

# Tutkimuskohteena molekyylien värähdykset

**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

**Kemian opetuksessa makroskooppisen ja mikroskooppisen maailman ilmiöiden yhdistäminen ymmärrettäväksi kokonaisuudeksi on äärimmäisen vaikea tehtävä. Makroskooppiset ilmiöt perustuvat mikroskooppisiin muutoksiin, joiden yhtäaikainen visualisointi tuo kemian opetukseen uuden ulottuvuuden. Tietokoneavusteinen kemia luo uuden lähestymistavan aktiivisen kemian opiskelun ja tutkivan oppimisen tueksi. Tässä artikkelissa keskitytään molekyylin värähdysliikkeiden tietokoneavusteiseen visualisointiin.**

Molekyylit ovat täysin liikkumattomia opetuksessa käytettävissä kaksiulotteisissa kuvissa. Todellisuudessa opetusluokassa, luonnossa ja laboratoriossa esiintyvät aineet koostuvat vinhasta liikkuvista atomaarisista ja molekylaarisista systeemeistä. Jopa absoluuttisen nollapisteen lämpötilassa molekyyleillä on ns. nollapiste-energia, joka mahdollistaa atomien pienimuotoisen liikkeen molekyylin tasapainogeometriassa. Kemian ilmiöt ovat elektronien vaihdantataloutta, molekyylien elämä on sisäistä ja ulkoista liikettä, pyörimistä ja värähtelyä.

### Värähdysspektroskopia analytiikassa

Molekyylien sielunelämää voidaan kartoittaa spektroskooppisilla mitausmenetelmillä, jotka antavat tarkkaa tietoa molekyylin liikkeistä ja niiden energetiikasta. Yksi ke-

miallisen analytiikan kulmakivistä on värähdysspektroskopia, jonka avulla voidaan kartoittaa molekyylin rakennetta, tunnistaa molekyyli-<sup>l</sup>issä olevien kemiallisten ryhmien avaruudellisia suhteita, ymmärtää kemiallisen sidoksen joustavuutta sekä tutkia ympäristön vaikutusta vapaan molekyylin rakenteellisiin ominaisuuksiin.

Värähdysspektroskopia eli infrapunaspektroskopia perustuu valon ja aineen vuorovaikutukseen, jossa aine voi absorboida tai emittoida ainoastaan energieettisesti sopivia fotoneja. Aineen kanssa vuorovaikuttavan fotonin energia ( $h\nu$ ) on yhtä suuri kuin molekyylin kahden energiatason ero. Nämä energiatasot kuvastavat molekyylin mahdollisia värähdysenergioita, joille molekyyli voi asettua absorboidessaan tai emittoidessaan fotonin. Molekyylin värähdysspektriä tutkittaessa käytetään yleisesti yksikkönä aaltolukua ( $\text{cm}^{-1}$ ), joka on valon aallonpituuden käänteisarvo.

### Molekyylien monet värähdystavat

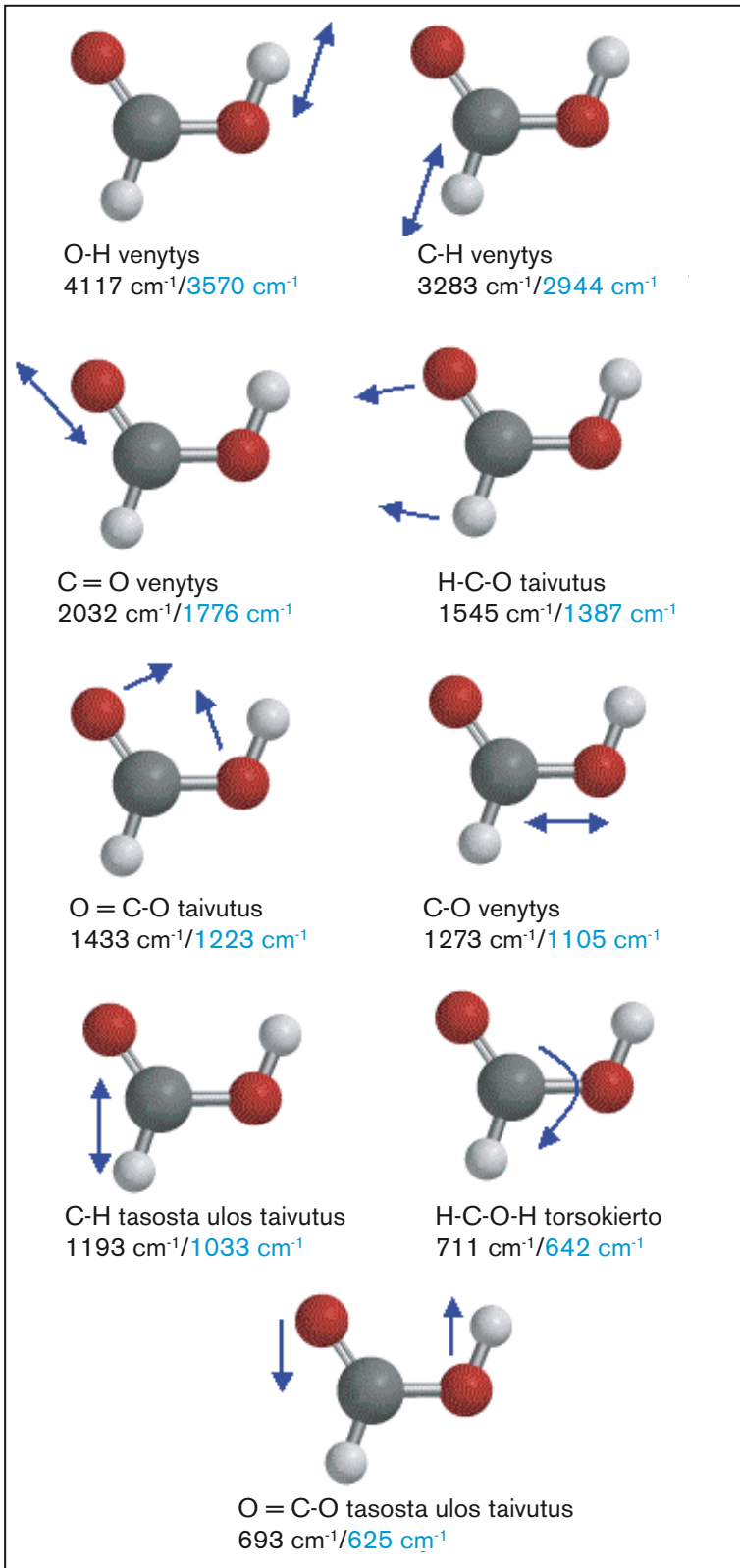
Molekyyli voi värähdellä monin eri tavoin. Esimerkiksi bentseenillä on 12 atomia, mutta se voi värähdellä 30 tavalla. Isommilla molekyyleillä, kuten proteiineilla, voi olla kymmeniä tuhansia värähdyksiä, jotka kuvaavat sidosten venymistä, taipumista ja kiertymistä eri puolilla molekyyliä. Kokeellisen värähdysspektrin mittaaminen vaatii, että värähdysliikkeessä molekyylin

### Molekyylihallinnus -artikkelisarja

Artikkelisarjassa käsitellään molekyylihallinnuksen 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 edistää laskennallisen kemian menetelmien hyödyntämistä ja soveltamista kemian opetuksessa. Projektiin ja tähän artikkelisarjaan liittyvää materiaalia löytyy LUMA-keskuksen www-sivuilta (<http://www.helsinki.fi/luma>). Sivuilta löytyy myös tietoa eri mallinnusohjelmista.

dipolimomentsi muuttuu.

Kuvassa 1 on esitetty muura-haishapon mahdolliset värähdysliikkeet. Voimakkaimmin liikkuvien atomien liikkeitä on kuvattu nuolilla. Molekyylin värähdyksessä kaikki atomit liikkuvat, mutta värähdysten nimeämisessä käytetään suurimman poikkeaman kokenutta atomia tai atomiryhmää. Verrattaessa muura-haishapon liikkeitä kirjoitussarjan 3. osassa (kuva 2, Dimensio 2/04, ss. 41) esitettyyn lasketun dipolimomentin suuntaan havaitaan, että kaikki molekyylin värähdykset ovat IR-aktiivisia ja kokeellisesti mitattavissa. Kuvassa 1 onkin mustalla merkitty kvanttikemiallisista HF/



6-31G(d,p)-laskuilla ennustetut värähdystaajuudet ja sinisellä kokeellisesti, kaasutilaisen molekyylin värähdystaajuudet.

### Kokeellisia ja laskennallisia eroja

Muurahaishapon värähdyspektrin laskut yliarvioivat molekyylin värähdysten voimakkuuksia verrattuna kokeelliseen spektriin. Värähdyspektri muodostuu atomien liikkua tasapainoasemansa suhteen ja liikkuvat massat ja sidosvoimat määräävät liikkeiden energiat. Kvanttimekaanisissa laskuissa teoreettisen mallin valinnalla voidaan vaikuttaa saatavaan tulokseen.

Esimerkiksi esitettyssä muurahaishapon värähdyslaskussa mallia voidaan parantaa laajentamalla atomien elektronisen rakenteen kuvausta (kantafunktioiden lisääminen) tai huomioimalla paremmin elektronien välinen vuorovaikutus (HF-mallin vaihtaminen esim MP2-, CISD- tai CCSD -menetelmiin).

Kaikissa yleisimmissä molekyyllimallinnusohjelmissä laskumenetelmät soveltavat harmonista spektrilaskua, jossa värähdyspektri saadaan sovittamalla tasapainogeometriassa tapahtuvat atomien liikkeet harmoniseen potentiaaliin ja ratkaisemalla värähdyspektri tämän avulla. Luonnossa molekyylien värähdykset ovat epäharmonisia, mutta epäharmonisten spektrilaskujen suorittaminen vaatii runsaasti laskuaikaa ja -väivaa. Toistaiseksi ne ovat vielä tutkijoiden työkenttää. →

KUVA 1. Muurahaishapon värähdysliikkeet HF/6-31G(d,p) laskutasolla (mustat numerot). Siniset värähdykset ovat kaasutilassa mitattuja kokeellisia arvoja. Nuolet kuvaavat atomien liikettä värähdyksessä.

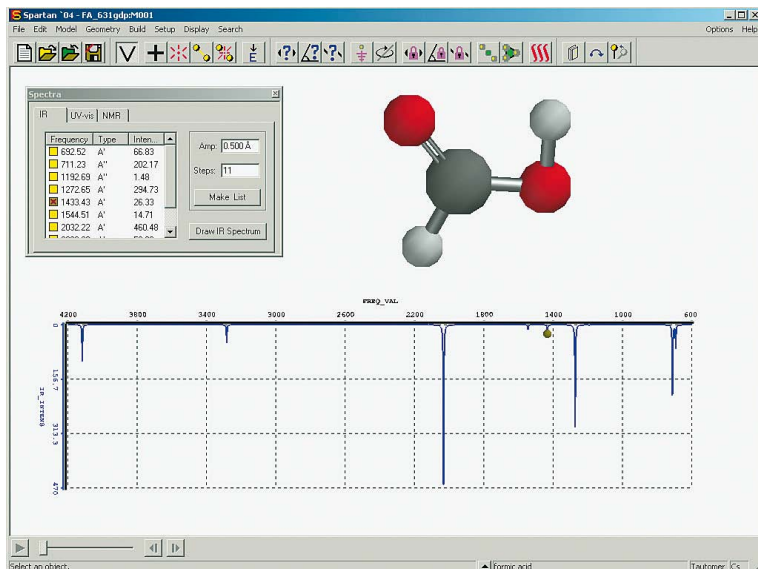
→

## Molekyylin rakenteen varmistus

Laskennallisilla IR-spektreillä on myös toinen sovellus molekyylin spektrin ennustamisen tai todentamisen lisäksi. Laskennallisessa kemiassa IR-spektrejä käytetään varmistamaan, että laskettu molekyylin rakenne on todellinen stabiili rakenne. Tämä näkyy lasketusta spektristä positiivisina värähdystaajuuksina (kuten kuvassa 1). Yksi negatiivinen värähdystaajuus tarkoittaa lasketun rakenteen olevan transitioitila eli laskuissa kartoitetulla potentiaalipinnalla ollaan yhden koordinaatin suhteen maksimissa, kun muut koordinaatit on optimoitu minimikonfiguraatioihin. (kts. kirjoitussarjan toinen osa, Dimensio 1/04, ss. 53).

Kemian opetuksen laskennallinen kemia tarjoaa oivan apuneuvon yhdistäen molekyylitason ilmiöt ja kokeellisen tutkimuksen. Kuvassa 2 on havainnollistettu muurahaishapon stabiilin rakenteen ja värähdyspektrin visualisointia. Mallinusuohjelmamahdollistaa interaktiivisen muurahaishapon mallin tutkimuksen samalla, kun kuvaruudulla näkyy lista lasketuista värähdyksistä. Tämän lisäksi ruudulla voidaan esittää laskennallinen spektri kokeellisen spektrin muodossa ennustamaan, miltä todellinen mitattu spektri näyttäisi.

Kuvassa kannattaa huomata myös eri visualisointien yhteistyö, sillä valittaessa valikosta ruksaamalla tutkittava värähdys, se osoitetaan ”kokeellisesta” spektristä pallolla samalla, kun molekyylimalli esittää atomien tanssia. Tämä yhdistää mikroskooppiset ja makroskooppiset havainnot ja ilmiöt yhteiseksi visuaaliseksi esitykseksi siitä, mitä oikeastaan ilmiössä todella tapahtuu.



KUVA 2. Muurahaishapon värähdyspektrin visualisointi molekyylimallinusuohjelmalla. Kuvassa esitetty visualisointi tarjoaa oivan mahdollisuuden molekyylitason ilmiöiden yhdistämiseen kokeellisiin havaintoihin. Huomaa myös simuloidussa spektrissä esiintyvä pallo visualisoitavan värähdysten ( $1433\text{ cm}^{-1}$ ) kohdalla.

## Kansikysymykseen vastaus

Ilmanpaine matkustajalentokoneiden normaalissa lentokorkeudessa noin 10 kilometrissä on vain neljäsosa ilmanpaineesta meren pinnalla. Matkustajat eivät selviäsi näissä olosuhteissa ilman happilaitteita. Siitä syystä matkustajakoneiden ohjaamo ja matkustamo ovat paineistettuja, eli niihin pumpataan ilmaa, jotta ilmanpaine saadaan siedettävälle tasolle.

Jotta koneen rakenteet kestäisivät paremmin paineistetun sisätilan ja ulkoilman välisen paine-eron, koneen sisäistä ilmanpainetta ei nosteta aivan meren pinnan tasolle, vaan se vastaa noin kahden kilometrin korkeudessa olevan ilman painetta.

Neekerin pusut (nykyiset Pusut) koostuvat yhtenäisestä suklaakuoresta ja sisällä olevasta ilmastusta vaahdosta. Kuoren sisällä olevan ilman paine on sama ilmanpaine valmistuspaikalla. Kun Pusut joutuvat lentokoneen sisällä kahden kilometrin korkeutta vastaavaan paineeseen, syntyy paineero kuoren ulko- ja sisäpuolen välille, mikä saa kuoren repeytymään ja vaahdon pursuamaan ulos.