitaaleja elektronit täyttävät aufbaun-periaatteen mukaisesti. Ensiksi orbitaalit täyttyvät kvanttilukujen  $n$  ja  $l$  summan kasvavassa järjestyksessä. Jos summa on sama kahden orbitaalin kesken, ne täyttyvät keskenään kvanttiluvun  $n$  kasvavassa järjestyksessä. Tähän otetaan huomioon vielä Hundin säännön, joka sanoo että  $n$  ja  $l$  määrittämät eri magneetikvanttilukujen orbitaalit täyttyvät ensin yhden spinin suuntaisesti. Kun kaikki pää- ja sivukvanttiluvun määrittämät orbitaalit ovat täytyneet yhden spinin suuntaisesti, jokaiselle orbitaalille tulee lisäksi toinen elektronin eri spinkvanttiluvun arvolla.

Atomien toiminnallisuus tulee esille niiden reaktioista muiden atomien kanssa. Se kuinka atomi reagoi muiden atomien kanssa, riippuu atomien suurimman pääkvanttiluvun määrittämän kuoren elektroneista. Näitä uloimman kuoren elektroneja kutsutaan nimellä valensielektronit. Atomien välinen vuorovaikutus tulee ilmi yleisimmin sidosten muodostuksessa. Atomien kyky luoda sidoksia muiden atomien kanssa riippuu energiasta. Perusidea atomien välisten sidosten takana on sama, kuin atomin orbitaalien miehitys elektronien toimesta. Elektronit pyrkivät menemään pienimmän energian tilaan. Tästä esimerkkinä on yleisesti

tunnettu oktettisääntö, eli atomi pyrkii saamaan itselleen 8 valenssielektronia. Vaikka tämä sääntö ei olekaan validi läheskään jokaisessa tilanteessa, voimme järkeillä sen toimintaa pienimmän energian kautta. Esimerkkinä tästä voimme tarkastella kevyitä alkuaineita, joiden atomeilla on uloimmalla kehällä yksi s-orbitaali ja kolme p-orbitaalia. Aiempien määrittelyjen avulla huomaamme, että atomin uloimmalle kuorelle mahtuu korkeintaan  $(1 + 3) * 2 = 8$  elektronia. Täysi elektronikuori aiheuttaa tasapainottavan voiman, joka vakauttaa atomin rakennetta tehden tästä pysyvemmän. Tämä pienentää energiatilaa, jossa atomin elektronit ovat. Jos ajatellaan vaikka kahta atomia, joilla on 7 valenssielektronia, on loogista, että molemmat atomit jakavat keskenään yhden valenssielektronin, jolloin molempien atomien rakenne vakautuu. Tämän seurauksena syntyy suotuisampi pienemmän energian tila (Housecroft 2012).

Atomien sidokset luokitellaan kolmeen eri ryhmään: kovalenttisiin, ionisiin ja metallisiin sidoksiin. Kovalenttisessä sidoksessa on kyseessä aiemman kappaleen esimerkin mukainen elektronin jakaminen. Ionisidoksessa taas toinen atomeista luovuttaa elektronin kokonaan toiselle atomille. Metallisidoksessa elektronit kulkevat vapaasti atomien välillä. Atomien väliset sidokset vaikuttavat suoraan aineen ominaisuuksiin. Esimerkiksi metallisidoksen vapaat elektronit kuljettavat sähkövirtaa ja lämpöä, eli elektronien liikettä hyvin, josta johtuikin metallien hyvä sähkön- ja lämmönjohtavuuskyky sekä niiden helppo muokattavuus. Saamme siis tietää paljon aineesta jo sen sidoksen tyypin perusteella. Tosin yleisesti aineen tämänkaltaisten fyysisten ominaisuuksien tutkiminen onkin helpompaa tehdä mittauskokeilla, kuin ohjelmoida simulaatio kyseisen tutkimista varten. Käymme seuraavassa luvussa tarkemmin läpi mitä simulaatiossa pystymme laskemaan ja mitä edes ylipäättänsä kannattaa laskea (Housecroft 2012).

Alkuaineiden atomien muodostaessa sidoksia muihin atomeihin syntyy yhdisteitä, ja yhdisteiden eriteltävästä alkioista puhuttaessa käytetään termiä molekyyli. Yleensä atomien välisistä vuorovaikutuksista puhuttaessa, puhutaankin juurikin yhdisteiden sisäisistä sidoksista, joita käsiteltiin aiemmassa kappaleessa. Atomien välisten sidoksien lisäksi myös molekyylien välillä on vaikuttavia voimia. Näille voimille on yhteistä se, että ne kaikki aiheutuvat molekyylin sisäisistä varaustiheys eroista, jolloin molekyyli ikään kuin polarisoituu magneetin tavoin. Nämä molekyylien väliset vuorovaikutukset voidaan luokitella seuraviin ala-



luokkiin. Ioni-dipolisidokset ovat vuorovaikutuksia, joissa varautunut atomi tai molekyyli vetää puoleensa neutraalia molekyyliä, jolla on niin korkea tai matala paikallinen varaustiheys, että kyseinen varausalue vetää ionia puoleensa. Dipoli-dipolisidokset ovat molekyylienvälisiä voimia, joissa kahden neutraalin molekyylin paikalliset varaukset vetävät toisiaan puoleensa. Vetysidos taas on vedyn vuorovaikutus happi-, typpi- tai fluoriatomin vapaaseen elektronipariin. Vetysidos eroaa muista molekyylin välisistä vuorovaikutuksista siten, että se voi myös löytyä yksittäisten molekyylien sisältä. Viimeisenä molekyylien välisenä vuorovai-kuttavana voimana on van der Waalsin voimat. Van der Waalsin voimat ovat heikoimpia molekyylienvälisiä voimia, ja ne johtuvat molekyylien sisäisten elektronitiheyksien satunnaisista muutoksista. Tällöin molekyylit polaroituvat muodostaen dipolimaisia vuorovaikutuksia molekyylien kesken (Housecroft 2012).

### 3 Simulaatio

Kun atomeita simuloidaan on otettava huomioon että, asioiden tapahtumia ei voi kuvata enää täydellisesti klassisen mekaniikan keinoin, vaan joudutaan turvautumaan kvanttimekaniikkaan. Tässä kvanttiluonteessa piileekin atomitason simulaation suurin haaste, joka juontaa pohjansa siitä, että ei voida yksiselitteisesti ennustaa tarkalleen miten kvanttimekaaninen mallimme toimii. Luvussa kaksi tarkasteltiin Schrödingerin (Schrödinger 1926) kvanttimekaanista atomimallia, jossa elektronien paikkaa pystyttiin rajaamaan tietyllä varmuudella tietylle alueelle. Näitä alueita kutsuttiin nimellä orbitaalit, ja ne ovat johdettu Schrödingerin aaltoyhtälöstä. Alhaalla on esitetty ensimmäisenä Schrödingerin yhtälön ajasta riippumaton yleinen muoto (3.1) ja sen alapuolella on yhtälön ajasta riippumaton muoto partikkeleita kuvaavalle Schrödingerin yhtälölle (3.2).

$$\hat{\mathbf{H}}|\Psi\rangle = \mathbf{E}|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \mathbf{V}(r) \right] \Psi(r) = \mathbf{E}\Psi(r) \quad (3.2)$$

Yhtälössä  $\hat{\mathbf{H}}$  on Hamiltonin operaattori, joka vastaa kvanttimekaanisen systeemin kokonaisenergiaoperaattoria  $\mathbf{E}$ . Alemmassa yhtälössä Hamiltonin operaattori on avattu kineettiseen energiaan ja potentiaalienergiaoperaattoriin  $\mathbf{V}(r)$ .  $\hbar$  on redusoitu Planckin vakio, eli luonnonvakio, joka kertoo fotonin energian riippuen säteilyn taajuudesta, jaettuna  $2\pi$ :llä, jotta energia voidaan esittää kulmataajuudesta riippuvana.  $\nabla^2$  on Laplacen operaattori. Muuttuja  $\mu$  taas on hiukkasen massa ja lopuksi  $\Psi$  ilmaisee aaltofunktiota, joka toteuttaa yhtälön.

Koska aaltoyhtälö voidaan ratkaista tarkasti vain yhdelle hiukkaselle, on kyseinen ratkaistavissa vain atomeille, joilla on yksi elektroni. Tämä johtuu siitä, kun lasketaan toisen elektronin mahdollista olinpaikkaa, joudutaan ottamaan huomioon myös ensimmäisen elektronin vuorovaikutus. Tällöin kumminkin tulee ongelma. Koska ei tiedetä tarkalleen missä ensimmäinen elektroni edes oli, niin sen vuorovaikutusta ei voida laskea, koska hiukkasten välinen matka vaikuttaa niiden välisiin vuorovaikutuksiin. Periaatteessa ainoa yksielektroninen atomi on vety, mutta myös jotkut ionit täyttävät tämän ehdon, jos niillä sattuu olemaan vain

yksi elektroni. Tästä esimerkkinä  $Li^{+2}$ . Nämä atomit ovat siis ainoita, joille aaltoyhtälö voidaan ratkaista ja tästä johtuen vain näille atomeille voidaan laskea tarkalleen orbitaalit. Tätä tulosta voidaan kumminkin käyttää muiden atomien orbitaalien arvioimiseen. Vaikka vedylle onkin vain yksi elektroni yhdellä orbitaalilla, joka on ei virittyneessä tilassa orbitaali 1s, sille voidaan laskea imaginäärisiä orbitaaleja. Toisinsanoen lasketaan vedyn elektronin olinpaikkaa tietyllä varmuusvälillä, jos kyseinen elektroni olisikin virittätynyt eri energiatasolle. Mitä lähempänä yksielektronista atomia tarkasteltava atomi on rakenteeltaan, sitä tarkemmin voidaan arvioida sen atomin orbitaaleja kun käytetään vedylle laskettuja imaginäärisiä orbitaaleja.

Kun Schrödingerin yhtälö vedylle on ratkaistu, saamme vastaukseksi kaksi funktiota: radiaalifunktion ja palloharmoninen funktion. Palloharmoninen funktio ilmaisee suuntaa. Radiaalifunktion normitetun muodon x-akselin arvo kertoo taas etäisyyden ytimeistä ja y-akselin arvo taas antaa prosentuaalisen mahdollisuuden elektronille olla kyseisessä pisteessä. Koska aaltofunktio on jatkuva, se voidaan integroida. Tästä voidaan siis laskea mahdollisuus millä etäisyydellä elektron on ytimeistä ennaltamäärätyllä varmuudella. Tämä tapahtuu selvittämällä x seuraavasta funktiosta.  $\int_0^x |\Psi^2| = p$ , jossa p on tahdottu varmuusväli ja  $|\Psi^2|$  on elektronin olinpaikan mahdollisuutta kuvaava radiaalijakaumafunktio.

Kun on saatu keinot teoreettisesti arvioida yksittäisen atomin toimintaa, voidaan ruveta tarkastelemaan sen toimintaa muiden atomien kanssa. Brazdovan kirja (Brazdova ja Bowler 2013) kertoo, että tässä vaiheessa on mietittävä minkälaista simulaatiota halutaan tehdä, sillä erilaiset simulaatiotekniikat toimivat tietyissä tilanteissa paremmin kuin toiset. Simulaatiokeinon valinnassa suurimmat valintaperiaatteet ovat simulaation tarkkuus ja simuloitavan systeemin koko. Systemillä tarkoitamme tässä tapauksessa simuloitavaa tilannetta, joka on meidän tapauksessa tutkittava atomien välillä tapahtuva tilanne. Systeemin alkio on taas simulaation pienin käsiteltävä osa, joka on joko atomin hiukkaset (3.1), atomi, molekyyli tai usean atomin muodostama erillinen osa (3.2). Pienissä systeemeissä pienetkin eroavaisuudet voivat olla hyvin tärkeitä tutkitun asian kannalta, kun taas isossa järjestelmässä oletettavasti kyse on kokonaisuudesta, jolloin toleranssi pieniä virheitä kohtaan kasvaa. Systeemin koon kasvaessa simulaation vaatimien laskutoimitusten määrä kasvaa yleensä eksponentiaalisesti. Tämä johtuu siitä, että suuremmissa systeemeissä ensinnäkin on enemmän alkioita

joille meidän täytyy suorittaa laskutoimituksia, ja toiseksi isommissa systeemeissä reaktioiden ajat ovat yleensä pidempiä, koska meillä on enemmän keskenään vaikuttavia atomeita. Pidempien reaktioaikojen takia, yleensä ennaltamäärätty, simulaation lopetusehto on pidemmän ajan päässä. Eli pienien systeemin tarpeet liittyvät yleensä tarkkuuteen, kun taas suurien systeemien tapauksessa optimointi voi olla lopputuloksen tarkkuutta tärkeämpää, jotta simulaatio pystyisi laskemaan tutkimuksen kannalta hyödyllisiä tuloksia käytännöllisessä ajassa. Esimerkkinä simulaatioiden mahdollisesti vaatimasta laskutehosta voidaan tarkastella Matsumoto, Saito ja Ohmine 2002 molekyyliidynamiikka (eng. molecular dynamics) simulaatiota, joka simuloi 512 vesimolekyylin jäätymistä yhden mikrosekunnin ( $1 \times 10^{-6}$  s) ajan. Simulaation aika-askel oli 1 femtosekunti ( $1 \times 10^{-15}$  s), eli simulation tila jouduttiin laskemaan  $10^9$  kertaa. Matsumoto simuloi kyseistä jäätymistä 6 kertaa ja jokainen simulaatiokerta vei supertietokoneelta useita kuukausia. Vain yksi hänen simulaatioistaan tuotti lopulta onnistuneen kiderakenteen. Matsumoton tutkimuksesta tulee myös hyvin ilmi se, kuinka epätarkasti simulaatioiden pohjana toimiva kvanttimekaaninen malli selittää asioita.

Tärkeä konsepti atomien simuloinnissa on Brazdovan (Brazdova ja Bowler 2013) kuvailema simulaatiosolu (eng. simulation cell). Tämä on määrätty alue, jonka sisällä olevien atomien toimintaa tarkastelemme. Alue on yleensä määritelty etukäteen, mutta tämän tilan ei ole välttämätöntä olla kuutio, vaan myös muut epäsäännölliset kolmiulotteiset muodot kelpaavat. Alueen rajauksen tarkoituksena on tuottaa realistisesti laskettavissa oleva tilanne, koska yleensä simuloitavat systeemit sisältävät niin useita atomeja, että nykyteknologialla ei voida laskea koko systeemin toimintaa edes yhden aika-askeleen ajalta. Tällöin simulaatiosolu määrittää kokonaan simuloitavan systeemin tilan ja vaikka tämä johtaakin siihen, että lopputulos tulee olemaan aproksimoitu, aproksimoimiselta ei voida välttyä atomitason kvanttiluonteen takia. Koska simulaatiosolu esittää koko systeemin tilaa, onkin yleensä tärkeää että simulaatiosolu pyritään määrittämään niin, että simulaatiosolua toistamalla saadaan määriteltyä koko systeemi. Tilanne, jossa atomi yrittäisi karata simulaatiosolusta voidaan hoitaa monella tapaa, mutta yksi tapa on että poistetaan atomi simulaatiosolusta ja luomme identtisen atomin simulaatiosolun vastakkaiseen seinään samaan kohtaan. Tällöin voimme ajatella että simulaatiosolujen toistetussa rakenteessa atomi on lähtenyt simulaatiosolusta ja siirtynyt viereiseen soluun.

Aiemmassa kappaleessa mainittu simulaation lopetusehto on tilanne, johon simulaatio on suunniteltu pysähtyvän. Tämä tilanne on yleensä ennaltamäärätty ja yleisimpiä pysähtymistilanteita atomitason simulaatioissa ovat: tietynlaisen molekyyli-rakenteen syntyminen, systeemin saavutettua minimienergiatila, jonkin ulkoisen arvon (kuten lämmön tai paineen) saavuttaessa ennaltamäärätyn arvon tai simulaatiolle määritetyn ajan kuluessa loppuun. Lopetusehto on yleensä juuri keskeinen tutkimuskohteen tutkittava asia ja yksi simulaatio voi sisältää useita pysähtymisehtoja. Ajan ollessa lopetusehtona, ei aika yleensä itsessään kumminkaan liity tutkittavaan asiaan, vaan simulaatio on suunniteltu pysähtymään tietyn ajan jälkeen, koska simulaation laatijat pitävät epätodennäköisenä, että kyseinen simulaatio tuottaisi enää tutkimuksen kannalta lisää hyödyllisiä tuloksia kohtuullisessa ajassa simulaation ajon aikana.

Lopetusehdon lisäksi, jokaisella erilaisella simulaatiotavalla on yhteistä se, että simulaatio tarvitsee lähtöarvot. Vaaditut lähtöarvot vaihtelevat riippuen siitä mitä asioita simulaatio on luotu ottamaan huomioon. Kaikille simulaatiolle yhteisenä lähtöarvona on kumminkin se, missä atomit sijaitsevat simulaatiosolussa, kun simulaatio alkaa ja mikä on aika-askelen pituus, jos kyseistä ei ole kovakoodattu osaksi simulaation toteutusta. Aika-askel mainittiin aiemmassa kappaleessa, mutta tarkempaan määritelmänä aika-askeleella tarkoitetaan aikaa, joka on kulunut simulaatiossa viimeisestä simulaation tilan laskemisesta. Lyhyempi aika-askel siis tarkoittaa sitä että saadaan tarkempia lopputuloksia, mutta simulaation tila joudutaan laskemaan useammin, joka johtaa simulaation pidempään ajoaikaan. Muita mahdollisia lähtöarvoja voivat olla ulkoiset vaikuttajat, kuten esimerkiksi paine ja lämpötila, jos kyseiset vaikutukset ovat relevantteja simuloitavan tilanteen tapauksessa ja simulaatio on suunniteltu ottamaan niitä huomioon.

Brazdovan (Brazdova ja Bowler 2013) mukaan voidaan tehdä hyvin karkean jako atomien-simulaatiotapoihin sen mukaan, miten laskennallisesti käsitellään simulaatiossa olevia atomeita. Simulaatiot voidaan jakaa elektronirakennesimulaatioihin ja voimakenttä metodeihin pohjautuviin simulaatioihin. Elektronirakennesimulaatioissa lasketaan erikseen jokaisen elektronin vaikutus. Voimakenttä metodeissa taas eiota huomioon yksittäisiä elektroneja, vaan käsitellään jonkin alkeisyksikön, joko atomin, molekyylin tai muun atomitason rakennetta ja/tai näiden välisiä reaktioita käyttämällä aikaisemmin saatuja arvoja.

Tämä jako ei kumminkaan ole ihan aina suoraan liitettyä simulaation toteutukseen, sillä esimerkiksi aiemmin mainitut MD simulaatiot voivat olla toteutettuna myös klassisen fysiikan keinoin kvanttimekaniikan sijasta. Tällöin voidaan käsitellä atomeita esimerkiksi kovina palloina, jotka törmäilevät toisiinsa, ja elektronien kvanttimekaaninen luonne jätetään kokonaan huomioimatta. Vaikka klassisen fysiikan toteutus jättäisikin kvanttimekaanisen luonteen huomioimatta, voi toteutuksen kvanttimekaniikan huomioimattomuuden aiheuttamien epätarkkuuksien kokoluokka pienentyä niin pieneksi, ettei sillä ole enää suurta merkitystä, jos tutkittava asia tapahtuu atomitasoa paljon suuremmalla skaalalla. Tomas Hansson kertoo artikkelissaan (Hansson, Oostenbrink ja Gunsteren 2002), että MD simulaatioita käytetään nykypäivänä esimerkiksi nesteiden ominaisuuksien määrittämiseen ja molekyylien toiminnallisten ryhmien sitoutumisen tutkimiseen. Sen käyttö on yleistä varsinkin sellaisten systeemien tutkimisessa, joissa systeemin atomien ja/tai molekyylien energiatilat muuttuvat lämmön ja/tai paineen muutoksen takia.

### **3.1 Elektronirakennesimulaatiot**

Elektronirakenteeseen pohjautuvilla simulaatiometodeille on yleistä se, että ne ovat niin kutsuttuja *Ab initio* simulaatioita. *Ab initio* (Latinaa, tarkoittaa alusta alkaen) simulaatioissa ei käytetä valmiiksi laskettuja arvoja, vaan ainoat simulaation tarvitsemat arvot, simulaation lähtökohdan lisäksi, ovat luonnonvakiot, kuten esimerkiksi elektronien varaus. Tämän etuna on se, että simulaatio toteuttaa hyvin kvanttimekaniikan periaatteita ja simulaatiota voidaan käyttää elektronirakenteiden muuttumisen tutkimiseen, koska elektronirakenteen muutokset on laskettu alusta lähtien. Tosin kaiken tämän hintana on suuri vaadittava laskuteho, koska joudutaan laskemaan jokaisen elektronin paikan jokaisella aika-askeleella.

Ensimmäisimpiä ilmestyneitä tapoja aproksimoida Schrödingerin yhtälöä usean elektronin tilanteessa, eli aproksimoida atomeiden elektronien olinpaikkaa, on Hartree-Fock metodi. Artikkelissa (Møller ja Plesset 1934) Møller kertoo, että Hartree-Fock metodissa arvioidaan monielektronisen systeemin aaltofunktiota. Tämä tapa ei kumminkaan ottanut huomioon Paulin kieltoääntöä, jonka mukaan kaksi elektronia ei voi olla samalla orbitaalilla samalla spinarvolla. Myöhemmin tähän keksittiin ratkaisu, jossa käytetään Slaterin determinanttia (Slater 1951). Tällöin saamme aaltofunktion, joka kuvaa jokaisen elektronin olinpaikkaa

aprosimoituna ja ottaa huomioon elektronien spinin, esitettynä alla olevassa muodossa 3.3.

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \cdots & \varphi_1(q_n) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \cdots & \varphi_2(q_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(q_1) & \varphi_n(q_2) & \cdots & \varphi_n(q_n) \end{vmatrix} \quad (3.3)$$

Kyseisessä yhtälössä  $N$  tarkoittaa elektronien määrää.  $\varphi_n(q)$  kuvaa  $n$ :nen elektronin paikkaa sen spinarvo  $m_l$  mukaanlukien. Ja lopuksi  $\Phi$  kuvaa meidän aproksimaatiota Schrödingerin aaltofunktiolle. Hartree-Fock toimii pohjana useille elektronirakenteeseen pohjautuviin simulaatio metodeille, joista käytetään nimeä post-Hartree-Fock menetit. Näiden metodien tarkoitus on arvioida tarkemmin elektronien välisiä vuorovaikutuksia johtuen näin ollen tarkempiin lopputuloksiin.

## 3.2 Voimakenttä menetit

Voimakenttä menetit ovat hyviä, kun halutaan tutkia molekyylien välisiä vuorovaikutuksia, kuten esimerkiksi aiemmassa luvussa käsiteltyjä van der Waalsin voimia. Voimakenttä metodeissa käytetään jo aiemmin kokeellisesti mitattuja ja/tai aiemmista simulaatioista saatuja arvoja useiden atomien muodostamien kokonaisuuksien määrittämiseen, joita käytetään kun lasketaan atomien ja molekyylien välisiä interaktioita. Tämä metodi on huomattavasti nopeampi elektronirakenteeseen pohjautuviin metodeihin verrattuna, koska vältytään laske-  
masta erikseen jokaisen elektronin olinpaikkaa. Simulaatio metodin varjopuolena on tosin se, että elektronirakenteen muutoksen seuraaminen simulaation edetessä ei ole enää mahdollista. Voimakenttä menetit eroavat kumminkin keskenään hyvin paljon ja tämä riippuu siitä mitä aiemmista tutkimuksista käytettyjä arvoja käytetään, kun tehdään simulaatiota.

Esimerkkinä voimakenttä metodeista on Weinerin artikkelissa (Weiner ym. 1984) esitetty nukleiinihappojen (DNA ja RNA) ja proteiinien molekyylimekaaninen (eng. molecular mechanics) simulaatio, joka oli aikanaan yleistettävien atomisimulaatio artikkelin kirjoittajien mukaan. Tässä simulaatiossa käytettiin aiemmin kokeellisesti mitattuja arvoja, muun muassa alkuaineiden välisten sidosten pituuksien ja sidoksien välisten väännön määrittämiseen,

sekä aiemmin ab initio kvanttimekaanisessa simulaatiossa laskettuja sähköisiä potentiaaleja. Tutkijoilla oli saatavilla useita eroavia arvoja lähtöarvoiksi simulaatiota laatiessan, joten he testasivat simulaatiota eri lähdearvoilla ja vertasivat simulaation tuloksia siihen, mitä kyseisen simulaatiotilanteen olisi pitänyt tuottaa tulokseksi aiempien tutkimusten perusteella. Tällä tavoin he tutkivat mitkä arvot tuottivat tarkimpia tuloksia heidän simulaatiossaan, ja näin he onnistuivat hienosäätämään simulaationsa tarkkuutta.



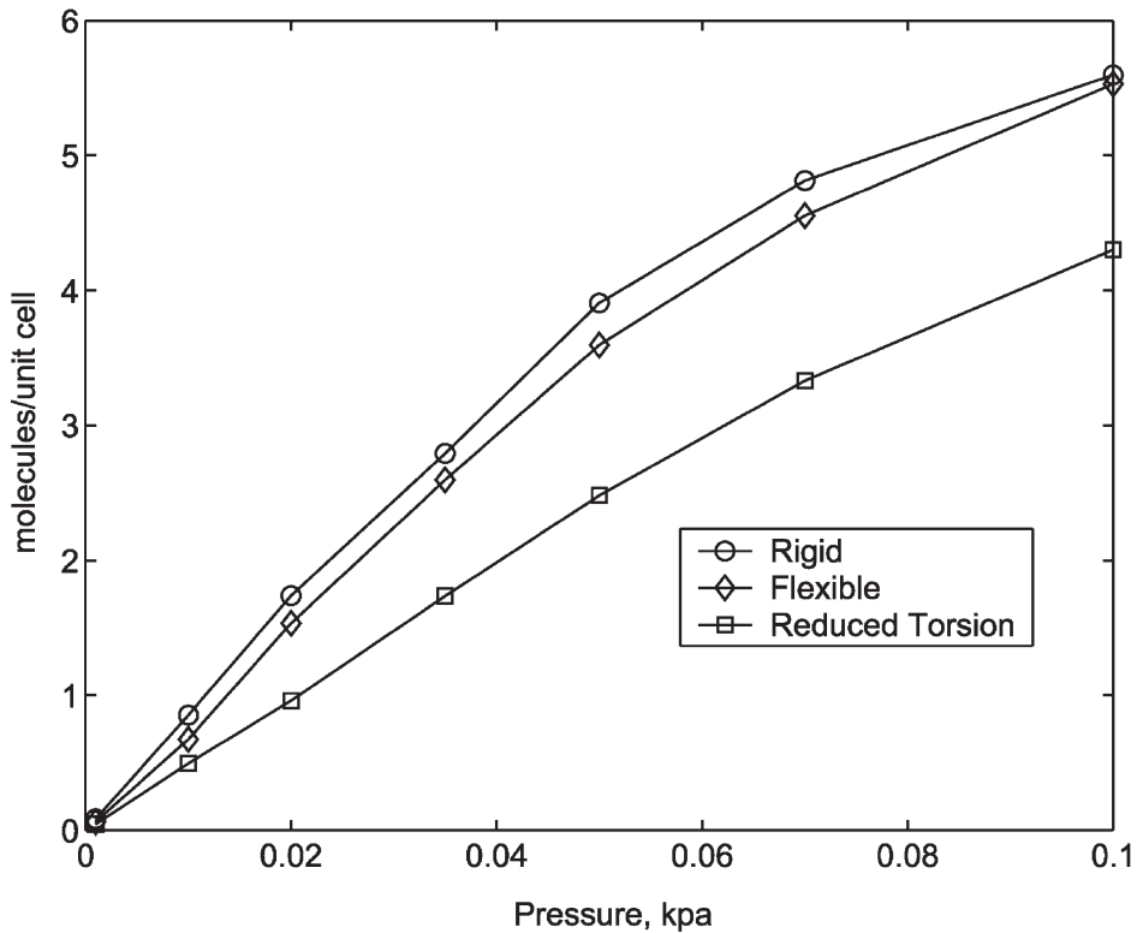
## 4 Graafinen esittäminen

Jotta simulaation tulos olisi helpompi ymmärtää, simulaation tulosta on visualisoitava jotenkin. Simulaatiossa tulee olemaan hyvin paljon dataa laskennan päätyttyä, joten on tärkeää osata suodattaa niistä vain olennainen esitettäväksi. Kun tutkimuksen näkökulmasta tärkeä data on saatu simulaatiosta ulos, on aika miettiä, kuinka kyseistä informaatiota olisi selkeintä esittää. Tapoja on monia, mutta eniten käytetyimmät tavat on graafin luominen tai atomirakenteen mallintaminen.

Reaaliaikainen tulosten esittäminen on yleensä turhaa, koska simulaatioiden tutkimuksen kannalta kiinnostavan asian löytäminen on yleensä ohjelmoitu simulaation lopetusehdoksi. Tällöin säästetään kuvan piirtämiseen käytettyjä laskentatehoja simulaation tilanteen päivittämiseen. Simulaation aika-askel voi myös olla niin lyhyt, että vaikka jokaisen aika-askeleen tilanteesta piirrettäisiin kuva ja näitä kuvia esitettäisiin reaaliaikaisesti ruudulla, tämän visuaalisen syötteen katsominen veisi liian kauan aikaa. Tästä esimerkkinä Matsumoto, Saito ja Ohmine 2002 simulaatio. Aikaisemmassa luvussa laskettiin, että simulaation tila jouduttiin päivittämään miljardi kertaa. Jos oletetaan, että näitä kuvia katsoittaisiin videolta, jossa kuva päivittyy 60 kertaa sekunnissa, menisi siihen aikaa  $\frac{1000000000}{60 \frac{1}{s}} = 16666666.7$  sekuntia, joka on noin 193 päivää, eli vähän reilu puoli vuotta. Liikkuvaa kuvaa voi tietenkin nopeuttaa. Tämä tapahtuu esimerkiksi piirtämällä vain joka toinen simulaation aika-askeleen tilanne tai nostamalla kuvanpäivityksen taajuutta. Molemmissa tapauksissa on mahdollista, että kuvan tarkkailijalta jäisi jotain havaitsematta, joko siksi että ihmissilmä ei ehdi huomioimaan yksityiskohtia kun kuvanpäivitys taajuus on suuri, tai että simulaation seurannan kannalta mielenkiintoinen asia on tapahtunut simulaation aika-askeleen aikana, josta ei ole piirretty kuvaa. Tämän takia kannattaa siis jättää simulaation seuraaminen tietokoneen vastuulle, jos se on vain mahdollista.

### 4.1 Graafin piirtäminen

Graafi soveltuu hyvin tilanteisiin, joissa tutkimme esimerkiksi kahden kvantitatiivisen arvon korrelaatiota. Esimerkiksi Guptan artikkelissa (Gupta ym. 2003) seurattiin simulaation pai-



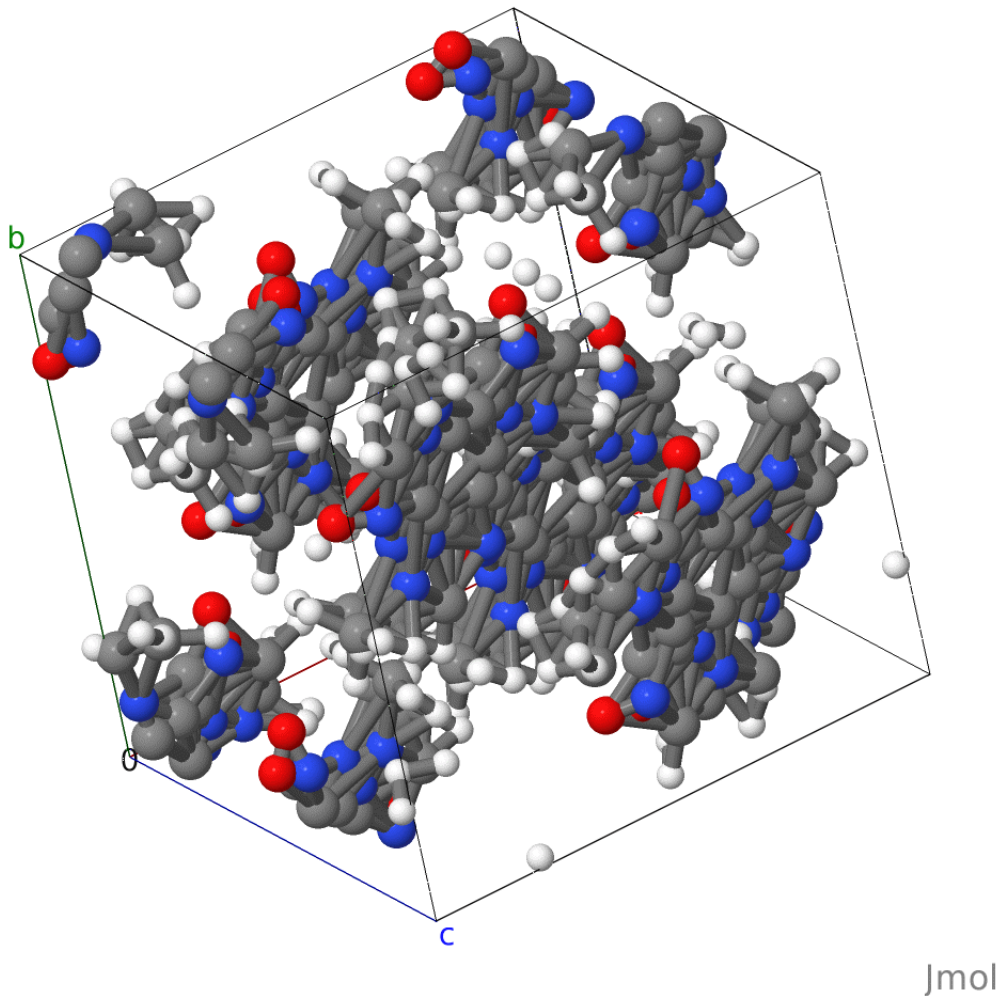
Kuvio 1. Taulukko paineen ja ainemäärän riippuvuudesta

neen muutosta, kun simulaatiosoluun lisättiin molekyyliä. Kyseisestä käyrästä (4.1) tulee näkyviin selvä trendi, että alkioiden lisääminen suljettuun tilaan lisää kyseisen tilan painetta. Yleinen käsityksemme paineesta myös tukee tätä tulosta. Kun lisätään ainetta suljettuun tilaan, kyseisen tilan paine kasvaa.

Jos simulaation data halutaan esittää kuvaajana, on yleensä haluttua, että kuvaaja esittää kahden muuttujan välistä riippuvuutta trendinä. Tämä tarkoittaa, että jos piirretään kuvaaja käyrä yhdistämällä jokaisen simulaation aika-askeleen mitattu arvo pisteestä pisteeseen, kuvaajamme käyrä saattaisi sisältää äkillisiä ja suuria heilahduksia. Tällöin kuvaajasta olisi hankala tarkastella tutkimuksen yleistä tulosta. Simulaation dataa on siis osattava käsitellä oikein, jotta piirretystä kuvaajasta on helppo lukea tutkimuksen keskeinen tulos. Kuvaajien piirtämiseen on eri tekniikoita, mutta yleisesti kuvaajan piirtämisessä kannattaa keskittyä

kokonaisuuteen yksittäisten arvojen sijasta ja luoda aproksimaatio, joka kuvaa tutkimuksen keskeistä tulosta.

## 4.2 Atomimallin mallintaminen



Kuvio 2. Kofeiinin molekyyli rakenne

Jos simulaation tutkimuskohteena on selvittää minkälaisia rakenteita atomit muodostavat, paras tapa esittää kyseistä tietoa on mallintaa atomin rakenne. Vaikka atomien välistä rakennetta voidaan kuvata kaksiulotteisilla tikkumalleilla, on yleisempää luoda kolmiulotteinen malli kyseisen kuvaamiseen. Tutkittavasta aiheesta riippuen täytyy päättää miten isos-

ta osasta halutaan muodostaa kolmiulotteinen malli. Onko tarkoituksena tutkia yksittäisen molekyylin rakennetta, hilarakenteen alkeiskoppia, eli pienintä molekyylien muodostamaa rakennetta, jota toistamalla voidaan esittää koko kiderakenne, vaiko koko simulaatiosolun sisältö? Piirtäminen voidaan aloittaa piirtämällä pallon kuvaamaan jokaista atomia. Brazdova (Brazdova ja Bowler 2013) antaa kirjassaan pari yleistä neuvoa atomimallin piirtämiseen. Pallon koko on suoraan verrannollinen atomin kokoon, joka määritellään yleensä atomien välisten sidosten pituuksien mukaan. Pallon väri riippuu myös yleensä alkuaineesta, vaikka atomien värien valinnassa mitään virallisia sääntöjä ei ole. Silti yleisiä trendejä on hyvä seurata, ja ainakin vedyn, hapen, hiilen ja typen värit ovat ajan myötä vakiintuneet seuraavasti: valkoinen, punainen, musta ja sininen. Esimerkkinä atomimallista on artikkelissa (Derollez ym. 2005) olevan netinvälityksellä toimivan ohjelman avulla piirretty kolmiulotteinen kuva (4.2) kofeiinin molekyyli-rakenteesta.

Kun atomit on piirretty paikalleen, on seuraavaksi piirrettävä atomien väliset sidokset esille. Voimakenttä metodeihin perustuvissa simulaatioissa tieto atomien välisistä sidoksista on saatavilla suoraan simulaatiosta, koska kyseistä tietoa tarvitaan simulaation laskennalliseen suorittamiseen ja sitä pidetään yleensä ylhäällä lähtötilanteesta lähtien. Elektronirakenteeseen pohjautuvissa simulaatioimenetelmissä ei kuitenkaan suoraan voida tietää, mitkä atomit muodostavat keskenään sidoksen. Brazdovan (Brazdova ja Bowler 2013) mukaan voidaan kumminkin tarkastella atomeja, jotka ovat tarpeeksi lähellä toisiaan sidoksen muodostamiseen ja muodostaa sidoksen näiden välille. Jos useampi atomi on tarpeeksi lähellä toisiaan, jotta jokainen muodostaisi toisiinsa sidoksen, niin että syntyisi mahdottomia sidoksia, voidaan tarkastella elektronirakenteeseen pohjautuvissa simulaatioissa yksittäisten atomien varaustiheyksiä, joista saadaan selville niiden elektronegatiivisuus, eli luonne luovuttaa tai vastaanottaa elektroneja. Tällöin voidaan päätellä, että elektronegatiivisin atomi muodostaa sidoksen sen atomin kanssa, jolla on pienin elektronegatiivisuus, eli etstiään suurinta elektronegatiivisuuseroa. Näin voidaan muodostaa sidoksia, kunnes ollaan tilanteessa, jossa, jokaisen atomin valenssielektronikuori on täysi. Tässä tilanteessa voidaan visuaalisesti esittää sidokset. Yleinen tapa esittää sidoksia kolmiulotteisessa kuvassa, on piirtää valkoinen viiva atomeita esittävien pallojen väliin.

## 5 Pohdinta

Käydään läpi vastaukset johdannossa asettamiin tutkimuskysymyksiin, ja samalla katsotaan yleisesti mitä tämä tutkielma sai selville atomien simuloinnista. 1) Jotta tietokone voisi käsitellä atomien toimintaa, eritoten atomin elektronien toimintaa, tietokoneen täytyy laskea aproksimaatio kvanttimekaanisen mallin mukaisesti elektronien olinpaikoille. Vaihtoehtoisesti aiemmin saatuja arvoja voidaan käyttää atomisimulaatiossa atomien ja molekyylien välisen toiminnan määrittämiseksi. 2) Jokainen simulaatio tarvitsee esitietona vähintään simulaation alkutilan. Tämä sisältää atomien paikan simulaatiosolussa sekä tiedon siitä, mikä alkuaineen atomi on kyseessä. Simulaatiosta riippuen lisätietoja voivat olla esimerkiksi vaikuttavat ulkoiset tekijät, kuten paine ja lämpötila. Voimakenttämetodeihin perustuvat simulaatiot vaativat jotain ennaltalaskettua tietoa simulaatiotilanteesta, kuten atomien välisten sidosten pituudet. 3) Vaikka teoriassa voidaan tehdä ab initio simulaation, joka toimii jokaisessa tilanteessa ja antaa hyvin tarkan tuloksen, on kyseinen simulaatiokeino aivan liian hidas joihinkin simulaatiotilanteisiin. Tällöin joudutaan turvautumaan voimakenttämetodeihin, jotka pystyvät laskemaan simulaatiotilanteiden etenemistä nopeammin, koska niissä käytetään jo ennaltalaskettuja arvoja. Siten ei tarvita niin paljon laskutehoa simulaation tilan päivittämiseen. 4) Koska simulaatiot perustuvat yleensä kvanttimekaaniseen malliin, simulaation tulokset voivat sisältää numeerisia epätarkkuuksia. Tämän seurauksena on se, että simulaation halutun tuloksen saaminen voi vaatia useita simulaatiokertoja. Näistä seikoista huolimatta atomitaso simulaatiot ovat hyödyllinen työkalu atomien välisten kemiallisten reaktioiden tarkasteluun. 5) Simulaatiokeinoja on monia, mutta tässä tutkielmassa päädyttiin jakamaan ne karkeasti kahteen luokkaan. Elektronirakenteeseen pohjautuviin simulaatiokeinoihin, joissa käytetään kvanttimekaanista mallia aproksimoimaan atomien elektronien olinpaikkaa, ja täten käsittelemään atomien välistä toimintaa. Tällä keinolla saadaan laskettua atomien välistä toimintaa hyvin tarkasti sekä selvitettyä myös elektronirakenteen muutokset. Toinen simulaatiotapa mitä tutkielmassa käsitelimme on voimakenttä metodit, joissa käytetään ennaltalaskettuja numeerisia arvoja määrittämään jokin simulaation asia. Kun tätä keinoa käytetään, simulaatio-ongelman koko voi olla suuri, koska käytetään valmiiksi laskettuja arvoja.

Jos tutkielman aihetta halutaan viedä eteenpäin, jatkotutkimuskohteita voisi olla esimerkiksi tutkia tarkemmin erilaisia elektronirakenteeseen pohjautuvia simulaation metodeja elektronien paikan selvittämiseksi, kuten esimerkiksi Hartree-Fock metodi, ja vertailla näiden eroavaisuuksia keskenään. Toinen mielestäni mielenkiintoinen jatkotutkimuskohde olisi tutkia atomisimulaatio-ohjelman ohjelmistoarkkitehtuuria. Tässä olisi myös hyvä mahdollisuus päästä tekemään käytännön toteutus atomisimulaatiosta tutkimuksen yhteydessä.

## Lähteet

Bohr, N. 1913. "LXXIII. On the constitution of atoms and molecules". *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 26 (155): 857–875. doi:10.1080/14786441308635031.

Brazdova, Veronika, ja David R. Bowler. 2013. *Atomistic Computer Simulations : A Practical Guide* [kielellä English]. ID: 1161544. Weinheim: John Wiley Sons, Incorporated. ISBN: 9783527671847.

Chadwick, James. 1932. "The existence of a neutron". *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 136 (830): 692–708. doi:10.1098/rspa.1932.0112.

Derollez, Patrick, Natália T. Correia, Florence Danède, Frédéric Capet, Frédéric Affouard, Jacques Lefebvre ja Marc Descamps. 2005. "Ab initio structure determination of the high-temperature phase of anhydrous caffeine by X-ray powder diffraction". *Acta Crystallographica Section B* 61, numero 3 (kesäkuu): 329–334. doi:10.1107/S010876810500546X.

Gupta, Amit, Shaji Chempath, Martin J. Sanborn, Louis A. Clark ja Randall Q. Snurr. 2003. "Object-oriented programming paradigms for molecular modeling". *Molecular Simulation* 29 (1): 29–46. doi:10.1080/0892702031000065719.

Hansson, Tomas, Chris Oostenbrink ja Wilfred F. van Gunsteren. 2002. "Molecular dynamics simulations". *Current Opinion in Structural Biology* 12 (2): 190–196. doi:https://doi.org/10.1016/S0959-440X(02)00308-1.

Housecroft, Catherine E. 2012. *Inorganic Chemistry*. Fourth edition. Harlow, England: Pearson Education Limited.

Matsumoto, Masakazu, Shinji Saito ja Iwao Ohmine. 2002. "Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing". *Nature* 416 (maaliskuu): 409 EP -.

Mulliken, Robert S. 1932. "The interpretation of band spectra part III. Electron quantum numbers and states of molecules and their atoms". *Reviews of modern physics* 4 (1): 9–11. doi:10.1103/RevModPhys.4.1.

Møller, Chr., ja M. S. Plesset. 1934. "Note on an approximation treatment for many-electron systems". *Phys. Rev.* 46 (7): 618–622. doi:10.1103/PhysRev.46.618.

Rutherford, Ernest. 1911. "LXXIX. The scattering of  $\alpha$  particles by matter and the structure of the atom". *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 21 (125): 669–688. doi:10.1080/14786440508637080.

Schrödinger, E. 1926. "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules". *Phys. Rev.* 28 (6): 1049–1070. doi:10.1103/PhysRev.28.1049.

Slater, J. C. 1951. "A Simplification of the Hartree-Fock method". *Phys. Rev.* 81 (3): 385–390. doi:10.1103/PhysRev.81.385.

Thomson, Joseph John. 1897. "XL. Cathode rays". *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 44 (269): 293–316. doi:10.1080/14786449708621070.

Weiner, Scott J, Peter A Kollman, David A Case, U Chandra Singh, Caterina Ghio, Guliano Alagona, Salvatore Profeta ja Paul Weiner. 1984. "A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins". *Journal of the American Chemical Society* 106 (3): 765–784.

Wong, D. Pan. 1979. "Theoretical justification of Madelung's rule". *Journal of Chemical Education* 56 (11): 714. doi:10.1021/ed056p714.