

Kvanttikemisti Pekka Pyykkö:

# ”Tutkija, arvosta omaa työtäsi”

■ Kvanttikemia ei ole kemiaa eikä fysiikkaa – ja on silti niitä molempia. Emeritusprofessori Pekka Pyykkö on paneutunut kiehtovaan tieteenalaan jo yli puolen vuosisadan ajan.

## Jarmo Wallenius

Kvanttikemia ei ole kemiaa eikä fysiikkaa – tai on niitä kumpaakin. Tätä nykyä kvanttikemiaa hyödynnetään niin laskennallisesti kuin kokeellisetikin kaikilla kemian mutta myös monilla fysiikan osa-alueilla.

Kuvaavaa on, että maailman suurimmalla kemian alan yrityksellä, saksalaisella BASF:lla on nykyisin vahva teoreettinen osastonsa ja käytössään oma supertietokone kvanttikemian ja laskennallisen kemian työkaluna.

Fysikaalisessa kemiassa alaa hyödynnetään termodynaamisten ominaisuuksien laskemisessa, molekyyli-spektrien analysoinnissa ja molekyylien ominaisuuksien, kuten sidosten pituuksien ja orientaatioiden, määrittämisessä.

Orgaanisessa kemiassa ja sen sovelluksissa, muun muassa lääkeaine-teollisuudessa, kvanttikemian avulla arvioidaan molekyylien pysyvyyttä, kemiallista stabiilisuutta ja reaktio-mekaniikkaa ja -dynamiikkaa.

Sivulle 15... >>>

## Pekka Pyykkö

- Syntynyt Hinnerjoella vuonna 1941.
- Ylioppilas 1959, Turun klassillinen lyseo.
- FM 1964, FL 1965, FT 1967, Turun yliopisto.
- Vierailevana tutkijana mm. Nordita-instituutissa Tanskassa, CECAM-keskuksessa Ranskassa sekä Erlangen-Nürnbergin yliopistossa ja Berliinin teknillisessä yliopistossa Saksassa.
- Åbo Akademin kvanttikemian apulaisprofessori 1974–1984.
- Helsingin yliopiston kvanttikemian professori 1984–2009, emeritusprofessori 2009–.
- Yli 300 tieteellistä julkaisua.
- Tunnustuksia mm. Harry Elvingin palkinto 1978, A. I. Virtanen -palkinto 1997, E. J. Nyström -palkinto 1998, Humboldtin palkinto 2002, Schrödingerin mitali 2012.
- Finska Kemistsamfundetin puheenjohtaja 1988–1989, 1999–2001; Suomen Kemian Seuran puheenjohtaja 1999–2000.

”Kansainvälinen ilmapiiri ja kansainväliset kontaktit ovat tutkijalle välttämättömiä. Ne ovat ilma, jota hengitetään ja jota ilman ei voi olla”, sanoo professori Pekka Pyykkö.





# Yhdeksän vuosikymmentä kvanttikemiaa

**Kvanttikemia hyödyntää kvanttimekaniikkaa kemiallisten ongelmien ratkaisemisessa.**

**Tänä vuonna 90 vuotta täyttävää tieteenalaa voidaan kutsua myös molekulaariseksi tai molekyylien kvanttikemiaksi.**

Kvanttikemian historia juontuu vuoteen 1926, jolloin itävaltalainen fyysikko **Erwin Schrödinger** kehitti aaltoyhtälönsä.

Varsinaisesti kvanttikemian katsotaan saaneen alkunsa vuonna 1927, jolloin **Walter Heitler** ja **Fritz London** laskivat vetymolekyylin atomien välisen etäisyyden ja kemiallisen sidoksen voimakkuuden käyttämällä hyväkseen Schrödingerin yhtälöä ja

aaltomekaniikkaa. Samalla kaksikko loi kvanttikemiallisen valenssisidosteorian eli VB:n mallin.

Analyttisen kemian alueella kvanttikemiaa käytetään spektroskopiassa muun muassa infrapuna- ja NMR-spektrien spektriviivojen taajuuksien ja intensiteettien optimoinnissa ja analysoinnissa.

Epäorgaanisessa kemiassa kvanttikemiallista laskentaa hyödynnetään uusien siirtymämetallien yhdisteiden ja niiden ominaisuuksien ennustami-

nessa ja selittämisessä.

Nykyisin kvanttikemiaa käytetään löyhästi keskenään sidoksissa olevien ja heikosti vuorovaikuttavien kylmien kaksi- tai kolmeatomisten alkaalikaa-sumolekyylien tekemisestä, NTP-olosuhteiden satojen atomien molekyyleistä ja kvanttisimulaatiosta uusien, kaikkein raskaimpien alkuaineiden ominaisuuksien ja yhdisteiden tarkasteluun.

Laskuja voidaan tuoreen tiedon mukaan tehdä ainakin tietokonejätti IBM:n laboratorioissa jo kvanttietokoneellakin.

Raskaimpien alkuaineiden analysoinnissa on välttämätöntä hyödyntää Diracin yhtälöiden mukaista relativistista kvanttimekaniikkaa. Voi hyvin sanoa, että kvanttikemiassa

**Kvanttikemiassa yhdistyvät suhteellisuusteoria ja jaksollinen järjestelmä.**



Helsingin yliopisto

Brittisyntyinen matemaatikko ja teoreettinen kemisti John Pople (oik.) Pekka Pyykön vieraana Helsingin yliopistossa. Pople palkittiin kehittämistään kvanttikemiallisista malleista vuoden 1998 kemian Nobelilla.

yhdistyvät **Albert Einsteinin** vuonna 1905 julkaisema suhteellisuusteoria ja **Dmitri Mendelejevin** vuonna 1869 kehittämä jaksollinen järjestelmä.

### Pioneereja ja nobelisteja

Kvanttikemiaa kehittivät ensimmäisinä vuosikymmeninä niin kemistit kuin fyysikotkin. **Friedrich Hundin**, **Linus Paulingin** ja **Robert Mullikenin** rinnalla alan tärkeisiin nimiin kuuluvat myös **Edward Teller**, **J. Robert Oppenheimer**, **Douglas Hartree** ja **Vladimir Fock**.

Kvanttikemisti Linus Pauling sai ensimmäisen kahdesta Nobelistaan vuonna 1954. Palkinto myönnettiin Paulingin pari vuosikymmentä aiemmin esittämästä valenssidosten teoriasta. Vuonna 1962 kemisti vastaanotti Nobelin rauhanpalkinnon ydinaseiden vastaisesta toiminnastaan.

Sekä fyysikkona että kemistinä tunnettu Robert Mulliken palkittiin vuoden 1966 kemian Nobelilla molekyyliorbitaalien teoriasta. Sen hän oli kehittänyt sidosten laskentamalliksi jo vuonna 1927 hyödyntämällä kvanttimekaniikkaa ja huomioimalla ytimien ja elektronien vuorovaikutukset.

Viisitoista vuotta myöhemmin palkinnon jakoivat **Kenichi Fukui** ja **Roald Hoffmann** kemiallisten reaktioiden mekanismien ymmärrystä lisänneistä kvanttikemiallisista teorioistaan. Vuonna 1992 palkintovuorossa oli **Rudolph Marcus**, joka tutki elektronien siirtymistä kemiallisissa reaktioissa.

**Walter Kohn** ja **John Pople** palkittiin saavutuksistaan vuoden 1998 kemian Nobelilla. Kemisti ja fyysikko Kohn oli vuonna 1960 kehittänyt tiheysfunktionaaliteorian (DFT), matemaatikko Pople puolestaan työstänyt molekyyliorbitaalien teorian ja energioiden laskennallisia työkaluja ja malleja jo 1950-luvulta lähtien.

Näiden elektronien keskimääräisen tiheyden määrittämiseksi kehitettyjen teorioiden myötä saatiin uusia mahdollisuuksia kemiallisten rakenteiden ja reaktioiden laskemiseen.

Tuorein kvanttikemian Nobel on vuodelta 2013. **Martin Karplus**, **Michael Levitt** ja **Arieh Warshel** palkittiin tuolloin kvanttikemiallisia prosesseja koskevien tietokoneohjelmien kehittämisestä.



Suomeen saatiin ensimmäinen kvanttikemian oppituoli vuonna 1974, kun Åbo Akademiin perustettiin alan apulaisprofessorin virka. Siihen nimitettiin nuori filosofian tohtori **Pekka Pyykkö**, josta vuonna 1984 tuli Helsingin yliopiston ruotsinkielisen kvanttikemian professuurin hoitaja.

Pyykkö siirtyi virastaan eläkkeelle vuonna 2009, mutta tutkijan työ jatkuu entiseen tapaan. Tätä nykyä hän jakaa Kumpulan kampuksella Chemicumissa sijaitsevan työhuoneensa kahden muun emerituksen, professori **Markku Räsäsen** ja yliopistonlehtori **Raimo Timosen**, kanssa.

### Lähtölaukaus Uppsalasta

Pekka Pyykkö kertoo kvanttikemian merkityksen olleen Suomessa ilmassa jo 1960-luvulla ja 1970-luvun alussa.

”**Juhani Savolainen** oli tutustunut alaan Pariisissa, ja **Juhani Murto** laati hänen innoittamana luentomonisteita Helsingin yliopistossa”, Pyykkö muistelee.

Yhdysvalloissa väitellyt apulaisprofessori **Tapani Pakkanen** työskenteli kvanttikemian parissa Joensuun yliopistossa, ja Åbo Akademin professorin virkaa hoiti vuodet 1972–1974 vt:nä **Allan Johansson**.

## ”Keksin, että kullan ja hopean väliset rakenteelliset erot johtuvat suhteellisuusteoriasta.”

”Fyysikko ja matemaatikko **Hjalmar Tallqvist** oli kirjoissaan tehnyt suhteellisuusteorian ja kvanttimekaniikan tutuiksi myös meille suomalaisille, vaikka hänen teoksiaan ei oppikirjoina käytettykään.”

Pekka Pyykkö pääsi itse tutustumaan kansainväliseen kvanttikemian ja sen yhteisöön jo 23-vuotiaana, kun Turun yliopiston fysiikan professori **Vainö Hovi** lähetti NMR-ryhmässä deutronien kvadrupolivaikioita mitanneen jatko-opiskelijan Uppsalaan. Sikäläinen kvanttikemisti **Per Olof Löwdin** järjesti tuolloin kesäkoulun.

”Kansainvälinen ilmapiiri ja kansainväliset kontaktit ovat välttämättömiä. Ne ovat ilma, jota hengitetään

ja jota ilman ei voi olla”, Pyykkö tähdentää.

”Tämän ajan nuorille tutkijoille se onkin jo itsestään selvää.”

Pyykön nuoruusvuosilta on peräisin hänen oma työskentelytyylinsä: spontaani aktiivisuus itseorganisoituvassa tutkimusryhmässä. Tukena oli sittemmin Åbo Akademin fysikaalisen kemian professori **Ingvar Danielsson**, joka antoi tuoreelle kvanttikemian apulaisprofessorille vapaat kädet tehdä tutkimusta ja opetusta.

Nuoren kemistin kansainvälistymisen jatkui Uppsalan jälkeen teoreettisen fysiikan instituutissa Norditassa Tanskan Århusissa sekä Ruotsin Göteborgissa vuosina 1968–1970.

Syksyllä 1970 Pyykkö osallistui fysiikan nobelistin **Richard Feynmanin** oppilaan **Gary Thomasin** Helsingin yliopistossa pitämälle relativistisen kvanttimekaniikan kurssille. Diracin yhtälöt saivat sitä myötä suomalaisesta pysyvän otteen, ja relativistisesta kvanttikemiasta alkoi kehittyä hänen ominta tutkimusalueitaan.

Pyykkö havahtui siihen, että suhteellisuusteoreettisilla tekijöillä oli suuri vaikutus valenssikuorten magneettisiin ilmiöihin. Niitä tunnettiin tuolloin vielä huonosti NMR-spektroskopian piirissä.

Yhdessä ranskalaisen **Jean-Paul**

**Desclaux'n** kanssa Pekka Pyykkö alkoi kehittää laskentamenetelmiä molekyylien rakenteiden selvittämiseksi, ensin metaanista (CH<sub>4</sub>) plumbaaniin (PbH<sub>4</sub>) ulottuvan sarjan ja sitten kupari-, hopea- ja kulta-hydridien rakenteet Diracin yhtälöistä lähtien.

Samalla heräsi myös kysymys siitä, voidaanko hydridien rakenteista laskea ja ekstrapoloida koko kemia. Pyykön mukaan ainakin jossakin mitassa näin voidaan tehdä.

”Keksin, että kullan ja hopean väliset rakenteelliset erot johtuvat suhteellisuusteoriasta. Merkitys on tärkeä”, professori sanoo.

”Erilaisten kemiallisten aineiden ennustamisesta tuli tätä myöten



# Raskaimpien alkuaineiden kemia on eksoottista

Kvanttimekaniikan lait ja -säännöt määräävät atomien käyttäytymistä ja selittävät myös paljolti useimpien jaksollisen järjestelmän alkuaineiden ominaisuuksia.

Mitä raskaammista alkuaineista on kyse, sitä enemmän myös Albert Einsteinin suhteellisuusteoria vaikuttaa niiden ominaisuuksiin.

Suhteellisuusteoria auttaa selittämään ainakin yli 20 raskaimman ja harvinaisimman alkuaineen käyttäytymistä. Raskaimmat alkuaineet voivatkin olla linkki kvanttiteorian ja suhteellisuusteorian välillä.

Floridan valtionyliopiston kemian ja biokemian osaston ja suurmagneetikentän laboratorion tutkijat ovat **Thomas Albrecht-Schmittin** johdolla erikoistuneet tutkimaan uraania raskaampia alkuaineita.

Uraani on luonnossa esiintyvistä alkuaineista raskain. Sen järjestysluku on 92 (U, 92). Toriumin (Th, 90) tavoin uraani kuuluu aktinoideihin (89–103). Aktinoidit ovat kaikki rakenteeltaan radioaktiivisia metalleja mutta käyttäytyvät kemiallisesti lantanoidien lailla. Viimeinen jaksollisen järjestelmän alkuaine on oga-

nesson (Og, 118).

Floralalaisryhmä on viime aikoina paneutunut lähinnä aktinoidien, erityisesti berkeliumin (Bk, 97) ja sen yhdisteiden tutkimiseen.

Yhdysvaltain energiaministeriö antoi Albrecht-Schmittin ja hänen kollegoidensa käyttöön ennätyselliset 13 milligrammaa isotooppi-249:ää – tuhat kertaa enemmän kuin missään aikaisemmassa tutkimuksessa on käytetty. Isotoopin puoliintumisaika oli vain 320 päivää.

Vertailun vuoksi: stabiileimman isotoopin Bk-247:n puoliintumisaika on 1380 vuotta ja lyhytikäisimmän Bk-245:n kaksi minuuttia ja 24 sekuntia.

Aiemmin Albrecht-Schmittin tiimi on tutkinut muitakin radioaktiivisten alkuaineiden, muun muassa plutoniumin (Pu, 94) ja kaliforniumin (Cf, 98), yhdisteiden molekyyliä ja kemiallisia sidoksia.

Vuonna 1949 löydettyä berkeliumia – joka rakenteellisesti mutta ei kemiallisesti muistuttaa kaliforniumia – on käytetty syntetisoimaan uusia alkuaineita, kuten tennessiiniä (Ts, 118).

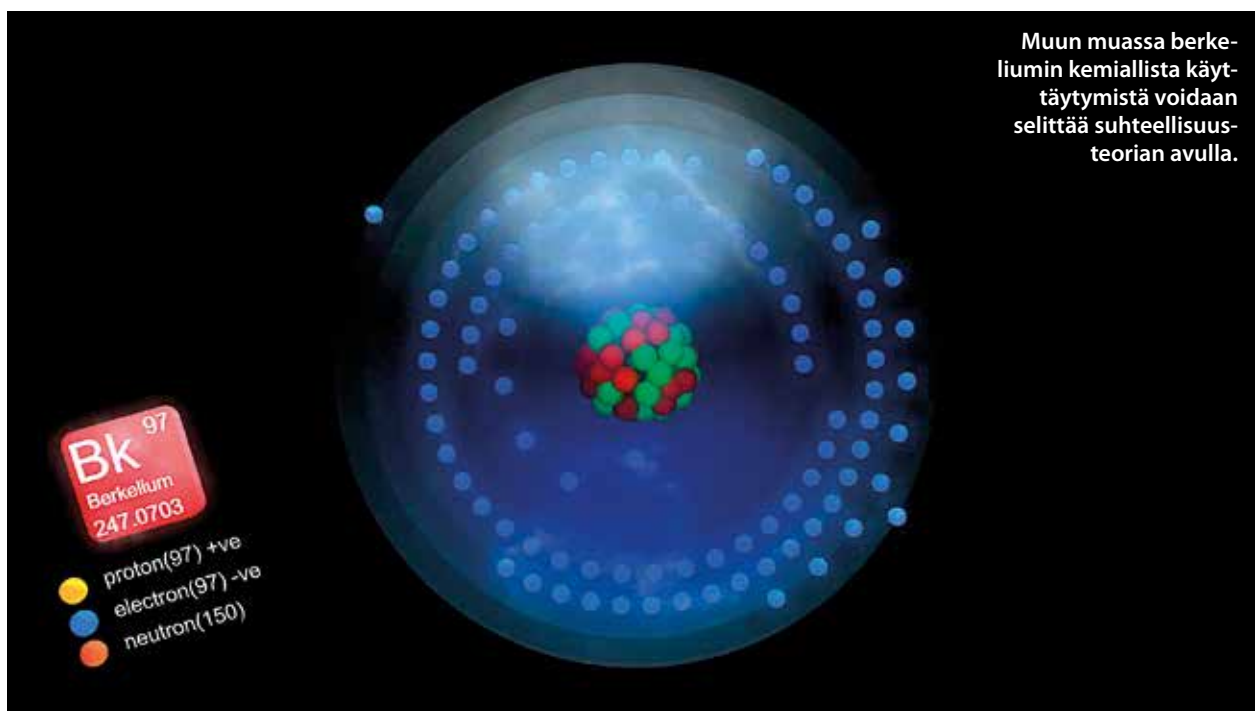
## Uusia löytöjä

*Science*-lehdessä viime vuonna julkaistussa artikkelissaan Albrecht-Schmittin ryhmä esitteli berkeliumin booriyhdisteiden reaktioiden tutkimustaan.

Siinä selvisi, että berkelium ei käytäydy kemiallisesti lähimpien aktinoidinaapuriensa kaltaisesti. Sen sijaan se muistuttaa kemiallisesti keveämpiä aktinoideja ja siirtymämetalleja. Saman ryhmä oli aiemmin todennut kaliforniumin osalta.

Tuoreessa *Journal of American Chemical Society* -lehdessä ryhmä kertoo analysoineensa berkeliumjodaattiyhdisteiden reaktioita ja päätyneensä siihen, että berkeliumin kemiallinen käyttäytyminen johtuu ennen kaikkea suhteellisuusteoriasta. Raskaan alkuaineen ytimellä on protoniensa johdosta suuri positiivinen sähkövaraus.

Tämä kiihdyttää raskaiden alkuaineiden elektroneja hyvin suuriin, suhteellisuusteorian mukaisiin hiukkasnopeuksiin ja orbitaalimuutoksiin. Elektronien massa kasvaa, ja elektronit asettuvat orbitaaleille poikkeuksellisella tavalla.







Bill LaxFSU Photography Services

**Floridan yliopiston Thomas Albrecht-Schmittin vetämä tutkijaryhmä on erikoistunut uraania raskaampiin alkuaineisiin.**

Elektronirakenteen muuttuessa myös berkeliumin kemialliset yhdisteet käyttäytyivät Hundin säännöistä ja Russel-Saundersin kytkennästä poiketen.

Floridalaistutkijat hyödynsivät työssään useita kvanttikemiassa käytettyjä analyysimenetelmiä: kristallografiaa, UV- ja NMR-spektroskopiaa, näkyvän valon spektroskopiaa, mag-

neettisen susceptibiliteetin mitta-uksia, tiheysfunktionaaliteorian eli DFT:n mukaisia laskuja ja aaltomekaniikan yhtälöitä.

Joitakin raskaiden alkuaineiden, kuten kaliforniumin, yhdisteitä pidetään myös lupaavina ydinjätteen varastomateriaaleina, koska ne vastustavat tehokkaasti ja vaurioitumatta säteilyä.



ominta alaani. Raskaimmissa alkuaineissa, yhdisteissä ja aineissa relativistisilla ilmiöllä on iso ja kevyemmissä vastaavasti pienempi vaikutus kemiallisiin rakenteisiin.”

### Ratkaisevat tietokoneet

Pekka Pyykön manifestina on ollut, että kemistin pitää tehdä kunnollista työtä ja pyrkiä siihen, että hän kykenee kirjoittamaan urallaan jonkin katsausartikkelin arvostettuun *Chemical Review* -julkaisuun.

Toiseksi tulokset pitää pyrkiä julkaisemaan mahdollisimman arvovaltaisissa julkaisusarjoissa. Näin myös tekijä itse arvostaa omaa työtään.

Kvanttikemisteille yksi asia on ollut ratkaiseva.

”En usko, että ennen tietokoneiden

tuloa pystyttiin tekemään riittävän hyviä kvanttikemiallisia laskuja. Itse opin ohjelmoimaan, kun **K. V. Laurikainen** hankki 1960-luvun alussa Turun yliopiston ja Åbo Akademin yhteiskäyttöön kaupallisen Wegematic-tietokoneen.”

Vuonna 1973 Tieteen tietokonekeskuksen CSC:n edeltäjän käyttöön saatiin ensimmäinen Univac 1108.

1980-luvun lopulla keskukseen hankittiin ensimmäinen supertietokone, Cray X-MP. Sitä ovat seuranneet Louhi-, Murska-, Sisu- ja Taito-supertietokoneet. Kaksi jälkimmäistä sijaitsevat CSC:n uudessa datakeskuksessa, joka rakennettiin Kajaaniin vuonna 2013.

”Niin paljon kuin poliitikkoja aina tölvitäänkin, kansallisten tietojenkäsittelymahdollisuuksien kohdalla sii-

hen ei ole syytä”, Pyykkö huomauttaa.

Emeritusprofessori kiittää sitä, että tieteen tekijöiden ei ole tarvinnut maksaa koneiden käytöstä, vaikka tietojenkäsittelyyn on tehty kalliita investointeja. Esimerkiksi yliopistot saivat veloituksetta käyttöönsä ensimmäisen supertietokoneen.

”Isoja koneita onkin käytetty laajasti, tehokkaasti ja paljon. Nykyisin koneiden saatavilla on Kajaanissa halpaa sähköä ja paljon kylmää vettä jäähdytystä varten. Tietokoneyhteydetkin ovat tehokkaat.”

Pekka Pyykön mukaan kvanttikemialla on ollut alusta lähtien huomattavaa intellektuaalista, joskaan ei välitöntä taloudellista merkitystä. Vaikka tieteenalan juuret ovat Yhdysvalloissa, muutkin maat ovat astuneet esiin, ja mielenkiintoisia kokeita tehdään ympäri maailmaa.

”Johtavaa kansakuntaa ei ole. Sen sijaan ohjelmistoista valtaosa tulee nykyisin Saksasta.”

Suomessa kvanttikemian tutkimusta tehdään Helsingin yliopiston lisäksi aktiivisesti Itä-Suomen, Oulun ja Jyväskylän yliopistoissa sekä Aalto-yliopistossa. Åbo Akademiassa Pyykön työtä jatkoi professori **Matti Hotokka**, mutta hänen jäätyään eläkkeelle virka on laitettu jäihin. □

Kirjoittaja on vapaa tiedetoimittaja.  
jarmowallenius@hotmail.com