

# Molekyylimallinnus ja energia

**JAN LUNDELL**, Kemian tieto- ja viestintäteknikan keskus (eChemicum), kemian laitos, Helsingin yliopisto, jan.lundell@helsinki.fi  
**MAIJA AKSELA**, Kemian opettajankoulutuksen yksikkö, kemian laitos, Helsingin yliopisto, maija.aksela@helsinki.fi

**Energia on uusien kemian opetus-**suunnitelmien perusteiden keskeisiä aihealueita. Energia on kuitenkin tutkimusten mukaan opiskelijalle hyvin vaikea aihe-alue, jonka oppimisen tueksi tarvitaan uusia lähestymistapoja.

**Molekyylimallinnus on yksi hyvä väline energian havainnollistamiseen kemian opetuksessa.**

Koko laskennallinen kemia perustuu atomien järjestäytymiseen liittyvien energiaerojen tutkimukseen ja tietokoneet mahdollistavat myös tulosten visualisoinnin eri tavoin. Molekyylimallinnus sopii hyvin energian havainnollistajaksi.

### Endo- ja eksotermia

Energiamuutokset liittyvät oleellisesti kemian ilmiöihin. Kun reaktio tarvitsee tapahtuakseen ulkopuolisen energialähteen (esim. lämmityksen) sanomme, että reaktio on endoterminen. Lämpöä (siis energiaa) luovuttava reaktio on taas eksoterminen reaktio.

Atomitasolla reaktiossa sitoutuva tai poistuva energia liittyy molekyyliessä tapahtuvien kemiallisten sidosten muutokseen. Kemiallisen reaktion energiatarkastelun perusteella voidaan muodostaa käsitys kemiallisen reaktion etenemisestä ja millaiseen atomitasoon muutokseen havaittu ilmiö perustuu.

Tietokoneen avulla energia-aihetta voidaan opiskella monipuolisesti: voidaan laskea mm. molekyylin minimienergia, kineettinen energia, potentiaalienergia sekä tarkastella molekyylin rakenteen ja sen energian välistä yh-

teyttä. Laboratoriossa tutkittavat molekyylit omaavat sekä kineettistä että potentiaalienergiaa. Molekyylit liikkuvat suhteessa toisiinsa samalla kun ne myös värähtelevät ja pyöriävät. Kineettinen energia on molekyylin liike-energiaa, kun taas potentiaalienergia on molekyylin sisäistä energiaa.

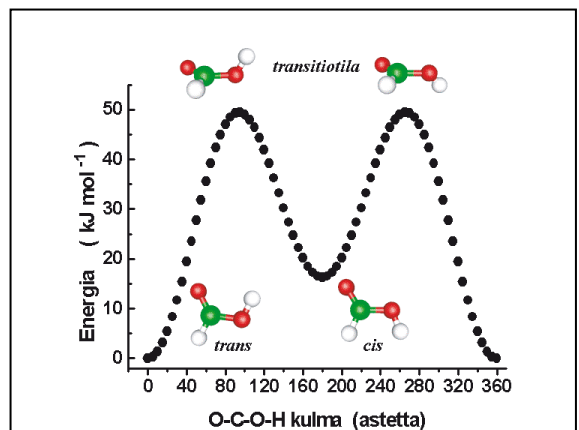
Molekyylimallinnuksessa kineettinen energia voidaan poistaa asettamalla reunaehdoja, kuten poistamalla molekyylin lämpöliike kokonaan. Tällöin koko energiatarkastelu liittyy ainoastaan molekyylin rakenteen ja sen sisäisen energian muutosten tarkasteluun. Erityisesti Schrödingerin aaltoyhtälön ratkaisemiseen perustuvat kvanttikemialliset laskumenetelmät perustuvat 0-asteen Kelvinin lämpötilassa olevan molekyylin elektronisten ominaisuuksien tutkimukseen. Samalla voidaan erottaa toisistaan elektronien ja atomiytimien liike, sillä elektronien voidaan olettaa mukautuvan silmänräpäyksessä atomiytimien paikkojen muutokseen (ns. Born-Oppenheimer approksimaatio). Laskuissa tutkittava energia kuvaa siis molekyylin elektronipilven energiamuutoksia erilaisissa atomiydinkonfiguraatioissa.

Seuraavassa tarkastelemme esimerkiksi muurahaishapon potentiaalienergiapinnanlaskemista, jossa kemiallinen reaktio kuvaa muurahaishapon muuntumista yhdestä konformeerista toiseen.

Laskuista saatava potentiaalienergiapinta kuvaa elektronisen energian (potentiaalienergian) muutosta kun atomiytimien paikat muuttuvat. Tätä on havainnollistettu kuvassa 1, joka kuvaa muurahaishapon potentiaalienergian muutosta, kun molekyyli kiertyy C–O sidoksen ympäri. Tämä liike vastaa molekyylin rakenteen muutosta kiertoa kaikista suotuisimmasta, alimman energian muodosta (*trans*) korkeamman energian muotoon (*cis*).

### Muurahaishapon mallinnuksen vaiheet

Muurahaishapon laskennallisessa mallintamisessa on kolme vaihet-



Kuva 1. Muurahaishapon potentiaalienergiapinta, jolla kuvataan molekyylin elektronisen energian muuttumista yhden molekyylin sisäisen koordinaatin (sidoksen) suhteen tapahtuvan muutoksen aikana.

ta, jotka vastaavat minkä tahansa tutkimusongelman ratkaisua. Ensiksi on määriteltävä tutkimusongelma. Tämän jälkeen suoritetaan tarpeelliset toimenpiteet ja lopuksi tutkimustulokset analysoidaan ja raportoidaan.

Molekyylimallinnusta sovellettaessa on tunnettava tutkittavan systeemin kemiallinen luonne eli mikä tai minkälainen molekyyli on kyseessä ja minkälaisesta kemiallisesta reaktiosta tai ilmiöstä on kyse. Tämä auttaa määrittämään, millaista tietoa mallinnuksella halutaan ja päättämään, millaisella tarkkuudella asiaa tarkastellaan. Muurahaishapon tapauksessa olemme kiinnostuneita, miten molekyylin potentiaalienergia muuttuu molekyylin kiertäessä C-O sidoksen suhteen *trans*-konformeerista korkeamman energian *cis*-muotoon.

Mallintamiseen olemme valinneet kvanttikemiallisen HF/6-31+G(d,p) laskutason, joka on tyypillinen orgaanisten yhdisteiden kuvauksessa käytetty laskennallinen malli. Mallinnukseen käytettävä aika riippuu laskennallisen työn suorittavan tietokonelaitteiston kokoonpanosta, mutta erityisesti valitusta teoreettisesta viitekehuksesta. Molekyylimallitusta käytettäessä kemian opetuksen apuvälineenä kannattaa valita mahdollisimman alhainen teoreettinen laskutaso, joka kuvaa tutkitun ilmiön kokeellisesti todennettavia ominaisuuksia. Kemian opetuksessa ei ole tärkeää laskuun kulutettu aika vaan lisäarvo, joka saadaan kemiallisen ilmiön perusluonteen ymmärtämisessä.

Tehtävässä ratkaistaan muurahaishapon elektroninen minimienergia jokaisella O=C-O-H kullalle asetetulla arvolla. Kuvasta 1 näkyy, että laskut on suoritettu 5 asteen välein, jolloin täydellinen

kierto C-O sidoksen ympäri vaatii 72 rakennetta, joille lasku tehdään. Käytännössä energian muutosta kuvaavaa pintaa voi hahmotella jo kymmenelläkin kulman arvolla.

## Energia on kaiken A ja O

Mallinnuksen toisessa vaiheessa korostuu energian rooli molekyylimallinnuksen tärkeimpänä käsitteenä. Kemiallisen systeemin laskennallinen tutkimus perustuu systeemissä tapahtuvien energiamuutosten kartoittamiselle. Mallinnus aloitetaan aina energeettisesti suotuisimpien rakenteiden etsimisellä. Tämä ns. energian optimointi tarkoittaa atomien muodostamien rakenteiden energiaerojen ja erityisesti alimman mahdollisen energian omaavan rakennemuodon etsimistä. Kaikki laskennalliset menetelmät määrittelevät energian niin, että alimman energian omaava systeemi on kaikkein stabiilein.

Molekyylimallinnuksen viimeisessä vaiheessa analysoidaan laskennallisten tulosten ja käytettyjen mallien luotettavuutta. Samalla on muistettava, että olipa käytetty laskennallinen malli millainen hyvänsä, se on vain matemaattiseen muotoon puettu approksimaatio. Laskutuloksia voidaan verrata tarkempiin laskuihin, mutta ennen kaikkea niitä on verrattava kokeellisiin havaintoihin.

Kvanttikemialliset laskumme HF/6-31+G(d,p) tasolla osoittavat, että muurahaishapon kahden konformeerin energiaero on noin 16 kJ mol<sup>-1</sup> ja energia, joka vaaditaan muuttamaan *trans*-muoto *cis*-muodoksi on noin 50 kJ mol<sup>-1</sup>. Transitiotila on energiapinnan maksimi, joka kuvaa alimman energian polkua yhdestä stabiilista muodosta toiseen.

Nämä laskut voidaan suorittaa

## Molekyylimallinnus opetuksessa

Artikkelisarjassa käsitellään molekyylimallinnuksen mahdollisuuksia kemian opetuksessa sekä konkreettisia, kouluopetukseen soveltuvia esimerkkejä. Artikkelisarja on osa Helsingin yliopiston kemian laitoksen, Suomen Kemian Seuran, sekä Tieteen tietotekniikan keskuksen (CSC) "Laskennallinen kemia kouluopetuksessa" -yhteistyöprojektia, jonka tarkoituksena on kartoittaa, helpottaa ja edesauttaa laskennallisen kemian menetelmien hyödyntämistä ja soveltamista kemian opetuksessa. Projektiin ja tähän artikkelisarjaan liittyvät www-sivut ovat tekeillä Helsingin yliopiston opettajankoulutuksen www-sivuille <http://www.helsinki.fi/ml/kemia/opettajakoulutus/>. Sivuilta löytyy myös tietoa eri mallinnusohjelmista.

millä tahansa kvanttikemiallisella mallinnusohjelmalla, joka kykenee molekyylin energian optimointiin. Esim. yhden pisteen laskuaika HyperChem-ohjelmalla ja tavallisella P4-tietokoneella on noin 10 sekuntia ja koko kuvassa 1 tarvittava laskennallinen työ vie muutama minuutti. Kaiken lisäksi saavutetut tulokset ovat kohtuullisen lähellä kokeellisia arvoja, jotka ovat konformeerien energiaero 16.3 kJ mol<sup>-1</sup> ja vallin korkeus 57.9 kJ mol<sup>-1</sup>.

Muurahaishapon *cis*-konformeri eristettiin ensimmäisen kerran kiinteässä jalokaasukiteessä vuonna 1997 Helsingin yliopiston kemian laitoksella. *Cis*-muoto on hyvin epästabiili, sillä se muuntuu takaisin alhaisimman energian *trans*-muotoon tunnelointimekanismin avulla. Tästä syystä muurahaishappo esiintyy kaasutilassa lähes yksinomaan *trans*-muodossa.