

Elektronijakautumien seminaari Israelissa

Weizmannin instituutin rakennekemian laitos järjesti viime huhtikuussa pariviikkoisen seminaarin: »Bat-Sheva seminar on electron density mapping in molecules and crystals». Bat-Sheva de Rotschildin säätiön tuella järjestetään vuosittain useita tutkijaseminaareja tieteen etulinjan aiheista. Nyt oli vuorossa kemian ja fysiikan rajamailla liikkuva, usein kvanttikemialliseksi sanottu elektronijakautumien tutkimus, jossa Weizmannin instituutilla on oma, professori Fred Hirshfeldin johdolla toimiva tehokas tutkijaryhmänsä.

Olin saanut kunnian tulla kutsutuksi seminaarin kansainväliseen opettajakuntaan, johon kuului joukko alan nimekkäimpiä edustajia: Philip Coppens Buffalosta, Dirk Feil Enschedestä, Bernard Rees Strasbourgistista, Vedene Smith Kingstonista ja Robert Stewart Pittsburghista sekä luonnollisesti Hirshfeld itse. Koko tämä joukko osallistui elokuussa 1976 Kiljavalla järjestettyyn konferenssiin (Arkhimedes 28(1976) 137), jolloin meillä oli hyvä tilaisuus sopia etukäteen opetuksen päälinjat ja tehtävien jako seminaarissa.

Seminaarista tuli tiivis. Luentoja, keskusteluja ja harjoituksia oli itsenäisyyspäivää ja sapattia lukuun ottamatta yhdeksästä aamulla yhdeksään illalla. Kokonaisuutena se antoi perusteellisen läpileikkauksen alasta sen fysiikkalisista perusteista lähtien ajankohtaiseen ongelmistoon saakka. Smith luennoi alan kvanttimekaanisista ja -kemiallisista perusteista. Feil esitteli diffraktioprosessiin liittyvän perusfysiikan ja sen keskeiset approksimaatiot ja tarkasteli niiden valossa alan kokeellista problematiikkaa, Stewart käsitteli lämpöliikkeen ja elektronisten tilojen yhteneytyntymisen teoriaa, omalle osalleni tuli symmetriaperiaatteiden ja niiden merkityksen tarkastelu sekä deformaatiomallien esittely, Hirshfeld käsitteli deformaatiomallien sovelutuksia, Rees kävi läpi rakennetekijäin mittaukseen ja elektronitheyden analyysiin liittyvät tarkkuudenmäärittämyskysymykset ja Coppens tarkasteli erilaisia röntgen- ja neutronidiffraktiodatojen analyysimenetelmiä – maini-

takseni vain keskeisimmät teemat.

Multipoolikehitelmät ovat ilmeisesti saaneet vankan jalansijan alan metodiikassa. Niitä tarkasteltiin symmetrian (K-S), kvanttimekaniikan dynaamisten periaatteiden (Stewart) ja datojen analysoinnin kannalta (K-S, Hirshfeld, Coppens). Niiden liittyminen erilaisiin atomeja ja molekyyliä kuvaaviin suuriin sekä mahdollisuus käsitellä näitä suoraan diffraktiodatojen perusteella näyttävät tarjoavan kiintoisia yhteyksiä fysiikan ja kemian muihin kysymyksiin.

Toinen toistuva aihe oli edelliseen läheisesti kytkeytyvä kysymys atomeista tai atomiryhmistä molekyylin tai kiteen rakenneosina. Esitysteknisesti jokainen analyysissä käytetty deformaatiomalli sisältää elektronijakautuman ns. pseudoatomeiksi jonkin periaatteen mukaan. Käytettyjä periaatteita on varsin monia. Teoreettisesti yksikäsitteistä ns. viriaalijakoa atomeiksi (Becker) ei ainakaan toistaiseksi ole osattu soveltaa kokeellisiin jakautumiin.

Sen sijaan on käytetty multipoolikehitelmiin perustuvia parametrisoituja malleja (Stewart, Coppens, Hirshfeld ym.) tai on pyritty määrittelemään jako atomeiksi vapaista atomeista johdettujen alueellisten painokerrotoimien avulla (Hirshfeld). Vaihtoehtoisesti on sovellettu jyrkkärajaisia alueellisia jakoja (K-S, Coppens) erilaisten integraaliparametrien, kuten atomi varausten ja molekyylien dipolimomenttien kokeellisten arvojen laskemiseen pyrkimättä täsmälliseen sidotun atomin määrittelyyn.

Lukuisat kokeelliset esimerkit näyttävät osoittavan, että pseudoatomilla käsitteenä on enemmän merkitystä kuin puhtaasti kvanttimekaanisin perustein on osattu odottaa. Tulokkainnallisena ja esitysteknisenä apuvälineenä se on joka tapauksessa vakiintunut. Kokeellista aineistoa niiden ominaisuuksien säilymisestä tai systemaattisesta muuttumisesta yhdisteestä toiseen siirryttäessä on kuitenkin saatava lisää ennen kuin käsitteen määrittelyperiaatteissa esiintyvä kirjavuus voi selvitä. Tämän hetken polttopisteessä olevia mielenkiintoisia sovellutusaiheita ovat mm. vetysidos,

yksinäiset elektroniparit (lone pairs), joita voidaan havaita sekä protonoituina että paljaina, taipuneet sidokset (bent bonds) sekä metalliatomien elektroniset tilat organometal-lyyhdisteissä.

Poimintoina muista tarkastelluista kysymyksistä voidaan mainita mahdollisuudet tutkia elektronien parikorrelaatiofunktioita sironnan kokonaisintensiteetin avulla, jota Stewart suositti fysikaalisesti kiintoisana kysymyksenä, sekä Coppensin ehdottama sopivuusindeksi (suitability index), jonka tarkoitus olisi ilmaista yhdisteen soveltuvuus varausiheyden analyysiin. Varsinkin jälkimmäinen aiheutti vilkasta keskustelua tutkimuskohteen valintaperiaatteista. Se herätti myös vanhan kiistakysymyksen, onko alkeiskopin pienuus diffraktiomenetelmin saatavaa informaatiota rajoittava tekijä vai eikö.

Osanottajat saivat myös tuntuman todelliseen analyysityöskentelyyn. Ryhmiin jaettuina kaikki saivat osallistua sekä teoreettisen varausjakautuman laskentaan että kokeellisten datojen deformaatiomallianalyysiin Hirshfeldin ryhmässä käytettyjä ja kehitettyjä tietokoneohjelmia soveltaen.

Mukaani tähän seminaariin sain joukon innostuneita tutkijoita Helsingin fysiikan laitoksen röntgenlaboratoriosta. Kiljavan konferenssi oli jo vakuuttanut meidät siitä, että kemiallisen motivaation kautta on laboratoriomme tutkimuksessa avattavissa Suomen oloissa tarkoituksenmukainen ja hedelmällinen tutkimussuunta. Alkusysäyksen saamiseksi tähän suuntaan tämä seminaari tarjosi parhaan ajateltavissa olevan tilaisuuden. Sen kurssimateriaali tulee lähiaikoina ilmestymään lehden Israel Journal of Chemistry erikoisnumerona.

KAARLE KURKI-SUONIO