

Kemiallisen reaktion mallinnus

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

Kemiallisten reaktioiden ymmärtäminen ja soveltaminen on kemian koulutuksen keskeinen haaste, jonka tueksi tietokoneavusteinen mallinnus antaa uuden lähestymistavan. Mallintamisen avulla reaktioita voidaan ymmärtää syvemmin mikroskooppisella tasolla. Se tukee myös symbolisen sekä makroskooppisen tiedon yhdistämistä. Mallintaminen auttaa vastamaan miksi ja kuinka-kysymyksiin kemiallisen reaktion syntymekanismista tarkasteltaessa, esimerkiksi uusien luki- ja valtakunnallisten opetussuunnitelmien perusteissa olevilla uusilla syventävillä kursseilla.

Tämä artikkeli on viimeinen molekyylimallinnus kemian opetuksessa kirjoitussarjassa, joka on kuvannut molekyylimallinnuksen ja visualisoinnin käyttöä kemian ilmiöiden ymmärtämisen syventämisessä. Edellisissä osissa on kuvattu molekyylin kolmiulotteisen rakenteen visualisointia, molekyylin elektronisten ominaisuuksien havainnollistamista ja molekyylin sormenjälkien eli spektrien laskennallista karakterisointia. Lisäksi kirjoitussarjan 7. osassa käsiteltiin yleisesti kvanttikemiallisten laskumenetelmien taustalla olevien teorioita ja matemaattisia käsitteitä.

Kaikki kirjoitussarjan edelliset osat ovat keskittyneet yhden kemian asian tai käsitteen kuvaamiseen laskennallisen kemian keinoin. Kemiallinen maailmankuvamme on kuitenkin monien käsitteiden ja ilmiöiden symbioosi. Kemiallinen rakenne on suoraan yhteydessä

kemiallisiin ominaisuuksiin ja kokeellisiin sormenjälkiin. Molekyylisen sidosvoimakkuudet heijastuvat kemiallisten prosessien nopeudessa ja reaktiomekanismeissa. Visualisoinnin ja laskennallisen kemian keinoin voimme koota kemiallisen palasista mallin, joka jäljittelee todellista havaittavaa prosessia, mutta kertoo yksityiskohtaisesti, mitä molekyylitasolla tapahtuu.

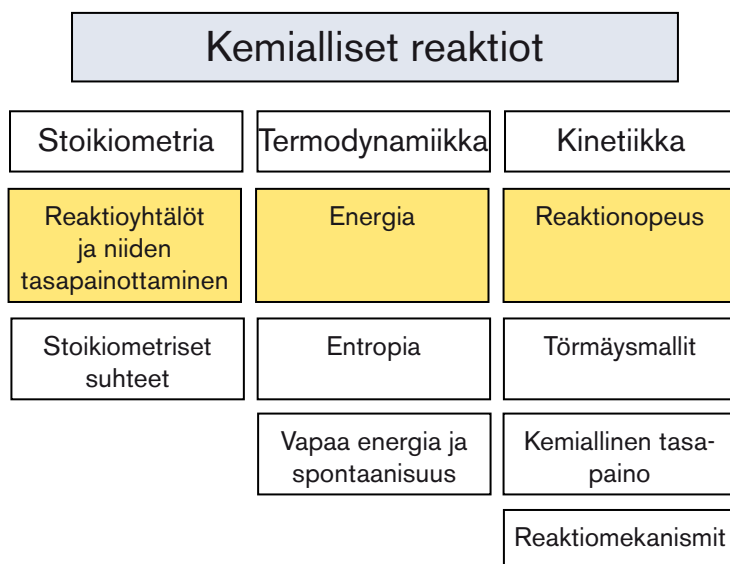
Kemiallinen reaktio osina

Kemiallinen reaktio on yksi vaikeimmista käsitteistä kouluopetuksessa. Usein opiskelijat käsittelevät sen matemaattisena yhtälönä ja symbolitasolla sekä opettelevat ulkoa reaktioyhtälöitä ymmärtämättä niiden merkitystä. Reaktioiden ymmärtäminen symbolisella, mikroskooppisella ja makroskooppisella tasolla vaatii eri kokoluok-

kien hahmottamista ja lukuisten kemian peruskäsitteiden ymmärtämistä.

Kemiallinen reaktio kuvaa kemiallisen prosessin tapahtumista, aineiden muuntumista toisikseen. Kemiallinen reaktio on erilaisten ilmiöiden ja fysikaalisten voimien tasapainoinen temmellyskenttä. Molekyylimallinnus tarjoaa kemiallisen reaktion tarkasteluun uuden työkalun, jonka avulla reaktio voidaan pysäyttää ja sitä voidaan tarkastella askel askeleelta reaktion edetessä.

Ja mikä parasta: jokainen opiskelija voi itse tutkia sen kulkua mallinnusohjelman avulla ja esittää miksi? ja kuinka? -kysymyksiä. Mallintaminen tukee myös tärkeitä korkeamman tason ajattelutaitojen – soveltaa, analysoida, syntetisoida ja arvioida – kehittymistä. Molekyylimallinnusta voidaan



Kuva 1. Kemiallisen reaktion ilmiöt ja käsitteet.

myös käyttää kokeellisen työskentelyn tukena, esimerkiksi kokeellisesti opiskellun kemiallisen reaktion syntymekanismeja pohdittaessa pienryhmässä tai opettajan johdolla.

Ymmärtämisen rakennuspalikat

Kemiallisen reaktion ymmärtämisen rakennuspalikat on esitetty kuvassa 1 (edellinen sivu). Stoikiometria, termodynamiikka ja kinetiikka muodostavat kolme peruskiveä, joiden avulla kemiallisen reaktion ymmärtämistä voidaan rakentaa.

Stoikiometrian alle asettuvat reaktioon osallistuvat aineet (lähtöaineet ja tuotteet), niiden kaavat ja fysikaaliset olomuodot. Stoikiometriset määrät taas kertovat reaktion osallistuvien aineiden määristä: montako moolia ja millaisia konsentraatioita aineilla on. Nämä kuvataan yleensä symbolisella tasolla reaktiokaavojen muodossa, mutta molekyylimallinnus luo mahdollisuuden myös tarkastella reaktioon osallistuvien aineiden kolmiulotteisia rakenteita tai aineiden stoikiometrisia suhteita.

Energian alle sijoittuvat kemiallisen reaktion energiamuutokset. Potentiaalienergia, kineettinen energia, ekso- ja endotermisuus, lämpö, entalpia ja sidenergia ovat kaikki kemian ja fyysikan peruskäsitteitä, jotka taipuvat kvanttikemiallisissa laskuissa osaksi kemian tutkimusta ja opetusta. Laskujen avulla voidaan karakterisoida elektronisten ominaisuuksien muutoksia eri ydinkonfiguraatioille, tarkastella energian muutosta kemiallisen sidoksen muodostuessa tai katketessa sekä arvioida kemiallisen reaktion edetäkseen tarvitsema energia.

Reaktion nopeuden alle kätkeytyy kysymys reaktion nopeudesta, siihen vaikuttavista fysikaalisista

ilmiöistä ja mekanismeista. Törnäsmallit kuvaavat reaktion alkamista. Molekyylimallinnuksen avulla voidaan arvioida reaktioon johtavia olosuhteita, aktivaatioenergiaa ja muuttujia, jotka vaikuttavat reaktion nopeuteen. Tutkimusten mukaan kemiallisen reaktion aloittaa ns. alkukompleksi eli ennen reaktion käynnistymistä reaktio-osapuolet lähestyvät toisinaan siten, että ne muodostavat lyhytikäisen kompleksin. Molekyylit näkevät toisensa, mutta eivät vielä ole luopuneet omasta kemiallisesta luonteestaan. Komplekseja ja niissä vaikuttavia voimia voidaan tutkia eristettyjen molekyylien tavoin erilaisten laskennallisten molekyylimallien avulla.

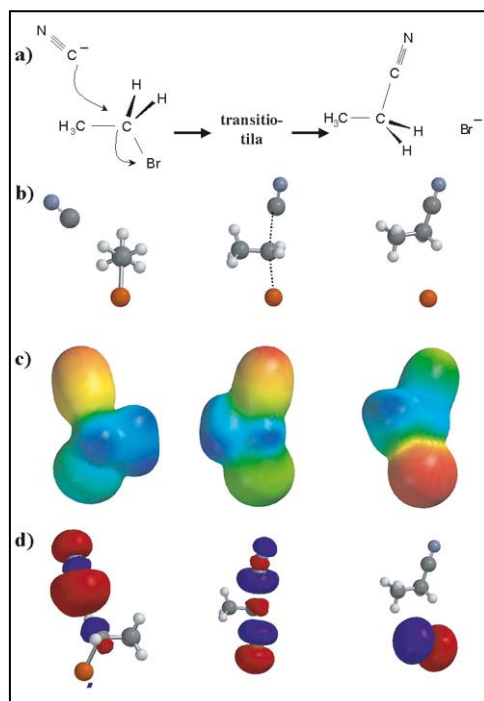
Reaktiomekanismien selvittämiseen molekyylimallinnus tarjoaa uuden, kokeellisessa tutkimuksessa mahdollittoman menetelmän. Kemiallinen reaktio voidaan jäädäyttää tietokonemallisissa askel askeleelta ja selvittää jokaisen askeleen ominaisuudet ja ilmiöt. Mallinnuksen avulla voidaan ennustaa reaktion transiitiloja ja niihin liittyvää energetiikkaa. Mallinnuksella mahdolliset transiitotilat voidaan nähdä ja kartoittaa reaktion mekanismit jokaista transiitotilaa ja minimienergiapolkua myöten.

Reaktion nopeuteen ja sen ajalliseen evoluutioon kvanttikemialliset laskut eivät kykene vastaamaan. Tällöin on turvaututtava muihin teoreettisiin malleihin kuten esimerkiksi molekyyliydynamiikkasimulaa-

tioihin, joilla voidaan seurata kemiallisen reaktion etenemistä ja saada statistisesti merkittävää tietoa eri tapahtumien suhteellisista tapahtumatodennäköisyyksistä.

Kemiallinen reaktio kvanttikemiallisten laskujen silmin

Kvanttikemiallisten laskujen kannalta kemiallinen reaktio on yksittäisten kemiallisten rakenteiden ja niihin liittyvien kemiallisten ominaisuuksien kartoittamista. Kemiallisen reaktion mallinnuksessa on tunnettava lähtötilanne, reaktiotuote ja näiden välillä oleva transiitotila. Käytännössä tämä vaatii kolme erillistä rakenneoptimointia ja värähdyspektrin las-



Kuva 2. Kvanttikemiallinen kuvaus S_N2 -reaktiosta. Kohta a) on perinteinen symbolinen kuvaus reaktiosta. Kohdassa b) on kuvattu laskennallisesti stabiili rakenne kyseisessä reaktiotilanteessa. Huomaa myös lähtötilan rakennemallissa esiintyvä ioni-dipolikompleksi. Kohdat c) ja d) esittävät reaktiovaiheen elektronitiheyttä ja ylintä miehittyntä molekyyliorbitaalia (HOMO-orbitaalia).

kua, joilla nämä reaktion pääkohdat voidaan mallintaa. Tämän lisäksi reaktiopolkua voidaan tutkia lisäämällä rakennepisteitä lähtöaineiden ja tuotteiden välille.

Kemiallisen reaktion visualisointia kvanttikemiallisten laskujen avulla on havainnollistettu kuvassa 2. Tämä esimerkki on käytössä Helsingin yliopiston kemian opettajankoulutuksen ”Laskennallinen kemia kouluopetuksessa” -kurssin sekä MAOL:n kanssa yhteistyössä järjestetyn ”Molekyyylimallinnus kemian opetuksessa” -kesäkurssin viimeisenä kokoava harjoituksena. Harjoitus yhdistää kaikki myös tässä kirjoitussarjassa esiintyneet laskennallisen kemian elementit yhden kokonaisen prosessin kuvaukseksi.

Kuvan 2 a)-kohdassa reaktio on esitetty perinteisellä symbolisella reaktioyhtälöllä. Kohta b) esittää optimoituja molekyyliarakenteita, jotka on saatu HF/3-21G* laskutasolla. Värilliset pinnat kuvan 2 c)-kohdassa havainnollistavat elektronien esiintymistodennäköisyyttä ja värit osoittavat elektronien runsautta (punainen) ja vähyyttä (sininen). Kuvan alin rivi esittää energeettisesti korkeinta miehittyntä molekyyliorbitaalia, joka tässä tapauksessa sisältää yhden parittoman elektronin. Lähtötilanteessa pariton elektroni on sijoittunut orbitaalille, joka on lokalisoitunut pääosin CN-ryhmään. Transitio-tilanteessa on muodostunut molekyyliorbitaali, joka ulottuu CN-ryhmältä läpi molekyylin aina bromiin asti. Tuotteissa tuo parittoman elektronin sisältävä molekyyliorbitaali on lokalisoitunut bromi-atomille.

Kemiallisesti ajateltuna nämä elektronitiheyden ja molekyyliorbitaalien muutokset kertovat havainnollisemmin a)-kohdan nuolien fysikaalisesta taustasta. Reakti-

on tapahtuessa molekyylien elektronisissa ominaisuuksissa tapahtuu muutoksia. Molekyyliorbitaalien avaruudellinen muutos kuvastaa kemiallisen sidoksen muodostumista ja katkeamista. Molekyyylimallinnuksen avulla ”näemme”, mitä reaktiossa tapahtuu.

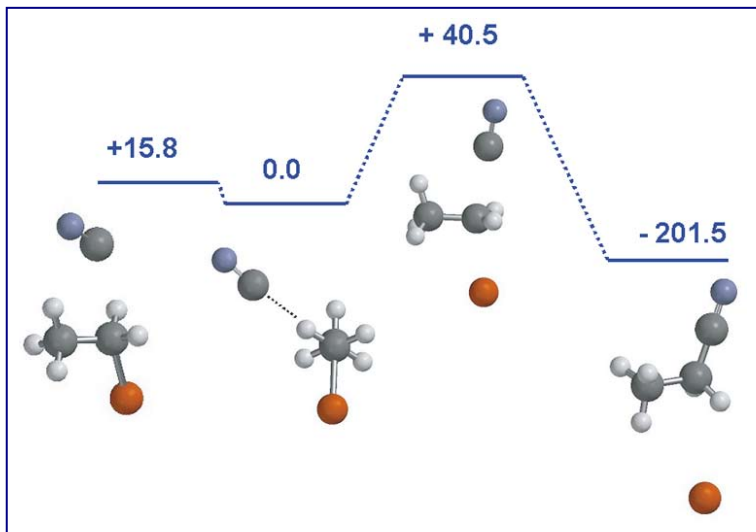
Kemiallisessa reaktiossa on oleellista myös, mitä systeemin

energielle tapahtuu. Kuvassa 3 on havainnollistettu tämän laskennallisen esimerkin eri vaiheiden keskinäisiä energiamuutoksia. Tässä on huomioitu myös alustava vaihe, joka on suoritettu ennen lähtöaineiden rakenneoptimointeja. Kun molekyylit on rakennettu tietokoneella ja aseteltu toistensa läheisyyteen, niin kvanttikemiallisella

Kirjoitussarja laskennallisesta kemiasta

Tämä 8-osainen kirjoitussarja on käsitellyt laskennallisen kemian, lähinnä kvanttikemiallisten laskujen käyttöä kemian opetuksen apuna. Sarjassa esitetyt asiat ja ideat ovat kehittyneet pitämiemme kolmen opettajankoulutuksen kurssin aikana tutkivaa oppimista ja opettamista kehittävään suuntaan. Mielestämme molekyyylimallinnus on osa kemian opetusta ja oppimista, tulisi hyödyntää mahdollisimman laaja-alaisesti. Tästä kirjoitussarjasta, kurssueillamme käytetyistä oppimateriaaleista ja kokemuksistamme on kevään 2005 aikana rakenteilla oma www-pohjainen materiaalipankki (<http://www.helsinki.fi/luma>), joka on kaikkien opettajien vapaassa käytössä. Toiveenamme on, että laskennallinen kemia ja kemian tietokoneavusteinen visualisointi edesauttavat kemian parissa työskentelevien innostuneisuutta, motivaatiota ja uusien asioiden oppimista. Sillä myös meidän opettajankoulutuksen kurssimme ja tämä kirjoitussarja on ollut iso löytöretki.

Aikaisemmat artikkelit on julkaistu Dimensiossa 5/03, 1-5/04 ja 1/05.



KUVA 3. Laskennallisten tulosten analysointia kuvassa 2 esitetylle S_N2 -reaktiolle. Esityksessä on yhdistetty reaktio-osapuolien laskennalliset rakenteet niiden elektronisten energioiden muutoksiin. Energeettiseksi nollatasoksi on valittu optimoitu lähtötilanne.

laskulla on tutkittu elektronisen energian arvoa ainoastaan tuolle rakentamallemme systeemille. Kun rakennettu tietokonemalli optimoidaan energeettisesti suotuisaan rakenteeseen, saadaan tietoa molekyylien välille syntyvästä kompleksista. Tässä tapauksessa muodostuvan kompleksin voimakkuus on noin 15 kJ mol⁻¹, joka vastaa normaalia vetysidotun molekyyli-kompleksin voimakkuutta. Tuo ve-

tysidos CH₃CH₂Br...CN⁻ kompleksissa on hahmoteltu pilkkuviivalla kuvassa 3.

HF/3-21G* laskutasolla esitetty S_N2-reaktio vaatii noin 40 kJ mol⁻¹ energiaa edetäkseen löytämämme transitiotilan kautta tuotteiden puolelle. Kuitenkin kokonaisreaktio lähtöaineiden ja tuotteiden välillä on selvästi eksoterminen, sillä tuotteiden laskettu energia on yli 200 kJ mol⁻¹ alem-

pana kuin lähtöaineiden energia.

Tämä esitys on suuntaa-antava kyseisen kemiallisen reaktion etenemiselle, mutta sen avulla voimme tehdä päätelmiä reaktion mahdollisuudesta ja reaktio-olosuhteista. Kvanttikemialliset laskut eivät kuitenkaan kerro täydellistä kuvaa oikeasta reaktiosta, mutta ne tarjoavat käyttökelpoisen mallin kemiallisen reaktion visuaalisoinnille.



Helsingin yliopisto

Peruskoulun matematiikka 1–5 luokanopettajille

Helsingin yliopiston Koulutus- ja kehittämiskeskus Palmenia sekä matematiikan ja tilastotieteen laitos järjestävät yhteistyössä viisi 7 op:n laajuista täydennyskoulutuskurssia luokanopettajille. Kurssit muodostavat yhdessä 35 opintopisteen (20 ov:n) kokonaisuuden, jolloin ne vastaavat matematiikan aineopintoja ja antavat luokanopettajille valmiudet opettaa peruskoulun yläluokkien matematiikkaa uusien opetussuunnitelmien mukaisesti.

Kurssi	Ajankohta	Viim. ilmoitt.päivä
Luvut ja laskutoimitukset	10.–13.5.2005, 1.–2.9.2005	11.4.2005
Geometria	18.–19.8., 25.–26.8., 6.–7.10.2005	17.6.2005
Logiikka ja joukko-oppi	8.–11.2005, 12.–13.2006	7.10.2005
Matematiikan olemus	23.1.,30.1., 6.2., 27.2., 3.4., 24.4.2006	16.12.2005
Mieltä matematiikkaan	kesäkuu ja syyskuu 2006	ilmoitetaan myöh.

Yhden kurssin hinta on 850 euroa.

Lisätietoja ja ilmoittautuminen: <http://www.studium.helsinki.fi/koulutus/>
Tiedustelut koulutussuunnittelija Eero Isotalo, eero.isotalo@helsinki.fi, puh. (09) 191 54027.
Tutustu verkkosivuillemme myös muuhun luonnontieteen alan täydennyskoulutukseen.

Helsingin yliopisto
Koulutus- ja kehittämiskeskus Palmenia
www.helsinki.fi/palmenia

Palmenia