

Ksenon-vakoilija-atomi tuo uutta tietoa materiaaleista

23.3.2009 08:40 — Kalevi Nikulainen

Perttu Lantto on hyödyntänyt tutkimusryhmänsä kanssa CSC:n supertietokoneen Louhen avulla Ksenon-vakoilija-atomia, joka tuo uutta tietoa materiaalien ominaisuuksista.

[Lanton tutkimus](#) perustuu ksenonin ja muiden raskaiden ydinten NMR-varjostustensorin laskentaan, kertoo CSC:n tiedote.

Xe-NMR -tutkimuksessa havaitaan muun muassa ksenonin kemiallista siirtymää erilaisissa nanosysteemeissä kuten esimerkiksi hiilinanoputkissa ja klatraateissa. Klatraatit ovat molekyyliyrkelmiä, joissa yleensä yhdestä molekyylyityypistä on muodostunut häkki, jonka sisällä voi olla jokin toinen atomi tai molekyyli. Tässä tutkimuksessa se oli Xe.

Ksenon-atomi toimii herkkänä kemiallisena anturina kiinnostuksen kohteena olevissa rakenteissa. Tutkimuksen mukaan ympäristön vaikutus Xe-vakoilija-atomin elektronirakenteeseen voidaan havaita NMR-spektriparametreissa. Laskennan tehtävänä on selvittää mitä mitattu signaali tarkoittaa eli minkälaisista ympäristöefekteistä se kertoo ja minkälainen ympäristö oikeasti on.

Tutkimuksen yleisenä tarkoituksena on selittää kokeellisia, osin vielä tulkitsemattomia, NMR-ilmiöitä. Tavoitteena on saavuttaa niistä atomitason kuvaus, joka huomioi elektronikorrelaation, suhteellisuusteorian ja lämpöliikkeen sekä ympäristön vaikutukset. Yleisen laskennallisen mielenkiinnon ja NMR-parametrien teorian kehittämisen lisäksi tästä on apua kokeelliselle NMR-tutkimukselle materiaalien ominaisuuksien määrittämisessä ja kehittämisessä. **Elektronin vauhti kiihtyy ytimen lähellä**

CSC:N mukaan tavallisissa kvanttikemiallisissa laskuissa atomin ydintä lähellä olevia sisäkuorten elektroneja voidaan kuvata karkeasti, koska mielenkiinnon kohteena ovat esimerkiksi atomien väliset reaktiot. Nämä, kuten monet muut molekyylien kemialliset ominaisuudet, määräytyvät pääosin valenssielektronien vuorovaikutuksista kaukana atomin ytimestä.

Kun ytimen massa kasvaa, elektronit saavuttavat ytimen lähellä hyvin suuria nopeuksia ja niiden riittävän tarkka kuvaus edellyttää suhteellisuusteoreettista käsittelyä. Valenssielektroneissa nämä relativistiset efektit alkavat näkyä kuitenkin vasta varsin raskailla alkuaineilla.

NMR-spektriparametrit sen sijaan riippuvat ytimen ja elektroniverhon vuorovaikutuksista, joissa hyvän valenssielektronikuvauksen lisäksi aivan ydintä lähellä olevan elektronisysteemin osan ominaisuudet ovat merkittävässä roolissa. Tämän vuoksi koko elektronisysteemin kuvaus pitää suorittaa hyvällä tasolla. Koska sisäkuorten elektronit liikkuvat varsin nopeasti jo suhteellisen keveidenkin ytimien lähellä, on ryhmän aiemmissa tutkimuksissa havaittu NMR-spektriparametrien relativistisia efektejä jo molekyyleille, joissa esiintyy ainoastaan ensimmäisen ja toisen rivin alkuaineita, kuten hiiltä ja rikkiä.

Ryhmässä kehitetty häiriöteoreettinen Breit-Pauli -malli (Breit-Pauli perturbation theory, BPPT) soveltuu raskaiden tai niiden lähellä olevien kevyiden ydinten NMR-varjostuksen relativististen ilmiöiden laskentaan. Tällä hetkellä ainoana teoriana sitä voidaan käyttää Hartree-Fock (HF) ja tiheysfunktionaaliteorian (DFT) lisäksi myös korreloitujen aaltofunktioteorioiden (MP2, CC, jne.) yhteydessä, mikä mahdollistaa sekä suurten systeemien tutkimisen että pienten molekyylien tarkan benchmark-tasoisin mallinnuksen.

Isot systeemit vaativat raskaita laskuja

Laskennan kohteina ovat raskaiden Xe-vakoilijatomien lisäksi varsinaisten kohteiden eli erilaisten nanorakenteiden NMR-parametrit. Molemmat laskennalliset lähestymistavat antavat yhdessä kokeellisen tutkimuksen kanssa monipuolista mikroskooppisista tietoa systeemien nanomittakaavan ominaisuuksista. Keveytensä vuoksi BPPT on esimerkki menetelmästä, joka DFT:hen yhdistettynä mahdollistaa tämän kokoluokan systeemien tutkimisen. BPPT:n toimivuutta raskaiden metalliydinten varjostuksen laskennassa verrataan parhaillaan huomattavasti raskaampaan, 4-komponenttista aaltofunktiota käyttävään, täysin relativistiseen teoriaan. Tutkimus kertoo toisaalta eri teorioiden käyttökelpoisuudesta sekä DFT-menetelmän soveltuvuudesta metalliatomeja sisältävien suurten systeemien NMR-laskentaan.

Molekyylien lämpöliike eli pyörimisen ja sisäisen värähdysliikkeen yhdistelmä muuttaa ytimien keskimääräisiä suhteellisia paikkoja. NMR-spektreissä nämä ns. ro vibraatioefektit aiheuttavat merkittäviä lämpötilasta riippuvia muutoksia. Niiden tutkimiseksi projektissa tehdään - suurten systeemien lisäksi - laskuja myös pienille, raskaita ytimiä sisältäville molekyyleille, joissa

erityisen mielenkiinnon kohteena ovat NMR-spektriparametrien relativististen ja ro vibraatioefektien yhteisvaikutukset. Rovibraatiokäsittelyn tarvitsemien NMR-parametrien ja potentiaalienergian hyperpintojen laskeminen vaatii myös huomattavia laskentaresursseja.

Rovibraatioefektien lisäksi tutkimuksen kohteena ovat suuren mittakaavan liike- ja ympäristöefektit NMR-parametreihin. Näiden mallintamisessa kvanttimekaanista laskentaa yhdistetään systeemien dynamiikan ja statistiikan simulointiin ab initio- ja mallipotentiaaleilla käyttäen esim. CP2K, Turbomole, ja Gromacs -koodeja. Erityisen mielenkiinnon kohteina ovat ydinten dynamiikasta riippuvat, kokeellisesti havaittavat ns. NMR-relaksaatiomekanismit.

Suurten systeemien elektronirakennelaskut edellyttävät rinnakkaislaskentaa. Tämä on mahdollista HF ja DFT-tasoilla useilla kvanttikemian ohjelmistoilla (Dalton, Dirac, Turbomole, Gaussian). Relativistisissa BPPT-laskuissa on voitu käyttää hyvin rinnakkaistuvaa Dalton-ohjelmistoa, mikä on mahdollistanut ennennäkemättömän suurten NMR-varjostuslaskujen ajamisen Louhessa nanoputki- ja klatraattisysteemeille. Suurten rinnakkaislaskujen lisäksi monet korkean tason (esim. CC) aaltofunktiolaskut (Dalton, Turbomole, ACESII) vaativat paljon muistia ja kiintolevyä sekä pitkiä sarja- tai muutaman prosessorin rinnakkaisajoja.

Tutkimusryhmän NMR-laskenta vaatii huomattavia laskentaresursseja sekä CSC:llä että yliopistojen omissa pc-klustereissa. Tuloksia julkaistaan säännöllisesti parhaissa fysikaalisen kemian ja kemiallisen fysiikan kansainvälisissä sarjoissa.

<http://www.digitoday.fi/tiede-ja-teknologia/2009/03/23/ksenon-vakoilija-atomi-tuo-uutta-tietoa-materiaaleista/20097610/66>