

# Kemiallisen sidoksen tietokoneavusteinen mallintaminen

**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

**Makroskooppiset ilmiöt perustuvat mikroskooppisiin muutoksiin, joissa molekyyliatasolla atomit vaihtavat paikkaansa, muuttavat luonnettaan tai muutoin reagoivat ympäristön muutoksiin. Kemiallinen sidos, sidosenergia ja aineen ominaisuudet ovat keskeisiä käsitteitä näissä prosesseissa, mutta myös uusissa opetussuunnitelman perusteissa.**

Kemiallisen sidoksen mallintaminen antaa uuden lähestymistavan aktiivisen kemian opiskelun ja oppimisen tueksi.

Kemiallinen sidos on yhä edelleen tärkeä kemian tutkimuksen kohde, joka tarjoaa tutkijoille monia kokeellisia ja teoreettisia haasteita. Tietokoneavusteiset mallinnusohjelmat tukevat kemiallisen sidoksen tutkimusta ja sen ymmärtämistä kokeellisen tiedon rinnalla. Yleensä kemiallisella sidoksella tarkoitetaan atomien liittymistä yhtenäiseksi yksiköksi. Samalla atomien välille piirretään viiva osoittamaan elektronien jakamista atomien välille. Nämä käsitteet kuvaavat kemiallista sidosta symbolisella tasolla. Molekyylimallinnuksen keinoin voimme saada kemiallisesta sidoksesta monenlaista tietoa ja oppia ymmärtämään kemiallisen sidoksen syntyyn vaikuttavia fysikaalisia ilmiöitä.

Kemiallinen sidos on käyttämämme nimitys atomien vuorovaikutukselle, jossa atomien elektronipilvet yhdistyvät yhdeksi kokonaisuudeksi. Samalla atomien

muodostama kokonaisuus on energetisesti suotuisampi kuin atomien yksinäinen olotila. Kovalenttisessa sidoksessa molemmat osapuolet luovuttavat elektroneja yhteiseen käyttöön, malli jota kemistit kuvaavat atomien välisellä kaksoispisteellä. Tämä malli perustuu G.N. Lewisin havaintoon, että molekyyliellä on parillinen määrä elektroneja ja että itse elektronit esiintyvät pareittain. Sittemmin malli on laajentunut lähes luonnonlain mittasuhteisiin olettamisien myötä.

Vuonna 1932 L. Pauling esitti elektronegatiivisuuden käsitteen, joka mahdollisti pooliset kovalenttiset sidokset. Jaksollisen järjestelmän oikealla puolella olevat alkuaineet houkuttavat elektroneja voimakkaammin johtuen suuremmasta ydinvarauksesta. Näin kemiallisen sidoksen muodostama elektronipari ei olekaan enää tasanaisesti jaettu. Se saattaa olla osittain tai kokonaan toisen atomin omima (ionisidos). Poolisten sidosten ymmärtäminen avaa uusia mahdollisuuksia molekyyylimallinnukselle, joka kykenee näkemään kemiallisen sidoksen "sisään" tarkemmin kuin nykyiset kokeelliset menetelmät.

## Kvanttimekaaninen sidos

Kvanttikemiallisten laskumenetelmien kehittyminen on edesauttanut kemiallisen sidoksen ymmärtämisessä. Kemiallisen sidoksen luonnetta voidaan havainnol-

listaa kun molekyylin aaltofunktio tunnetaan. Elektronitiheys on aaltofunktion neliö kuten kirjoitus-sarjan edellisessä osassa todettiin (Dimensio 3/2004, ss. 40-43), ja se kuvastaa elektronien esiintymistodennäköisyyttä atomiytimien ympärillä.

Nykyaikaiset kvanttikemialliset mallinnusohjelmat kykenevät tuottamaan kemiallisesta sidoksesta monenlaista tietoa: sidoksen taseapainosidospituudesta ja sidoksessa esiintyvistä elektronijakau-masta kun sidosta muutetaan; atomien osittaisvarauksista erilaisissa atomikonfiguraatioissa; orbitaaleista, jotka osallistuvat kemiallisen sidoksen muodostamiseen ja nii-

## Molekyylimallinnus-artikkelisarja

Artikkelisarjassa käsitellään molekyyylimallinnuksen mahdollisuuksia kemian opetuksessa sekä konkreettisia, kouluopetukseen soveltuvia esimerkkejä. Artikkelisarja on osa Helsingin yliopiston kemian laitoksen, Suomen Kemian Seuran ja 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 liittyvää materiaalia löytyy LUMA-keskuksen [www-sivuilta](http://www.helsinki.fi/luma) (<http://www.helsinki.fi/luma>). Sivuilta löytyy myös tietoa eri mallinnusohjelmista.

den muutokseen.

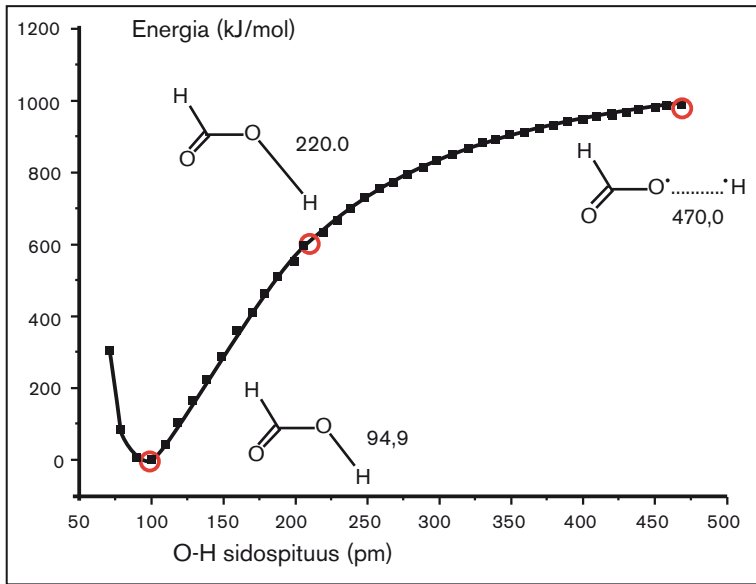
Kaikkia näitä tutkimuskohteita voidaan soveltaa kemian opetuksessa. Lisäksi alan asiantuntijoilla on takataskussaan erilaisia elektronitiheyden tarkempaan analysointiin soveltuvia tekniikoita, jotka ovat vasta tekemässä tuloaan yliopistolliseen kemian opetuks-

seen. Elektronitiheyden muutoksen analysointi vie kemiallisen sidoksen tutkimusta uudelle tasolle, jossa atomeja sitovat voimat ja vuorovaikutukset paljastuvat entistä tarkemmin.

Kuvassa 1 on havainnollistettu muurahaishapon OH-sidoksen katkeamista kvanttikemiallisella

UHF/6-31+G(d,p) -laskulla. Las-kumenetelmä poikkeaa kirjoitus-sarjan aikaisemmista esimerkeistä siinä, että laskun UHF-merkintä tarkoittaa laskennallista mallia, jossa orbitaalit voivat miehittyä yksittäisin elektronein. Aikaisempi RHF-taso perustuu elektroniparien muodostumiselle ja tämä las-kumenetelmä soveltuu erityisesti molekyylin tasapaino-ominaisuuksien kartoittamiseen. UHF-lasku taas mahdollistaa kemiallisen sidoksen katkeamisen, joka tässä tapauksessa johtaa HCOO-radikaalin ja vetyatomin muodostumiseen. RHF-mallilla tätä sidoksen katkeamista ei voida mallintaa, sillä ohjelma yrittää sovittaa elektroniparia katkeavaan sidokseen.

Kuvassa esitetty energiapinta on toteutettu muuttamalla OH-sidoksen sidospituutta, mutta kaikki muut rakenneparametrit on säilytetty niiden tasapainogeometri-  
oissa. Jokaisessa atomikonfiguraatiossa on laskettu sitä rakennetta vastaava elektroninen energia. Kuvaa-  
nollapiste on molekyylin tasapainorakenteen energia. Kuvaa-  
jasta saadaan suoraan arvioitua muurahaishapossa olevan OH-si-



Kuva 1. Muurahaishapon (*trans*-HCOOH) OH-sidoksen katkeaminen kvanttikemiallisella UHF/6-31+G(d,p) laskutasolla. Kuvassa on esitetty molekyylin O-H sidoksen pitenemisen vaikutus molekyylin kokonaisenergiaan ja nollakohtana on käytetty molekyylin tasapainogeometrian energiaa.

## WSOY-ilmo, 1/3 4-värinen, Lukiolaisen matematiikka

doksen katkaisemiseen tarvittavan energian, joka tämän laskun mukaan on yli 1000 kJ/mol. Sama tulos voidaan saada vertailemalla ainoastaan tasapainotilan ja käyrän viimeisen pisteen elektronisia energioita. Kuvasta ilmenee kuitenkin myös sidoksen epäharmoninen luonne, jota usein kuvataan ns. Morse-potentiaalilla.

Kvanttikemialliset laskut ovat ainoamolekyyli­simulaatiomenetelmä, jolla saadaan tietoa kemiallisen sidoksen luonteesta ja ominaisuuksista. Voimakenttään perustuvat molekyyli­simulaatiot eivät voi kuvata sidoksen katkeamista tai muodostumista, sillä niissä käytetään poikkeuksetta harmonista potentiaalia kuvaamaan atomien liikettä tasapainosidospituuden lähistöllä.

## Heikot kemialliset vuorovaikutukset

Kemiallinen vuorovaikutus atomien välillä johtuu atomien sähköisistä ominaisuuksista: Positiivisesti varatut ytimet vetävät negatiivisia elektroneja puoleensa samalla, kun samanvarauksiset hiukaset hylkivät toisiaan. Atomien ollessa kaukana toisistaan niiden välillä on heikkoja sähköisiä vuorovaikutuksia, jotka kasvavat atomien lähestyessä toisiaan. Liian lähellä elektroni-elektroni ja ydinydinyd repulsio kasvaa suureksi ja pyrkii työntämään atomeja irti toisistaan.

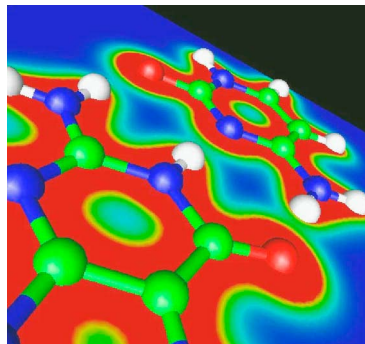
Nämä vuorovaikutukset näkyvät makroskooppisessa maailmassa erilaisina tuttuina ilmiöinä. Attractiivinen vuorovaikutus atomien tai molekyylien välillä on vastuussa siitä, että tarpeeksi alhaisissa lämpötiloissa kaikki aineet muuttavat muotoaan kiinteiksi aineiksi. Repulsiiviset voimat ovat vallitsevia silloin kun aine vastustaa puristamista.

Molekyylit tunnistavat toisensa sähköisin kädenpuristuksin, joka edesauttaa molekyylien yhteenliittymistä eri tavoin. Elektronien jakamisen sijaan molekyylit voivat olla vuorovaikutuksessa ilman, että niiden elektroninen rakenne muuttuu. Nämä heikot kemialliset vuorovaikutukset ovat ”syy­päitä” mm. atomien tarttumiseen pinnoille, DNA:n kaksoiskierteen syntymiselle (kts kuva 2) ja veden pisaroiden muodostumiseen.

## Vetysidos

Luonnon toiminnan kannalta tärkein heikko kemiallinen vuorovaikutus on vetysidos, jota mallintamisen kannalta voidaan lähestyä samoin kuin normaalia kemiallista sidosta. Vetysidos muodostuu kahden elektronegatiivisen atomin välille, joista toisella on atomien välille sijottunut kovalenttisesti sitoutunut vetyatomi (-O-H...O-).

Happiatomeilla on tässä tapauksessa negatiivisesti osittaisvaraukset, joista kovalenttisesti sidottu happi on vetänyt puoleensa vedyn yksittäisen elektronin. Toi-

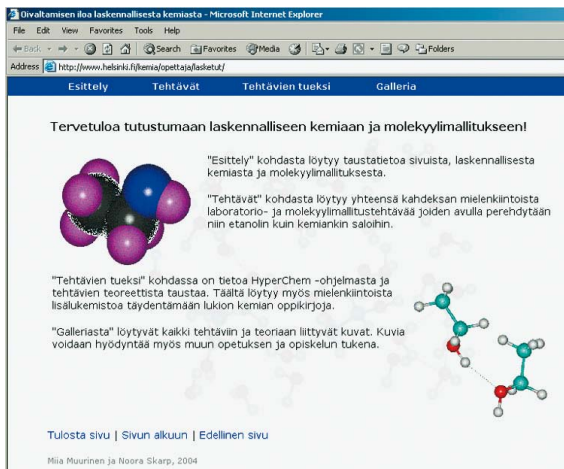


Kuva 2. Elektronitiheyskuva DNA:n guaniini-sytosiini emäsparissa esiintyvistä vetysidoksista, jotka näkyvät lasketussa tasa-arvopinnassa selvinä elektronitiheyden jakamisena molekyylien välillä. Tasa-arvopinnan punainen väri kuvaa runsasta elektronien esiintymisen todennäköisyyttä, sininen väri kuvastaa elektronivajaata aluetta.

saalta tällöin ”paljastunut” vetyatomin ydin on altis toisen happiatomin elektronien vuorovaikutukselle. Tämä vetysidoksen kuvaus vastaa jo 1900-luvun alussa esitettyä mallia, joka soveltuu vieläkin ns. keskivahvojen vetysidosten luonteen ymmärtämiseen. Biosysteemeissä esiintyvät vetysidokset ovat usein näitä keskivahvoja, noin 10-50 kJ/mol voimakkuuden vuorovaikutuksia.

Normaaleja vetysidoksia voidaan mallintaa samoin keinoin kuin muitakin kemiallisia systeemejä. Kvanttikemiallisissa laskuissa tarvitaan yleensä elektronien välisten vuorovaikutusten lisäämistä laskuihin, jotta tulokset vastaisivat kokeellisia arvoja. Tämä voidaan toteuttaa eri tavoin, mutta Møller-Plesset häiriöteoriaan perustuvat menetelmät (MP2, MP3) on havaittu informatiivisiksi. Molekyyli­simulaatioissa vetysidokset on yleensä huomioitu laskussa käytettävässä voimakentässä erilaisilla potentiaaleilla, joiden parametrit perustuvat kokeellisiin havaintoihin tai tarkkoihin kvanttikemiallisiin laskuihin. Erityisesti ns. Lennard-Jones potentiaalia näkee käytettävän paljon.

Vahvemmat vetysidokset edustavat vuorovaikutusta, jossa vetysidoksessa esiintyvä protoni (H-atomi) on vahvasti siirtynyt kohti toista vuorovaikutukseen osallistuvaa, elektronegatiivista atomia kohti. Tällaisia vuorovaikutuksia löytyy mm. orgaanisista yhdisteistä, joissa on -N-H...N yksikkö. Heikot vuorovaikutukset esiintyvät yleensä atomien tai molekyylien välillä, joilla ei esiinny sähköistä dipolimomenttia. Biosysteemeissä nämä vuorovaikutukset ovat enemmänkin ympäristön aiheuttamialähikontaktipareja, mutta esim. jalokaasuatomien muodostamat ryväkset perustuvat heik-



Kuva 3. Kemian opetuskäyttöön laadittu laskennallisen kemian tutkimustorin (<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/lasketut/>) aloitussivu Interneissä.

koihin, pitkän kantaman vuorovaikutuksiin (van der Waalsin voimat, dispersiovoimat).

Heikkojen vuorovaikutusten kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen mallintamiseen vaaditaan korkeamman tason kvanttikemiallisia laskumenetelmiä, jotta elektronipilvien hetkelliset muutokset voidaan huomioida. Kvanttikemiallisista menetelmistä mm. CISD tai CCSD(T) laskumenetelmät ovat arvostettuja tässä työssä, mutta ne ovat laskennallisesti erittäin vaativia ja laskennallisesti hitaita.

Kemian opetuksessa heikkojen vuorovaikutusten tutkimuksessa kannattanee keskittyä luonnossa esiintyvien vetysidosten tutkimukseen ja analysointiin. Nämä tutkimukset ovat nopeita ja suoraviivaisia. Lisäksi tällaiset tutkimuk-

set voidaan suorittaa millä tahansa molekyylihallinnukseen soveltavalla ohjelmalla.

HyperChem-ohjelman (<http://www.hyper.com>) täysiversio mahdollistaa molekyylihallinnuksen laajentamisen kemiallisten systeemien staattisten ominaisuuksien tutkimuksesta erilaisten systeemien ajasta riippuvien dynaamisten ominaisuuksien tarkasteluun. Tästä esimerkkinä on vasta valmistunut laskennallisen kemian tutkimustori (<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/lasketut/>), joka yhdistää molekyylihallinnuksen ja kokeelliset työt kemian oppimisen tueksi. Tutkimustorilta löytyy myös esimerkki etanolin liukenemisestä vesiliuokseen, jossa on hyödynnetty yllä mainittua dynamiikkamahdollisuutta.

## MAOL-veteraanit Syksyn ohjelma kaudelle 2004-2005

**20.9.2004**

**Vuosikokous**, jonka jälkeen puheenjohtaja Pentti Parviainen kertoo MAOL-kuulumisia.

**11.10.2004**

**Vuosijuhla** Suomalaisella klubilla. MAOL-veteraanit 30 vuotta juhlaesitelmän pitää dosentti Tapio Markkanen.

**8.11.2004**

**Esitelmä.** Tutkija Elena Saltikoff kertoo ukkosten kehitymisestä.

**13.12.2004**

**Esitelmä.** Tohtori Jaakko Joki esittelee kehittämiään geometrian opetusmenetelmiä.

**Kevään esitelmöitsijöiden** esiintymisjärjestys on vielä avoin. Kevätkauden ohjelma kerrotaan jäsenkirjeissä ja syksyn viimeisessä Dimension numerossa.

Merkittävä kalentereihinne jo nyt kevään 2005 kokousmaanantait 10.1., 14.2., 14.3., 11.4. sekä retkipäivä 9.5. Retki tehdään Suomen lasimuseoon Riihimäelle.

MAOL-veteraanit kokoontuvat tuttuun tapaan ravintola Perhon kabinetissa kuukauden toisena maanantaina klo 13.00 (paitsi vuosijuhla- ja retkipäivänä). Noin tunnin mittaisen esitelmän jälkeen nautitaan lounas (hinta 16 euroa).

Uudet ja entiset jäsenet ovat lämpimästi tervetulleita.

Pertti Uusipaavalniemi  
puheenjohtaja  
MAOL-veteraanit 74 ry  
puh (019) 452 787

## MAOL-Etelä-Pohjanmaan 70-vuotisjuhla

lauantaina 13.11.2004

### Pääjuhla

Kampustalolla, Seinäjoki-salissa  
klo 14.00 – 18.00

Juhlapuhujana professori Heimo Saarikko  
Helsingin yliopisto

### Iltajuhla

Hotelli Lakeus  
klo 19.00 –