

Kemian Nobelin palkinto myönnettiin tänä vuonna kvanttikemian tutkijoille teorioista ja tutkimusmenetelmistä, joilla voidaan tarkastella elektroneja niiden tavallisimmassa olosuhteissa. Myös Oulun yliopistossa lasketaan atomien, molekyylien ja materiaalien elektronirakenteita.

Elektronit tavallisen aineen osana

TAPIO RANTALA

OULU Ensi viikon torstaina luovuttaa Ruotsin kuningas tämän vuoden kemian Nobelin palkinnon professori Walter Kohnille ja John A. Pople heidän kvanttikemian alaan liittyvän ura-uurtavan työnsä johdosta.

Kohn on syntynyt Wienissä, Itävallassa 1923, mutta hän on tehnyt tieteellisen työnsä lähinnä kiinteän olomuodon fysiikan alalla USA:ssa, aluksi itäranskissa ja vuodesta 1960 länsiranskissa San Diegossa ja Santa Barbarassa.

Pople on britti, syntynyt 1925, ja hänkin on tehnyt merkittävimmän osan tieteellisestä työstään USA:ssa, jonne hän siirtyi vuonna 1964. Nykyisin hän on kemian professorina North Western Universityssä. Molemmat tutkijat ovat edelleen aktiivisesti mukana tutkimustyössä.

Pääosassa elektronit

Tämän vuoden fysiikan Nobelilla palkitaan tutkimukset, joissa elektroneista oli tehty havaintoja epätavallisissa olosuhteissa (Kaleva 21.10.1998).

Vastaavalla tavalla yksinkertaista voidaan sanoa, että kemian Nobelin palkinto annetaan teorioista ja tutkimusmenetelmistä, joilla voidaan tarkastella elektroneja niiden tavallisimmassa olosuhteissa.

Tällöin elektronit ovat meitä ympäröivän aineen osana pitäen sen koossa ja siten ne ovat luonnon hiukkasista ehkäpä tärkeimpiä. Samalla ne nimittäin määräävät kaikkien aineiden, kiinteiden, nesteiden ja kaasujenkin, kaikki oleelliset ominaisuudet, painoa tai tiheyttä lukuunottamatta.

Kaikki ainehan muodostuu atomeista, joiden osat ovat ydin ja sitä ympäröivät elektronit. Atomissa on tyypillisesti muutamia kymmeniä elektroneja, jotka muodostavat niin sanotun elektroniverhon. Atomit sitoutuvat toisiinsa elektroniverhojensa avulla muodostaen siten molekyyliä ja kiteitä. Materian mekaaniset ominaisuudet (lujuus, jäykkyys jne.) seuraavat siitä, kuinka tiukasti tai löysästi atomit ovat toisiinsa sitoutuneet.

Aineen sähköiset ja optiset ominaisuudet (sähköjohtavuus, väri jne.) riippuvat taas pääosin siitä, kuinka elektronit voivat aineessa liikkua. Termisiin ominaisuuksiin (lämmönjohtokyky, lämmön varastointikyky jne.) taas vaikuttavat molemmat edellä mainitut seikat.

Elektronit atomien osana ovat varsin pieniä, yhteen grammaan niitä tarvittaisiin noin miljardi

miljardia miljardia kappaletta. Atomeja pienempien hiukkasten ominaisuuksien ja käyttäytymisen ymmärtämiseksi on aina turvaututtava kvanttiteoriaan.

Hiukkasia vai aaltoja?

Kun kvanttiteorian käsitteitä pyritään havainnollistamaan ihmisen arkipäiväisiin käsitteisiin, joudutaan usein kahtalaiseen eli dualistiseen tulkintaan. Esimerkiksi samat elektronit, joita on tietyssä tilanteessa välttämättä pidettävä jonkin tilan täyttävänä aaltoina samoin kuin esimerkiksi ääniaaltoja ilmassa, voivat seuraavassa hetkessä lentää hiukkasena paikasta toiseen, siis hieman samoin kuin ilmaan heitetty kivi.

Valokin käyttäytyy pääpiirteittäin samalla tavalla. Tällaisen dualistisen käyttäytymisen kuvaamiseksi on otettu käyttöön käsite "aaltopaketti".

Elektronien löytöhistoriakin on dualistinen. Ensin elektronit tunnistettiin hiukkasiksi beta-säteilystä röntgenputken tapaisessa laitteessa **J.J. Thomsonin**, joka palkittiin tästä fysiikan Nobelin palkinnolla 1906. Hänen poikansa **G.P. Thomson** taas palkittiin Nobelilla 1937 tutkimuksista, joissa osoitettiin kokeellisesti elektronien heijastuvan ja taittuvan samoin kuin valoaaltojenkin, mikä osoittaa elektronien olevan toisaalta myös aaltoja.

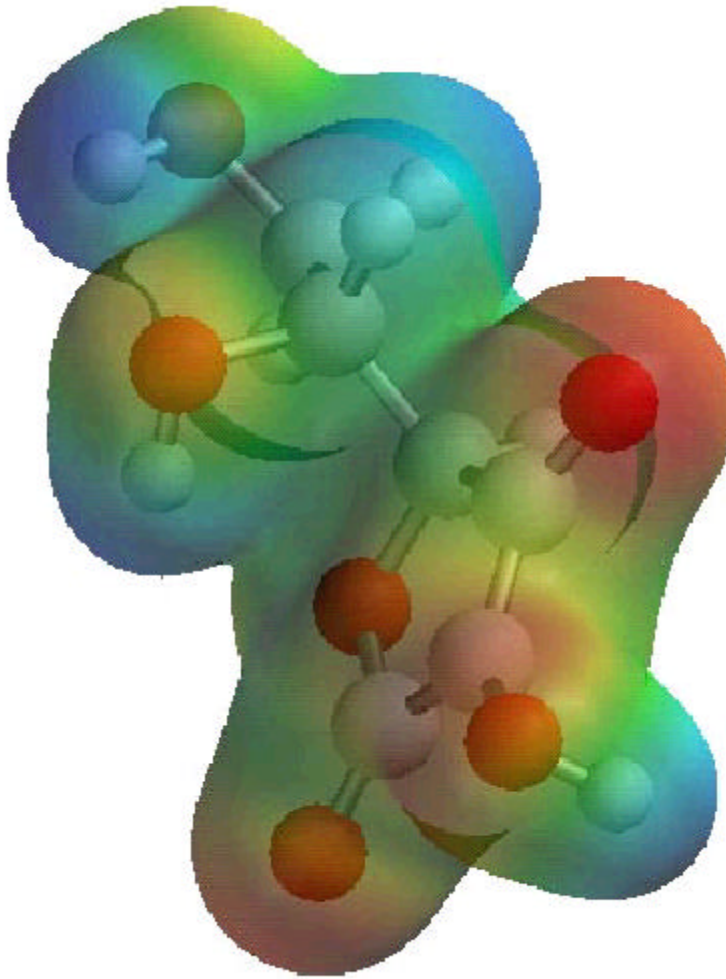
Atomeissa tai atomeja toisiinsa sitoessaan elektronit ovat niin sanotuissa stationäärisissä eli ajasta riippumattomissa tiloissa, joita kutsutaan usein orbitaaleiksi. Näissä tiloissaan elektronit ovat kuin seisovia aaltoja atomin ytimen ympärillä, molekyylin atomien välisissä sidoksissa tai kiteen atomiriveihin ja jonoihin sovitettuna.

Samoin kuin värähtelevän kitaran kielen seisovien aaltojen aallonpituus määräytyy kielen pituuden mukaan, määräytyy elektronien aallonpituus aallonpituus atomien etäisyyksien mukaan. Tällaisten aaltofunktioiden avulla kuvattavissa oleva niin sanottu elektronirakenne on aineen ominaisuusien ymmärtämisen ja teoreettisen tutkimuksen lähtökohta.

Kemian tämänvuotinen Nobelin palkinto myönnettiinkin siitä työstä, joka on kohdistunut elektronirakenteen laskemiseen tarvittavien menetelmien kehittämiseen ja näiden menetelmien perustana olevien teorioiden luomiseen.

Tietokoneet apuna

Elektronien aaltofunktiot ja energiat ratkaistaan niin sano-



C-vitamiinimolekyyli, jonka ympärille piirretty läpinäkyvä pinta kuvaa elektronitiheyttä. Pinnan värit kuvaavat molekyylin elektronitiheydestä laskettua sähköstaattista potentiaalia. Punainen negatiivista ja sininen positiivista. Sähköisen potentiaalilla voidaan selittää useita molekyylien ominaisuuksia, muun muassa C-vitamiinin vesiliukoisuus.

tusta Schrödingerin aaltoyhtälöstä. Tarkasteltavan elektronijoukon koon kasvaessa tai rakenteen monimutkaistuessa tämä yhtälö mutkistuu siinä määrin, ettei tarkkaa ratkaisua voidakaan löytää. Tällöin on tyydyttävä tietokoneella laskettuihin likimääräisratkaisuihin, joiden tarkkuus riippuu käytetyistä menetelmistä ja tietokoneiden laskentakapasiteeteista.

Tällaisten laskentamenetelmien kehittäminen ja soveltaminen onkin aivan oma tieteenalansa, jota kutsutaan kvanttikemiaksi, atomi- ja molekyyli-fysiikaksi, kiinteän aineen fysiikaksi tai pintatieteeksi riippuen kulloinkin tarkasteltavana olevasta kohteesta.

Pople on kehittänyt erityisesti pienten molekyylien elektronirakenteiden ratkaisemiseen sovellettavia menetelmiä ja ansioitunut varsinkin tähän soveltuvien tietokoneohjelmistojen kehittämisessä. Yhdessä työtovereineen hän on luonut ja ylläpitänyt tie-

tokoneohjelmistoa nimeltä Gaussian, joka onkin eniten käytetty kaikista tarjolla olevista kvanttikemian "työkaluista".

Gaussian-ohjelmistolla voidaan laskea molekyylien elektronien orbitaalit ja sen käyttämällä formalismia sanotaankin orbitaalimenetelmäksi. Sillä saatavan elektronirakenteen tarkkuutta rajoittaa periaatteessa vain käytettävissä oleva tietokonekapasiteetti. Tämä on kuitenkin niin vakava rajoitus, että hyvään tarkkuuteen päästään vain aivan pienimpien molekyylien tapauksessa.

Kiinteän olomuodon fyysikkona Kohn puolestaan tarkasteli aluksi hyvin suuren elektronijoukon tilaa. Pienessäkin metallikiteessä on elektronien lukumäärä jo luokkaa miljoona miljardia miljardia. Tällaisessa systeemissä liikkuvien johdeelektronien yksinkertainen kuvaus on niin sanottu jellium-malli (engl. jelly, oul. tytinä), jossa ääretön määrä elektroneja on tasaisesti jakautuneena äärettömän suu-

reen tilaan.

Kohnin ansiot ovat elektronirakenteiden niin sanotun tiheysfunktionaaliformalismen kehittämisessä. Aluksi hän työtovereineen osoitti, että elektronitiheys on yhtä hyvä lähtökohta kuin orbitaalitkin elektronirakenteiden määrittämiseksi tai laskemiseksi. Sen jälkeen hän ryhtyi kehittämään menetelmiä formalisminsa soveltamiseksi käytäntöön.

Ajan myötä, menetelmien kehittyessä ja tietokonekapasiteetin kasvaessa onkin voitu tarkastella yhä vähemmässä määrin tasanjakautuneita elektronijoukkoja. Suurten elektronijoukkojen jakautuma on tavallisesti tasaisempi kuin pienempien ja siksi sama suhteellinen tarkkuus voi olla vaikeampi saavuttaa pienten molekyylien tarkastelussa kuin suurten.

Vaikein ongelma

Edellä kuvattujen kahden tarkasteltavan perimmäisenä erona on

se, kuinka niin sanotut monen kappaleen vuorovaikutukset otetaan huomioon.

Tällaisia vuorovaikutuksia voidaan havainnollistaa tarkastelemalla esim. maapallon kiertoliikettä auringon ympäri. Maapallon kiertorata häiriytyy toisten planeettojen vaikutuksen seurauksena ja poikkeaa siksi muuten yksinkertaisesta muodostaan.

Elektronien "ratoja" tarkasteltaessa tämä ilmenee siten, että vaikka "yksinkertaiset" orbitaalit peittävätkin toisensa, niin niiden kuvaamat elektronit eivät saa joutua koskaan liian lähelle toisiaan. Juuri tämä elektronien keskinäinen kanssakäyminen on vaikein ratkaistavista ongelmista.

Orbitaalimenetelmässä sen ratkaisu on periaatteessa yksinkertainen, tavallaan matemaattinen, mutta menetelmää sovellettaessa se tulee hyvin työlääksi elektronien lukumäärän kasvaessa. Tiheysfunktionaaliformalismissa ratkaisua haetaan taas fyysikaalisemmasta mallista, jonka muodostaminen on vaikeaa, mutta siten saadun menetelmän soveltaminen taas on yleensä varsin suoraviivaista.

Vertailusta voidaan myös todeta, että kun orbitaalimenetelmällä voidaan ratkaista tarkasti vain yhden elektronin systeemi, esimerkiksi vetyatomi, ja laskennan tarkkuus vähenee elektronien lukumäärän kasvaessa, niin tiheysfunktionaalimenetelmällä voidaan ratkaista tarkasti äärettömän suuren elektronijoukon tila (jellium) ja menetelmän tarkkuus tavallaan heikkenee tultaessa kohti yhden elektronin tarkastelua.

Tällä tavoin nämä kaksi menetelmää myös täydentävät toisiaan. Nykyisin ratkaistaankin atomien ja pienten molekyylien elektronirakenteet pääasiassa orbitaalimenetelmällä, ja kiinteiden aineiden sekä suurten molekyylien elektronirakenteet taas tiheysfunktionaalimenetelmällä.

Molempia esitettyjä menetelmiä kutsutaan yhteisellä nimellä *ab initio* tai "first principles", jotka tarkoittavat samaa kuin "alusta alkaen" tai "perusperiaatteista lähtien".

Tämä nimitys korostaa sitä, että valitun molekyylin tai muun sellaisen laskemisen lähtötietoina ei käytetä mitään kokeellisten mittausten tuloksia, vaan ainoastaan kvanttiteorian kaltaisia perusperiaatteita ja luonnonlakeja.

Kirjoittaja on Oulun yliopiston fysiikan dosentti

Lisätietoja: <http://www.nobel.se/>

Oulun yliopistossa lasketaan elektronien aaltofunktioita

OULU Oulun yliopistossa on elektronirakennelaskuja tehty jo 1970-luvun lopulla. Dosentti **Tapio Rantala** aloitti tuolloin vapaiden atomien viritettyjen tilojen elektronirakenteiden ja energioiden laskemisen *ab initio*-menetelmällä silloisella Fysiikan laitoksella tehdyn kokeellisen tutkimuksen tueksi.

Aluksi käytettiin niin sanottua Hartree-Fock-orbitaalimenetelmää. Pian tutkimuskohteiksi tulivat myös molekyyliä ja käyttöön lisäksi tiheysfunktionaaliteorian perustuvat menetelmät. Ennen 1980-luvun puoliväliä tutkimuskohteina olivat jo kiinteät aineet ja tutkimus laajeni yhteistyksi Oulun ulkopuolelle. Suomessa yhteistyötä tehtiin Teknilli-

sen korkeakoulun suuntaan, missä professori **Risto Nieminen** on eräs alan uranuurtajia Suomessa.

Yhteistyö suuntautui sittemmin myös Göteborgiin. Tämä yhteistyö suuntautui laskentamenetelmien kehittämiseen ja sovellutuksiin metallipinnoille adsorboituneiden atomien ja molekyylien ominaisuuksien tutkimuksessa sekä pienten atomiryppäiden rakenteiden etsimiseen.

Oulun yliopiston professori **Eliel Lähteenkorva** oli kuunnellut nyt palkinnon saavan professori Kohnin kiinteän aineen fysiikan luentoja valmistellessaan omaa väitöskirjaansa vuosina 1951-54 silloisessa Carnegie Institute of Technologyssä, Pittsburghissa Yhdysvalloissa.

Tuolloin oli tosin vielä kymmenisen vuotta niihin aikoihin, jolloin Kohn työtovereineen julkaisi tiheysfunktionaaliteorian kehityksen käynnistäneet kirjoituksensa *Physical Review*-lehdessä.

Lähteenkorva muistaa Kohnin luennon varsin asiallisina, mutta selkeinä ja innostavina. Kohn muun muassa siteerasi luennollaan erästä kvanttiteorian isistä, **Paul Dirac**ia, jonka tiedetään jo 1929 todenneen, että koska elektronien Schrödingerin aaltoyhtälö selittää kaiken atomien ja molekyylien välisistä vuorovaikutuksista, selittää se siten koko kemian.

Vaikka näin on joskus vieläkin tapana kiusoitella kemistejä, osoitti Kohn jo omalla työllään,

ettei asia kuitenkaan ole niin yksinkertainen, vaan aaltoyhtälön ratkaisemisessa riittää lähes loputtomasti työtä ja tutkimista tulevienkin sukupolvien teoreettisille kemisteille, soveltavien kemistien työstä puhumattakaan.

Esimerkkeinä voidaan mainita monimutkaiset biomolekyylit, joista pienimpiä on kyetty tarkastelemaan "kemiallisella tarkkuudella" *ab initio*-menetelmän vasta viimeisen kymmenen vuoden kuluessa. Toisaalta siihenkin suuntaan tutkimuksen tie on avoin ja kyse on vain laskentakapasiteetin riittävydestä, jonka tiedetään paranevan vuodelta.

Nykyisin lasketaan Oulun yliopistossakin useiden tutkimusryhmien voimin mitä erilaisimpien

atomien, molekyylien ja materiaalien elektronirakenteita liittyen sekä kokeellisiin että pelkästään teoreettiseen tutkimuksiin. Tähän liittyvää kokeellista tutkimusta tehdään erilaisia spektroskopioita käyttäen Fysiikan laitoksen ja Kemian laitoksen sekä Mikroelektronikan ja Materiaalifysiikan laboratoriossa.

Tietokoneiden nopeuden lisääntyessä voidaan ennustaa *ab initio*-menetelmien seuraavan pienen molekyylihallinnusta ja muita "keveämpiä" simulointimenetelmiä muillekin Oulun yliopiston tutkimusalueille.

Laskentamenetelmien kehittämisessä uusia suuntauksia ovat atomien liikkeen eli niin sanotun molekyyli-dynamiikan ja

ab initio-menetelmien kytkemisen yhteen sekä niin sanottujen aallokkeiden käyttäminen *ab initio*-menetelmissä.

Suomessa *ab initio*-laskentaa käytetään nykyisin jo lähes jokaisessa yliopistossa tutkimusmenetelmänä. Luonnollisena syynä on se, että aineen elektronirakenteen tuntemus on keskeinen tekijä kymmenien erilaisten kokeellisten tutkimusmenetelmien tulosten tulkinnassa. Voidaan sanoa, että tällä kertaa kemian Nobelin palkinto myönnettiin tutkimusalueelle, jossa työskentelee nykyisin todella suuri kemistien ja fyysikoiden muodostama tutkijajoukko. (TR)

Lisätietoja: <http://physics oulu.fi/> <http://cc oulu.fi/~trantala/>