

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

**Protonielektronisiirtoreaktioiden tarkastelu
semiklassisella mallilla**

Kandidaatintutkielma ja
tutkimusprojekti
29.4.2021
Rene Hirvelä



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tässä tutkielmassa tutustutaan protonielektronisiirtoreaktioihin ja niiden mallintamiseen niin sanotulla semiklassisella mallilla. Mallissa olennaista on protonin ja elektronin kytkeytyneet siirtymiset ja protonin tunneloituminen. Protonin tunneloituminen on keskiössä tutkielman kokeellisessa osassa, jossa tarkastellaan numeerisesti protonin tunneloitumistodennäköisyyttä, kun muutetaan tunneloitumisen vallia ja vaihdetaan protoni hiukkaseen, jolla on isompi massa. Tuloksena saatiin, että korkeammalla ja leveämmällä vallilla sekä massiivisemmalla hiukkasella tunneloituminen on epätodennäköisempää. Mallinnuksessa valittiin myös sellaiset parametrit, jotka voisivat vastata jotain todellista systeemiä. Itse laskennassa ei ole otettu mitään kantaa siihen, missä ympäristössä protoni tunneloituu, mikä kuvaa hyvin mallin yleisyyttä, joka tekeekin mallista hyvin kiinnostavan.

Esipuhe

Tämä kandidaatin tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston laskennallisen kemian osastolle professori Karoliina Honkalan ryhmässä kevään 2021 aikana. Tutkielman kirjallisuuden hakuun käytettiin Jykdok- ja Google Scholar-palveluja. Aihe protonielektronisiirtoreaktion mallin esittelyyn yleisellä tasolla sekä protonin tunneloitumisen tarkasteluun. Tutkielman laskut suoritettiin python-koodilla. Työn ohjaajana toimi tutkijatohrori Marko Melander.

Haluan kiittää ohjaajaani Marko Melanderia erinomaisesta ohjauksesta, hyvästä esimateriaalista, valmiista koodista ja erityisesti mukavista keskusteluista. Olen myös kiitollinen, että pääsin tutustumaan laskennalliseen kemiaan, sillä koen löytäneeni siitä oman kiinnostuksen kohteen. Kiitän myös Jyväskylän yliopiston kemian laitosta hyvästä opetuksesta sekä sen henkilökuntaa ja opiskelijatovereitani mahtavasta ilmapiiristä

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
1 Johdanto	1
2 Protonielektronisiirtoreaktiot	2
3 Protonielektronisiirtoreaktion malli	4
4 Protonielektronisiirtoreaktion mallin käyttö	8
5 Tutkielman laskennallinen menetelmä	11
6 Tulokset	15
7 Yhteenveto	22
Liitteet	24

1 Johdanto

Kemiallisissa reaktioissa on kyse elektronirakenteiden, atomien paikkojen ja molekyylien geometrian muutoksista. Monessa reaktiossa on kyse erityisesti elektronien siirtymisestä reagenssien välillä. Tuttavallinen esimerkki on elektronien siirtyminen hapetus-pelkistysreaktiossa galvaanisissa kennoissa, jossa elektroni siirtyy ulkoista johdinta pitkin aineelta toiselle. Elektroninsiirtoreaktio voi olla esimerkiksi seuraavanlainen:



Erittäin tavallinen reaktiotyyppi ovat protoninsiirtoreaktiot, joissa protoni H^+ siirtyy aineiden välillä. Tällaisia tapahtuu tavallisissa happoemäsreaktioissa. Protonin siirtyminen voidaan esittää esimerkiksi seuraavasti:



Edellisessä esiteltiin protonin ja elektronin erillisinä reaktioina. Näiden siirtyminen voi tapahtua kuitenkin kytketysti. Tällöin puhutaan protonikytketystä elektronin siirrosta. Tällainen reaktio on suhteellisen yleinen reaktiotyyppi ja niitä on myös paljon tutkittu vuosien varrella.¹ Protonikytkettyä elektroninsiirtoa voi kuvata esimerkiksi seuraavasti:

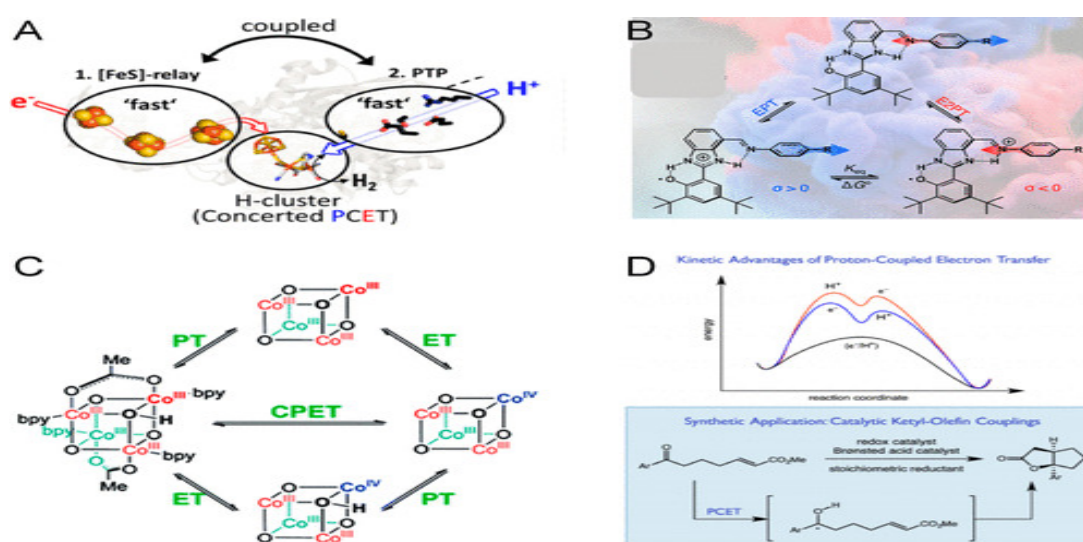


Tässä tutkielmassa keskitytään nimenomaan protonikytkettyyn elektroninsiirtoon ja sen mallintamiseen niin sanotulla semiklassisella mallilla. Kokeellisessa osassa mallia käytetään numeerisessa analyysissä protonin tunneloitumisen tarkasteluun.

2 Protonielektronisiirtoreaktiot

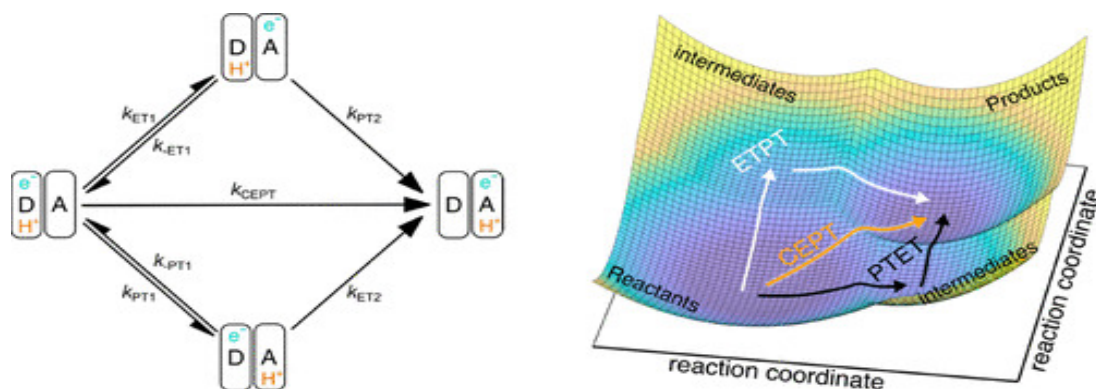
Protonielektronisiirtoreaktiossa tapahtuu protonin ja elektronin siirtyminen kytketysti. Tällaiset reaktiot ovat hyvinkin yleisiä, ja niitä tapahtuu monissa prosesseissa, joita on esimerkiksi hydrogenaasi- ja biologiset reaktiot, metallioksidien hapettuminen ja katalyyssi-reaktiot.² Reaktio voi vaikuttaa hyvin yksinkertaiselta, sillä onhan kyseessä vain kahden yksinkertaisen hiukkasen siirtyminen. Kuitenkin reaktion syvälinen tarkastelu on hyvinkin haastavaa, sillä reaktiolla on paljon kilpailevia reaktioita ja ympäristöt voivat olla hyvinkin monipuolisia. Reaktiotyyppejä onkin tutkittu paljon vuosien varrella ja siihen on kehitetty monimutkaisia malleja.¹ Myöhemmin katsotaan lyhyesti muutamaa tutkimusta aiheesta.

Protonielektronisiirtoreaktiossa siis siirtyy ainakin yksi elektroni ja ainakin yksi protoni. Siirtyminen voi olla monenlainen, sillä se voi tapahtua samojen tai eripaikkojen välillä ja siirtyminen voi tapahtua samaan tai erisuuntaan. Reaktiossa voi myös olla mahdollisia välituotteita, kuten kuvassa 1 on havainnollistettu. Siirtymisessä puhutaan usein donoreista ja akseptoreista, jotka tarkoittavat luovuttajaa ja vastaanottajaa.³ Tässä tutkielmassa tarkastellaan yksittäistä protonin ja elektronin siirtoa sekä sen mekanismia ja teoriaa.



Kuva 1: Esimerkkejä protonielektronisiirroista.² Reprinted with permission from <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c09106> Copyright (2021) American Chemical Society.

Kun tarkastellaan reaktiota, jossa siirtyy yksi protoni ja yksi elektroni, niin alussa protoni ja elektroni ovat molemmat donoreillaan, joilta ne lopulta päätyvät niiden akseptoreille. Yksinkertaisesti reaktio voi tapahtua suoraan tai välitilan kautta siten, että ensimmäisenä siirtyy protoni ja sitten elektroni tai vaihtoehtoisesti ensimmäisenä siirtyy elektroni ja sitten protoni, kuten kuvan 2 vasemmanpuoleisessa kaaviossa näkyy. Kytkeytyn reaktion kannalta olennaista on, minkälaiset ovat välitilojen energiat, sillä jos ne ovat korkeat, niin on suotuisaa, että reaktio etenee suoraan ilman välitiloja.² Kuvan 2 oikeanpuoleinen energia kuvaaja esittää reaktion vaihtoehtoisten reittien energian reaktiokoordinaatin funktiona eli kuvaajana, jossa näkyy lähtöaineiden, tuotteiden ja välitilojen energiat eri reiteillä. Mallissa tulee itseasiassa selviämään tarkemmin, että reaktiokoordinaatti on liuottimen uudelleen järjestäytymistä.



Kuva 2: Vasemmalla on esitetty reaktion reitit, missä ylhäällä ja alhaalla on eri aikainen siirtyminen välitilojen kautta, kun taas keskellä siirtymät ovat samanaikaisia. Oikealla on reaktion etenemisen energia. Jos välituotteet ovat korkealla, niin samanaikainen siirtymä on suotuisa.² Reprinted with permission from <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c09106> Copyright (2021) American Chemical Society.

3 Protonielektronisiirtoreaktion malli

On varmaankin elektronin suhteen selvää, että sitä tulee käsitellä kvanttimekaanisesti, mutta itseasiassa protonin kanssa on myös pienuutensa takia tarpeen menetellä kvanttimekaanisesti, vaikka protoni onkin paljon raskaampi kuin elektroni. Protonielektronisiirtoreaktioiden kannalta on tarpeen ymmärtääkin tunneloitumisilmiö, sillä reaktio perustuu protonin tunneloitumiseen. Reaktiossa ympäristön muutokset johtavat sopivaan siirtymätilaan, mikä mahdollistaa protonin tunneloitumisen. Tällöin protoni siirtyy ai-neelta toiselle ja reaktio on tapahtunut.²

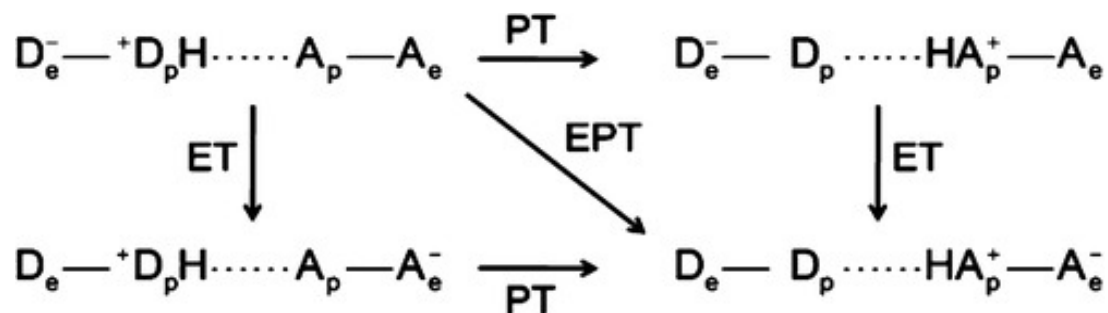
Tunneloitumisessa hiukkanen voi esiintyä niin sanotusti klassisesti kielletyssä alueessa. Tällöin hiukkanen voi siirtyä sellaisen vallin toiselle puolelle, jonka läpäisyyn sen energia ei klassisesti riitä. Tunneloituminen perustuu siihen, että hiukkasta kvanttimekaanisesti kuvaava aaltofunktio ei ole nolla klassisesti kielletyssä alueessa. Tällöin hiukkasen esiintymistodennäköisyys ei ole nolla, sillä todennäköisyys on verrannollinen aaltofunktion itseisarvon neliöön. Aaltofunktio on puolestaan saatu Schrödingerin yhtälön ratkaisuna.⁴

Esimerkkinä hiukkanen yksiulotteisessa avaruudessa, joka lähestyy suorakaiteen muotoista vallia pienemmällä energialla kuin vallin energia, voi tunneloitua vallin läpi. Schrödingerin yhtälön ratkaisuksi saadaan nimittäin aaltofunktio, joka on aaltomainen vallin molemmilla puolilla ja vaimeneva eksponenttifunktio vallin sisällä siten, että aaltofunktio on kaikkialla jatkuva. Olennaista on se, että funktio ei ole nolla vallin sisällä tai sen oikealla puolella, jolloin hiukkasella on todennäköisyyttä olla näillä alueilla.⁴

Tarkastellaan sitten itse reaktiossa tapahtuvaa tunneloitumista. Lähdetään liikkeelle käsitetasolta ja graafisesta havainnollistamisesta. Tämän tutkielman tarkoitus ei ole seikkaperäisesti johtaa mallia, vaan esittää se havainnollistavasti ja tehdä se lukijalle ymmärrettäväksi. Johto löytyy kuitenkin esim. Georgievskii *et al.*⁵ tekemästä artikkelista. Mallin eteen on tehty paljon tutkimusta, ja sen seikkaperäinen esittäminen ja perustelu on työlästä.¹ Mallissa ideana on, että protonin ja elektronin siirtymistä tarkastellaan vibronisten tilojen transitiona, jolloin protonin ja elektronin käsittely on kvanttimekaanista. Vibroninen tila tarkoittaa käytännössä sitä, että protonin ja elektronin aaltofunktiot ovat kytkeytyneet, eli ne riippuvat toisistaan. Mallissa ympäristö (liuotin) ja ytimet käsitellään klassisesti,² mistä syystä mallia voidaan pitää semiklassisena. Toinen syy on johtamisessa, jossa tunneloitumistodennäköisyyteen liittyvä tekijä on johdettu semiklassi-

sesti käyttäen aaltoyhtälön raktaisemiseen sarjakehitelmiä Planckin vakion suhteen, mitä approksimoidaan huomioimalla vain olennaiset termit.⁵ Tämä itse asiassa liittyy siihen, että klassisessa mekaniikassa Planckin vakio on nolla, mutta kvanttimekaniikassa sillä on nolasta poikkeava arvo, joka aiheuttaa kvanttimekaaniset ilmiöt.

Mallissa tullaan tarkastelemaan yhden protonin ja yhden elektronin siirtymää. Tähän voidaan käyttää neljää tilaa. Tiloissa yhdessä protoni ja elektroni ovat molemmat donoreillaan, ja toisessa ne ovat akseptoreillaan. Kaksi muuta tilaa ovat sellaiset, joissa vain toinen on siirtynyt. Reaktiion eteneminen ja mekanismi näiden avulla voidaan kuvata kuvan 3 mukaisella kaaviolla.³ Aiemmin puhuimme jo välitilojen energian vaikutuksesta reaktiion etemiseen. Meitä kuitenkin kiinnostaa kaaviossa oleva diagonaali.

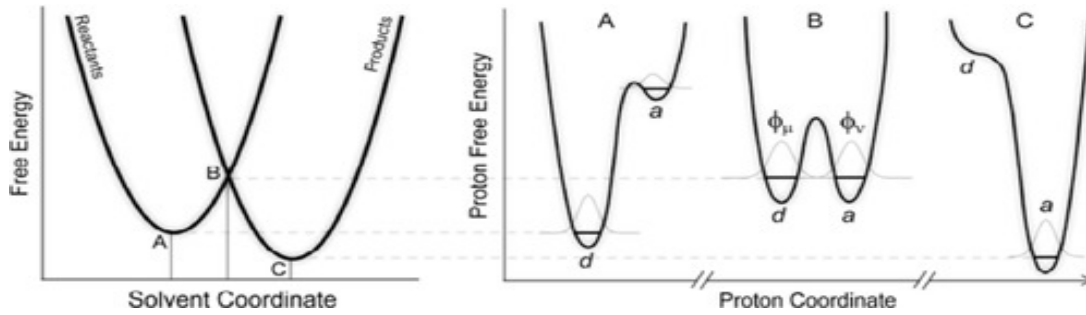


Kuva 3: Kaaviokuva protoni-elektronisiirron mekanismista.³ Kuvassa olevat lyhenteet ovat: PT=protonin siirto, ET=elektronin siirto ja EPT=kytketty siirtyminen. Reprinted with permission from <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b04087> Copyright (2021) American Chemical Society.

Reaktiossa elektronin ja protonin tunneloituminen on hyvin samankaltainen, mutta mallissa olennaisessa osassa on protoni. Tämä johtuu siitä, että protoni on paljon massiivisempi kuin elektroni, jolloin kvanttimekaanisesti se lokalisoituu johonkin tiettyyn paikkaan helpommin, minkä vuoksi sen tunneloituminen on epätodennäköisempää. Protonin tunneloitumitodennäköisyys myös pienenee, kun tunneloitumisetäisyyttä kasvatetaan.²

Kuvassa 4 esitetään protonin tunneloituminen reaktiossa. Vasemman puoleisessa kuvajasssa on esitetty lähtöaineiden ja tuotteiden vapaaenergia liuotinkoordinaatin suhteen ja oikealla pisteissä A, B ja C olevat protonin vapaaenergia. Alussa ollaan pisteessä A, jolloin protonin on donorillaan eli tilassa d. Tällöin tunneloituminen akseptorille a on hankalaa, sillä reaktio on endoterminen. Tunneloitumisessa energian on nimittäin säilyttävä kuten

yleensäkin. Ympäristön muutoksessa, joka kuvaa liuottimen uudelleenjärjestäytymistä, siirrytään pisteeseen B, missä vapaaenergiakuvaajat liuotinkoordinaatin suhteen kohtaavat. Tällöin tilojen d ja a energiat ovat samat, jolloin vallin läpi tunneloituminen onnistuu. Tunneloitumisen jälkeen protoni on tilalla a, jolloin voidaan relaksoitua pisteeseen C. Tällöin protoni ei enää helposti tunneloidu takaisin, sillä tilanne on vastaavanlainen kuin pisteessä A.



Kuva 4: Vapaan energian paraabelit esitetty vasemmalla, jossa vaaka-akseli kuvaa ympäristön muutosta ja oikealla protonin vapaan energia pisteissä A, B ja C, kun vaaka akselilla protonin paikka. Merkinnät d ja a ovat donori ja akseptori eli alku- ja lopputila.² Reprinted with permission from <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c09106> Copyright (2021) American Chemical Society.

Mallilla voidaan johtaa usein sovelluksissa esiintyvä reaktion nopeusvakion yhtälö:

$$k = \sum_u P_u \sum_v \frac{|V_{uv}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{(k_b T \lambda)}} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{uv} + \lambda_{uv})^2}{4k_b T \lambda_{uv}} \right], \quad (1)$$

missä μ ja ν ovat donorin ja akseptorin tilat, P_μ on Boltzmannin jakauma kyseisille tiloille, $V_{\mu\nu}$ kuvaa kytkeytymistä, \hbar on Planckin vakio, λ on liuottimen uudelleen järjestäytymisen energia ja $\Delta G_{\mu\nu}^\circ$ on tilojen vapaan energian muutos. Summamerkinnät tulevat siitä, että nopeusvakio tulee kaikkien transitioiden summana.⁶

Parametri $V_{\mu\nu}$ on olennainen, sillä juuri se kuvaa reaktion kytkeytymistä sekä protonin ja elektronin tunneloitumistodennäköisyyttä. Sitä kuvataan seuraavalla yhtälöllä:

$$V_{uv} = \kappa \frac{\Delta_{uv}}{2}, \quad (2)$$

missä κ on vakio ja Δ_{uv} on niin kutsuttu tunneleutumishajoaminen (engl. tunnel splitting), joka on energia ero kahden tilan välillä mallin potentiaalissa, mikä kuvaa myös tunneleutumisen todennäköisyyttä.⁷

Kytkeytyminen ja tunneleutumistodennäköisyys ovat myös etäisyysriippuvaisia.² Aiemmin mainittiin, että protoni on olennaisessa osassa, joten protonin tunneleutumisetäisyyden muutos vaikuttaa radikaalimmin esitettyyn tunneleutumishajoamiseen ja sitä kautta tunneleutumistodennäköisyyteen. Tämä johtui nimenomaan siitä, että elektroni delokalisoituu helpommin ja voi näin ollen tunneleitua pitempiä matkoja.²

4 Protonielektronisiirtoreaktion mallin käyttö

Mallin käytettävyyden kannalta on tärkeää, että sitä voidaan soveltaa käytännön kohteisiin. Protonielektronisiirtoreaktioissa tämän voi ajatella tarkoittavan sitä, että saadaan realistisia tuloksia, jotka vastaavat kokeellisia havaintoja. Vuosien varrella mallia on käytetty monen reaktion tarkasteluun, minkä avulla se on myös kehittynyt. Tarkastellaan seuraavaksi muutamia tutkimuksia, joissa se esiintyy.

Glover *et al.*⁸ tutkivat protoni-elektronisiirtoreaktioiden tunneloitumisen riippuvuutta etäisyydestä. He tarkastelivat reaktioita yhdisteissä, joissa fenyyli oli siltautunut kiinoliininn eri määrällä renkaita, jolloin etäisyys muuttui. Osoittautui, että tunneloitumistodennäköisyys riippuu hyvin vahvasti etäisyydestä. Sekä malli että kokeellinen tulos noudattivat tätä hyvinkin intuitiivista trendiä. Kuitenkin eroja myös havaittiin, nimittäin osa mallin parametreista olivatkin todellisuudessa paljon pienempiä.

Barragan *et al.*⁹ puolestaan tarkastelivat mallin avulla solun energian tuotannon kannalta olennaista sytokromi bc_1 -kompleksia, joka on entsyymi. Entsyymin katalysoima reaktio on oletettu protoni-elektronisiirtoreaktioksi. Mallilla saatiin tulokseksi nopeusvakioita, jotka ovat sopusoinnussa kokeellisten tulosten kanssa. Tämä tukee sitä, että entsyymireaktio on protoni-elektronisiirtoreaktio. Samalla tämä tukee sitä, että malli soveltuu hyvin biologisiin suuriin makromolekyyliin.

Biologian aihepiirissä myös Li *et al.*¹⁰ tutkivat protonielektronisiirtoreaktiota oligoproteiinipeptideissä. Kokeelliset tutkimukset osoittavat, että mekanismeissa olisi jälleen kyse protonielektronisiirtoreaktiosta. Tutkimuksessa laskettiin reaktion nopeusvakio käyttäen reaktioon liittyvää mallia. Saadut laskelmat antoivat saman kaltaisia tuloksia kokeellisesti määritettyjen vakioiden kanssa. Kuitenkin nopeusvakion etäisyysriippuvuudessa havaittiin poikkeavuutta. Malli antoi heikomman etäisyysriippuvuuden kuin kokeellinen tulos. Tämä havainto selitettiin johtuvat sähköstaattisten voimien vaikutuksesta.

Brian H. Solis ja Sharon Hammes-Schiffer¹¹ ovat tutkineet protonielektronisiirtoreaktiota elektrokatalyysissä. Protonielektronisiirto voi olla merkittävässä osassa katalyysia suotuisuutensa vuoksi. Mallin avulla tarkasteltiin elektrokatalyysia, jossa oli mukana metallikomplekseja. Mallin avulla voitiin tarkastella mekanisme ja sen termodynamiikkaa, että kinetiikkaa. Näin pystyttiin ymmärtämään kokeellisia havaintoja mekaniikkiin liittyen.

Mekanismin ymmärtäminen on merkittävä tehokkaampia katalyyttejä kehitettäessä. Tutkimuksessa huomattiin esimerkiksi, miten kompleksin ligandit voivat vaikuttaa reaktioon. Niillä on merkitystä reaktion kinetiikan kannalta, koska ne vaikuttavat protonin siirtymiseen.

Katalyyysin aihepiirissä jatkaen Goldsmith *et al.*⁷ tutkivat protonin poistoa kultaelektrodipinnalla trietyyliammoniumista asetonitriililiuotuksessa. Prosessissa trietyyliammonium luovuttaa protonin kultaelektrodille ja prosessi syntyy vetykaasua. Prosessissa siirtyy myös elektroneja, siten että kyseessä on protonielektronisiirtoreaktio. Tutkimuksen tarkoitus oli reaktiota kuvaavan mallin avulla selittää kokeellisia havaintoja. Tutkimuksessa myös onnistuttiin tässä. Tutkimuksen kohteena oli virtatiheys elektrodissa riippuen potentiaalista ja trendi oli teoreettisesti ja kokeellisesti samankaltainen. Malli siis antaa mahdollisuuden tarkastella heterogeenista katalyyysiä

Markle *et al.*¹² tarkastelivat puolestaan protonielektronisiirtoa ruteniumtyrosiinikompleksissa. Mallin avulla tarkasteltiin reaktion nopeusvakiota ja sen lämpötilariippuvuutta ja verrattiin kokeelliseen dataan. Malli osoittautui korreloivan kokeellisen datan kanssa, mutta mallin huomattiin olevan jonkin verran epäluotettava pienillä etäisyyksiillä. Tutkimus toimii hyvänä esimerkkinä siitä, että kyseessä on kuitenkin malli.

Laskennallista tutkimusta tekivät Skone *et al.*¹³, kun he suorittivat kytkeytymiseen liittyviä laskelmia fenoksyylin ja fenolin sekä bentsyylin ja tolueenin vaihtoreaktiota. Mekanismit fenoksyyli ja fenolin väliselle reaktiolle on protonielektronisiirtoreaktio, mutta bentsyylin ja tolueenin on toisenlainen vedyn siirtoreaktio. Tutkimuksessa sovellettiin semiklassistamallia. Laskelmissa selvisi, kuinka merkittävässä osassa kytkeytyminen on kinetiikan ja termodynamiikan kannalta. Tuloksissa huomattiin myös, miten kytkeytyminen vähenee etäisyyden kasvaessa. Reaktioiden osalta huomattiin eroja muun muassa siirtymisajoina ja reaktioiden termodynamiikassa. Tutkimus esittää protonielektronisiirtoa voidaan verrata toiseen samankaltaiseen reaktioon mallin avulla.

Vielä hieman erilaisessa aihepiirissä Parada *et al.*¹⁴ selittivät mallin avulla kokeellista havaintoa, jossa fotokemiallisessa reaktiossa antraseeni-fenyyli-pyridiini käy läpi varausten rekombinaation protonielektronisiirtomekanismilla. Tutkimuksessa laskelmoitiin nopeusvakiota reaktiolle. Tuloksena huomattiin, että teoreettisesti laskettu nopeusvakio vastaa

kokeelliseen tutkimukseen perustuvaa nopeusvakiota. Tämän perusteella laskelmat siis selittävät reaktion luonnetta ja mekanismia.

Edellisistä huomaa, kuinka monenlaiseen tilanteeseen mallia voidaan soveltaa. Mallia voidaan soveltaa biologisiin-, orgaanisiin kuin epäorgaanisiin prosesseihin. Huomattiin, että malli pystyy myös kuvaamaan näissä prosesseissa tapahtuvia protonielektronisiirtoreaktioita siten, että kuvaus on realistinen ja on yhtenevä kokeellisten havaintojen kanssa. Huomattiin kuitenkin myös, että kyseessä on kuitenkin vain malli, jolloin aina voidaan jonkinlaista poikkeavuutta havaita. Malli on siis monimutkaisuudestaan huolimatta yksinkertaistus tilanteesta. Yleisyys on kuitenkin mallin vahvuus. Tämä johtuu siitä, että mallissa ei oleteta missä ympäristössä siirtymät tapahtuvat, minkä voi huomata aiemmin olleessa mallin esittelyssä. Tämä tullaan vielä havaitsemaan numeriikassa myöhemmin.

5 Tutkielman laskennallinen menetelmä

Työn kokeellisessa osassa on tarkoitus numeerisesti tarkastella, miten kuvan 4 pisteessä B olevaa potentiaalia muuttamalla voidaan vaikuttaa tunneloitumiseen. Ideana on muuttaa potentiaalinvallin leveyttä ja korkeutta, mutta katsotaan myös mitä tapahtuu, kun protonin tilalla on deuterium ydin eli massa on kaksinkertainen, sillä tällä voisi olla vaikutusta niin sanotun kineettisen isotooppiefektin⁴ nojalla. Korkeuden muutos tarkoittaa korkeamman energian vallia. Tällöin käytännössä energiassa vallin ylitys klassisesti vaatisi enemmän energiaa. Leveydenmuutos taas muuttaa suoraan fyysistä tunneloitumisetäisyyttä eli matkaa, jonka protoni kulkee tunneloituuksaan vallin läpi. Intuitiivisesti hypoteesi tulokselle on, että tunneloituminen on sitä epätodennäköisempää mitä isommat ovat vallin leveys tai korkeus ja mitä isompi hiukkasen massa on. Tutkitaan tätä numeerisesti, mitä varten tarkastellaan siihen soveltuvaa laskennallista menetelmää.

Laskennallinen menetelmä on niin kutsuttu "Fourier grid Hamiltonian method." Lyhyesti voidaan puhua FGH-menetelmästä. Kyseessä on numeerinen menetelmä, jolla saamme ominaisfunktioita ja ominaisarvot Schrödingerin yhtälölle. Lyhyesti sanottuna menetelmä perustuu Fourier muunnokseen ja matriisilaskentaan, erityisesti näiden diagonalisointiin.¹⁵

Ennen mallin tarkempaa esittelyä tehdään nopeasti selväksi merkintä $\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle$, joka esiintyy paljon kvanttimekaniikan kirjallisuudessa. Käytännössä kyseessä on lyhennys merkintä tutulle sisätulointegraalille. Mainittakoon kuitenkin, että $\langle \psi |$ on rivivektori, A on neliömatriisi ja $|\phi\rangle$ on sarakevektori, kun ollaan n-ulotteisessa Hilbertin avaruudessa, joten tilanne on yleistetympi. Vektorit itsessään kuvaavat systeemin tiloja.

Systeemin Hamiltonin operaattoriksi voidaan nyt kirjoittaa tuttuun tapaan

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}), \quad (3)$$

missä \hat{T} ja \hat{V} ovat liike- ja potentiaalienergian operaattorit.¹⁵

Fourier-muunnos antaa

$$\langle k | x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-ikx), \quad (4)$$

minkä avulla saadaan diagonalisoitua liike- ja potentiaalienergian esitykset.¹⁵ Ne näyttävät seuraavanlaisilta:

$$\begin{aligned}\langle x' | \hat{V}(\hat{x}) | x \rangle &= V(x) \langle x | x' \rangle \\ &= V(x) \delta(x - x')\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}\langle k' | \hat{T}(\hat{p}) | k \rangle &= T(p) \langle k | k' \rangle \\ &= T(p) \delta(k - k')\end{aligned}\quad (6)$$

Yhdistämällä edelliset¹⁵

$$\begin{aligned}\langle x | \hat{H} | x' \rangle &= \langle x | \hat{T}(\hat{p}) + \hat{V}(\hat{x}) | x' \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int dk \frac{1}{2\pi} \exp(ik(x - x')) k^2 \\ &\quad + V(x) \delta(x - x')\end{aligned}\quad (7)$$

Tästä päästään numeeriseen ratkaisuun. Tämä tapahtuu muuttamalla koordinaattien jatkuvuus diskreetiksi. Tämä tarkoittaa, että koordinaattien välillä on tietty askel Δx , joka voidaan kulkea, jolloin saadaan seuraavat relaatiot¹⁵

$$x \rightarrow x_i = x_{\min} + i\Delta x \quad x' \rightarrow x_j = x_{\min} + j\Delta x \quad (8)$$

$$k_i = i\Delta k \quad (9)$$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{N\Delta x} \quad (10)$$

Kokonaisuudessaan saadaan Hamiltonin operaattoriksi

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left(\frac{2}{N} \sum_{l=1}^{N/2} T_l \cos\left(\frac{2\pi l(i-j)}{N}\right) + V(x_i) \delta_{ij} \right) = \frac{1}{\Delta x} \tilde{H}_{ij}, \quad (11)$$

missä kineettinen energia on¹⁵

$$T_l = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi l \hbar}{N \Delta x} \right)^2 \quad (12)$$

Variaatioperiaatteen avulla ratkaistaan Schrödingerin yhtälö¹⁵

$$\sum_j \tilde{H}_{ij} \psi_{n,j} = E_n \psi_{n,j} \quad (13)$$

Edellä esitelty menetelmän on työn ohjaaja Marko Melander kirjoittanut Python-koodiksi, jonka tarkka syntaksi löytyy liitteessä 1. Python koodin avulla suoritetaan numeerinen tarkastelu. Määritellään kuvan 4 pisteen B mukainen potentiaali, jota varioimalla voidaan muuttaa vallin leveyttä ja korkeutta. Python-koodi laskee menetelmällä protonin aaltofunktiot, niitä vastaavat todennäköisyystiheydet sekä aiemmin mainitun tunneloitumishajoamisen yhtälöstä 2.

Potentiaalin mallintaminen tapahtuu yksinkertaisesti määrittelemällä se polynomifunktioksi, jonka kertoimia varioimalla voidaan muuttaa potentiaalissa vallin leveyttä ja korkeutta. Kuvan 4 tarkastelemalla on selvää, että polynomin tulee olla asteluvultaan parillinen, jotta äärettömyyksissä potentiaali menee äärettömään. Toisaalta on myös selvää, että sen tulee vähintään neljättä astetta, jotta potentiaalissa voisi olla kaksi minimiä ja yksi maksimi näiden välissä aivan kuin kuvassa 4 on. Turvaudutaan neljännen asteen polynomiin, koska tällöin voidaan helpoiten arvioida etukäteen kertoimien muutoksen vaikutusta potentiaalisiin, eikä myöskään voida saada aikaan ääriarvoja enemmän kuin kolme. Kun polynomi esitetään vielä tulomuotoisena siten, että polynomi on

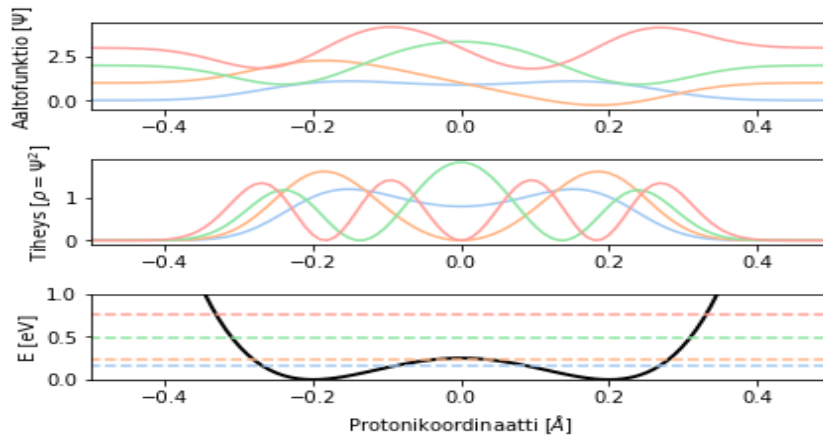
$$p(x) = a(x + x_0)^2(x - x_0)^2, \quad (14)$$

niin voidaan helposti vain kahta parametria $a > 0$ ja $x_0 > 0$ muuttamalla muuttaa vallin leveyttä ja korkeutta. Minimit ovat nyt nollakohdissa, sillä polynomi on ei-negatiivinen. Tällöin vain parametri x_0 määrää vallin leveyteen, jolloin jos halutaan muuttaa vain korkeutta niin riittää muuttaa kerrointa a . On kuitenkin huomioitava, että molemmat parametrit a ja x_0 vaikuttavat vallin korkeuteen, mikä on siis polynomin arvo nollassa eli $p(0) = ax_0^4$. Jos halutaan pitää korkeus vakiona, kun leveys muuttuu niin on muutettava myös kerrointa a siten, että arvo nollassa ei muutu. Tällöin kannattaa itseasiassa esit-

tää $a = \frac{p_0(0)}{x_0^4}$, jolloin leveyttä muuttamalla korkeus ei muutu referenssikorkeuteen $p_0(0)$ nähden.

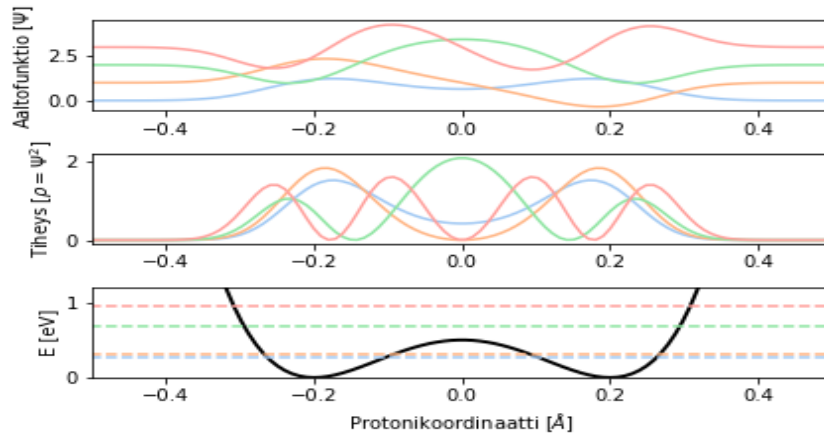
6 Tulokset

Aloitetaan siten, että katsotaan, mitä menetelmällä saadaan tulokseksi käytännössä, kun koodi ajetaan. Kuvassa 5 on tulokset, kun vallin leveys on $0,4 \text{ \AA}$ ja korkeus $0,25 \text{ eV}$. Tuloksena saadaan siis kolme kuvaajaa ja lisäksi koodi laskee tunnelihajoamisen, joka tässä tapauksessa on $\Delta_{uv} = 0,067 \text{ eV}$. Kuvaajista alin on potentiaalin kuvaaja, minkä voi huomata tutusta muodosta ja siitä, että se vastaa edellisiä parametrejä. Potentiaalin kuvaajaan on myös merkitty katkoviivoilla protonin eri energiatiloja. Ylemmät kaksi kuvaajaa liittyvät näihin. Ylimmässä on nimittäin on tiloihin liittyvät aaltofunktiot ja keskimmaisessa on näiden neliöt, joka on todennäköisyystiheys. Tila, sen aaltofunktio ja todennäköisyystiheys on yhdistetty värien avulla. Kuvassa yksinään huomaa, miten protonin energian alemineminen hankaloittaa sen esiintymistä vallin kohdalla, sillä todennäköisyystiheydellä on minimi sen kohdalla. Protoni viihtyy myös enemmän vallin kuoppien läheisyydessä. Toisaalta punaisessa tilassa huomaa, miten tarpeeksi isolla energialla tilanne vastaa osittain värähtelyn tilannetta. Nyt voidaan kuitenkin tarkastella, mitä tapahtuu, kun vallin leveyttä tai korkeutta muutetaan, sillä ymmärrämme tulosten yleisen sisällön ja meillä on nyt referenssi. Mainittakoon, että vallien leveydet ja korkeudet eivät ole satunnaisesti valittuja vaan sellaisia, että ne voisivat vastata jotain oikeaa systeemiä⁶, vaikka itse laskennassa ei ole otettu mitään kantaa siihen, että millaisessa ympäristössä tunneloituminen tapahtuu.



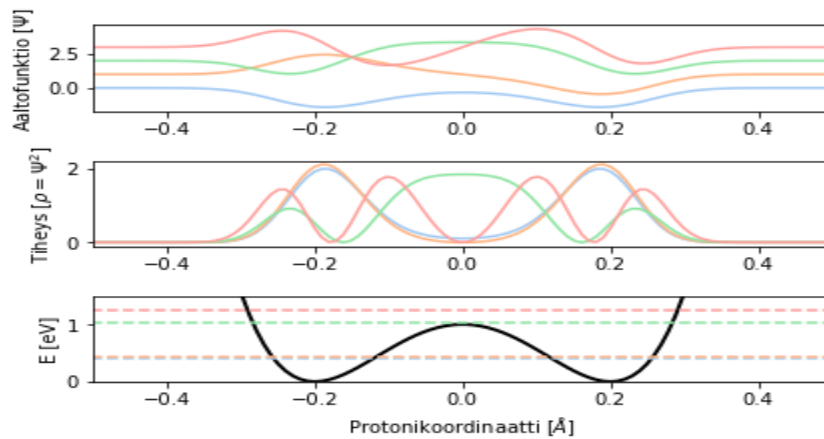
Kuva 5: Tulokset leveydellä $0,4 \text{ \AA}$ ja korkeudella $0,25 \text{ eV}$. $\Delta_{uv} = 0,067 \text{ eV}$

Aloitetaan muuttamalla vallin korkeutta. Kuvassa 6 korkeus on kaksinkertaistettu arvoon 0,50 eV. Huomaamme erityisesti, kuinka kaikkien tilojen todennäköisyystiheyden minimi on pienentynyt vallin kohdalla ja kuinka protoni viihtyy enemmän vallin kuoppien läheisyydessä. Myös tunneloitumishajoaminen on pienentynyt arvoon $\Delta_{uv} = 0,040$ eV. Tulos on intuitiivisesti järkevä.



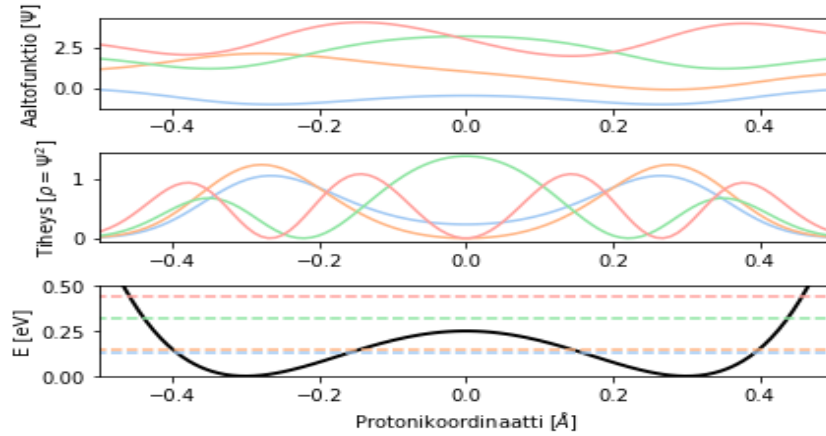
Kuva 6: Tulokset leveydellä 0,4 Å ja korkeudella 0,50 eV. $\Delta_{uv} = 0,040$ eV

Kuvassa 7 on vielä kaksinkertaistettu korkeus edellisestä. Huomataan, että trendi on sen kaltainen kuin edellä, mutta nyt protoni on huomattavasti vahvemmin vallin kuoppien kohdalla ja todennäköisyysvallin kohdalla on pieni. Tunneloitumishajoaminen on nyt puolestaan $\Delta_{uv} = 0,014$ eV



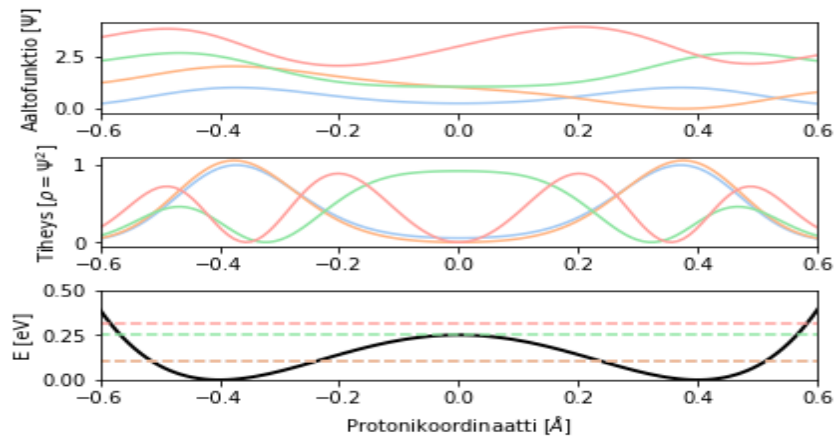
Kuva 7: Tulokset leveydellä 0,4 Å ja korkeudella 1,00 eV. $\Delta_{uv} = 0,014$ eV

Seuraavaksi tarkastellaan, kuinka leveyden muutos vaikuttaa. Jos leveys kasvatetaan kuvan 5 tilanteesta arvoon $0,4 \text{ \AA}$, saadaan kuvan 8 tulokset. Protoni on myös tässä tapauksessa mieluummin kuoppien kohdalla. Huomataan myös, että tunneloitumishajoaminen on $\Delta_{uv} = 0,016 \text{ eV}$, eli se on pienentynyt jo huomattavasti. Tämäkin on kuten odotimme.



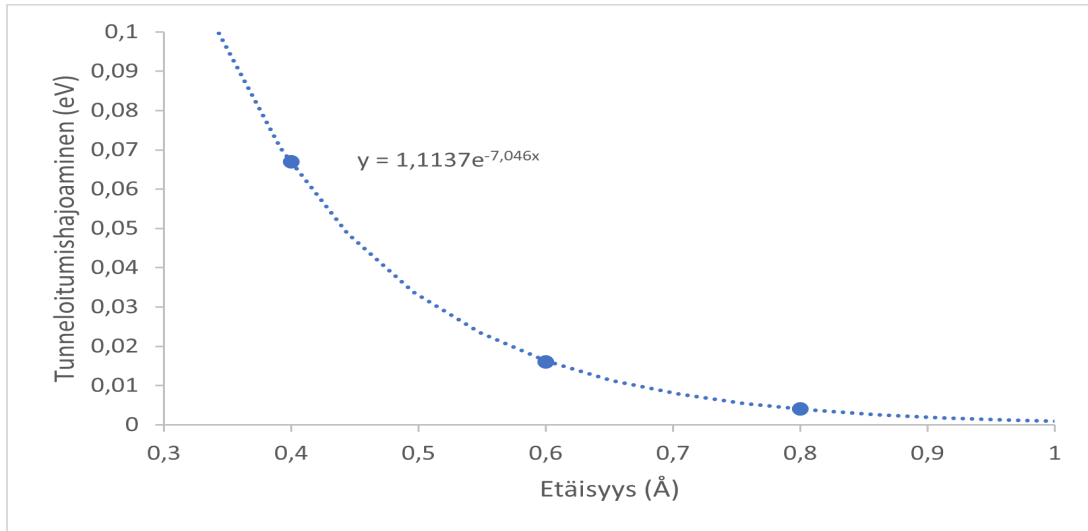
Kuva 8: Tulokset leveydellä $0,6 \text{ \AA}$ ja korkeudella $0,25 \text{ eV}$. $\Delta_{uv} = 0,016 \text{ eV}$

Kun vallin leveys kasvatetaan arvoon $0,8 \text{ \AA}$ huomataan jo viimeistään samankaltainen trendi kuin sillä, että korkeutta kasvatetaan, kuten kuvasta 9 voidaan nähdä. Tunneloitumishajoaminen on pudonnut jo arvoon $\Delta_{uv} = 0,004 \text{ eV}$ ja protoni ei juuri ole vallin kohdalla.

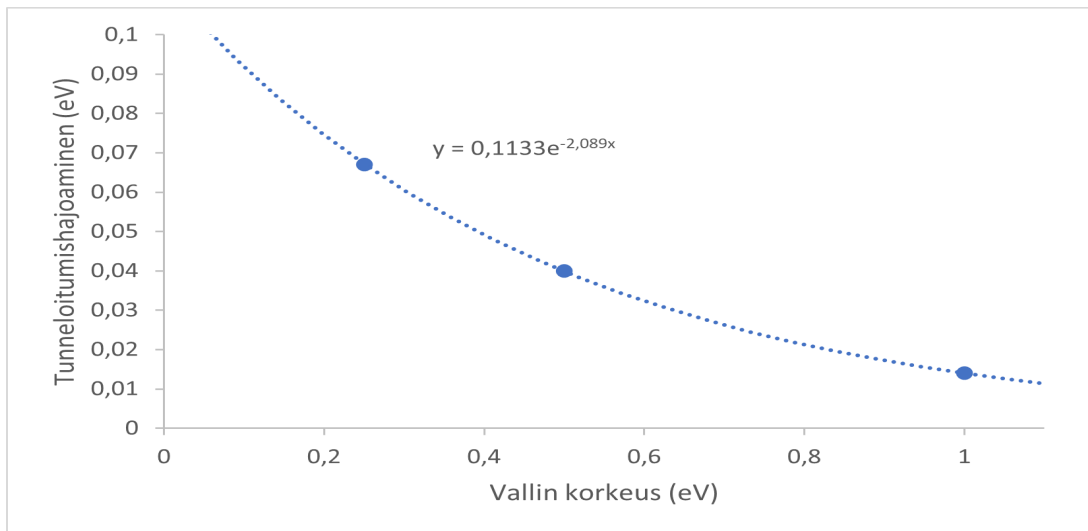


Kuva 9: Tulokset leveydellä $0,8 \text{ \AA}$ ja korkeudella $0,25 \text{ eV}$. $\Delta_{uv} = 0,004 \text{ eV}$

Aiemmista tuloksista voidaan esittää tunneloitumishajoaminen etäisyyden ja vallin korkeuden funktiona, jolloin saadaan kuvan 10 mukaiset tulokset. Huomataan molemmissa tapauksissa hajoamisen pienenevän eksponentiaalisesti, kun etäisyys tai vallin korkeus kasvaa.



(1)

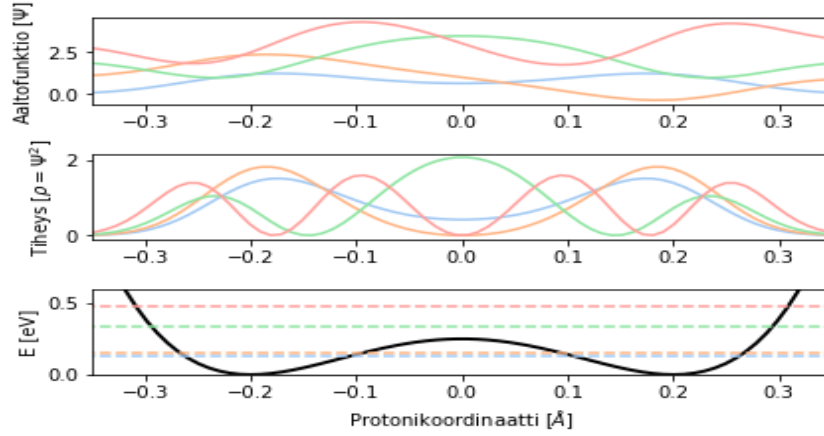


(2)

Kuva 10: Tunneloitumishajoaminen pienenee eksponentiaalisesti sekä etäisyyden (1) että vallin korkeuden (2) funktiona

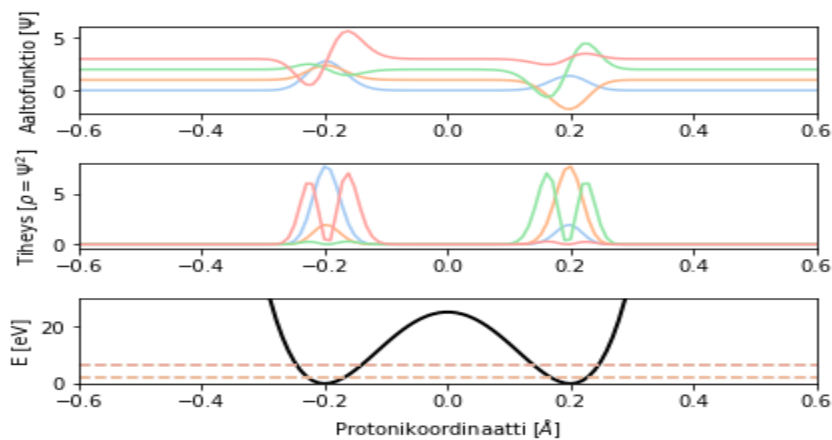
Otetaan nyt kuvan 5 tilanne, mutta vaihdetaan protoni deuteriumiin eli toisin sanoen hiukkasen massa on kaksinkertainen. Lopputuloksena saadaan, että $\Delta_{uv} = 0,020$ eV eli tunneloituminen on epätodennäköisempää, minkä huomaa myös kuvasta 11. Tämä on

myös järkevää, sillä totesimmehan aiemminkin, että massalla on paljon merkitystä kun verrataan elektronin ja protonin kvanttimekaanista käyttäytymistä



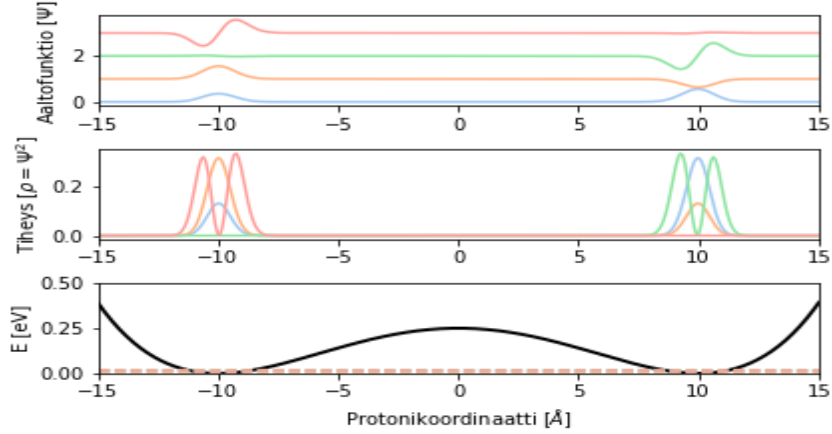
Kuva 11: Tulokset leveydellä $0,4 \text{ \AA}$ ja korkeudella 25 eV massan ollessa kaksinkertainen. $\Delta_{uv} = 0,020 \text{ eV}$

Katsotaan lopuksi kiinnostavuutensa vuoksi vielä paria erikoistapausta. Katsotaan mitä tapahtuu, kun leveyttä tai korkeutta kasvatetaan "järjettömän suuriksi" ja mitä tapahtuu, kun valli poistetaan, jolloin käytännössä leveys laitetaan nolnaan. Kuvassa 12 on $0,8 \text{ \AA}$ levyinen valli, jonka korkeus on 25 eV eli 100-kertainen kuvan 5 korkeuteen. Huomataan, että protonin esiintyminen lokalisoituu hyvin vahvasti potentiaalin minimien lähelle ja todennäköisyys vallin kohdalla on lähes olematon.



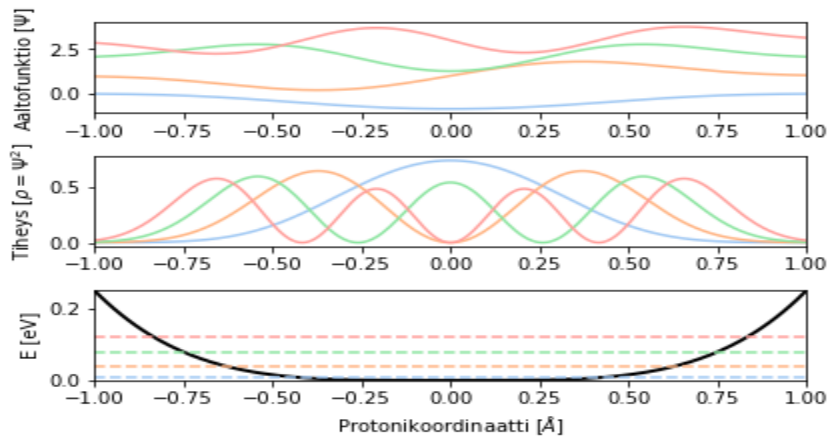
Kuva 12: Tulokset leveydellä $0,4 \text{ \AA}$ ja korkeudella 25 eV .

Vastaavasti kuvassa 13 vallin leveys on 100 kertainen eli nostettu arvoon 20 \AA kuvan 5, jolloin tulos on käytännössä identtinen kuvan 12 kanssa, kuten olettaa saattaa.



Kuva 13: Tulokset leveydellä 20 \AA ja korkeudella $0,25 \text{ eV}$.

Jos taas valli poistetaan, niin käytännössä palataan värähdysliikkeeseen, sillä potentiaali alkaa muistuttaa paraabelia. Aaltofunktiot ovat siis sellaisia, jotka muistuttavat harmonisen värähtelijän ratkaisuja. Saadaan siis kuvan 14 mukainen tulos.



Kuva 14: Tulokset leveydellä 0 \AA ja korkeudella 0 eV .

Tuloksissa yhdessä nähdään juuri se hypoteesi, mikä aiemmin intuitiivisesti todettiin. Huomattiin, että todennäköisyys huipun kohdalla sekä tunneloitumishajoaminen pienee ja protoni alkaa lokalisoitua minimien lähelle, kun vallin leveyttä tai korkeutta kasvatetaan tai protoni vaihdetaan massiivisemmaksi, tässä tapauksessa deuteriumiksi. Tunne-

loituminen on siis hankalampaa kyseisillä muutoksilla. Protonin tunneloitumisen kannalta reaktio on siis nopeampi, kun protoni pääsee tunneloitumaan lyhyemmän matkan vallin läpi, jonka energia on pieni. Muistetaan myös, että parametrit ovat valittu realistisesti, jotta ne voisivat vastata jotain oikeaa protonin tunneloitumista. Tuloksissa on kuitenkin se hienous, että ne voisivat periaatteessa olla millaisessa ympäristössä tahansa.

7 Yhteenveto

Protonielektronisiirtoreaktioita löytyy siis lukuisista eri systeemeistä, joita on tutkittu paljon vuosien varrella. Reaktiotyyppin mallintaminen on ollut myös suuressa osassa niitä tutkittaessa. Mallina toimi niin sanottu semiklassinen malli, jossa protoni ja elektroni käsitellään kvantimekaanisina hiukkasina ja ympäristö käsitellään klassisesti. Olennaisessa osassa oli hiukkasten siirtymisen kytkeytyminen ja erityisesti protonin tunneiloituminen, minkä todennäköisyyttä voitiin kuvata tunneiloitumishajoamisella. Malli osoittautui käytökelpoiseksi kuvaamaan monia reaalisyteemejä.

Kokeellisessa osassa tarkasteltiin numeerisesti protonin tunneiloitumista. Tähän käytettiin laskennallisena menetelmänä FGH-menetelmää, jossa käytettiin hyväksi Fourier muunnosta ja matriisilaskentaa, joiden avulla laskettiin ongelman aaltofunktiot numeerisesti python-koodilla. Tällä tutkittiin, miten tunneiloitumiseen liittyvän vallin leveyden tai korkeuden kasvattaminen sekä protonin vaihtaminen massiivisempaan hiukkaseen (tässä tapauksessa deuteriumiin) vaikuttaa tunneiloitumistodennäköisyyteen, mitä voitiin kuvata tunneiloitumishajoamalla. Tuloksissa huomattiin, että tunneiloitumishajoama ja sitä kautta tunneiloitumistodennäköisyys pieneni massiivisemmalla hiukkasella tai, kun vallin korkeus tai leveys kasvoi.

Mallinnuksessa vallin leveys ja korkeus olivat myös valittu siten, että tulokset voisivat kuvata jotain todellisen maailman systeemiä, mutta laskenta ei ole rajoittunut siihen, missä ympäristössä tunneiloituminen tapahtuu, eli tulokset olisivat voineet tulla niin biologisella kuin epäorgaaniselle systeemille. Tämä kertoo mallin yleisyydestä, joka tekeekin siitä kiinnostavan. Jatkon kannalta tämä on merkittävää, koska yleisyys tarkoittaa, että malli pystyy tarjoamaan hyvän teoria pohjan periaatteessa mille tahansa protonielektronisiirtoreaktiolle. Siitä on hyötyä siis monelle kemian osa-alueelle.

Viitteet

- [1] Brown, S. E. ja Shakib, F. A., Recent progress in approximate quantum dynamics methods for the study of proton-coupled electron transfer reactions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2021**.
- [2] Tyburski, R., Liu, T., Glover, S. D. ja Hammarström, L., Proton-Coupled Electron Transfer Guidelines, Fair and Square, *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, *143*, 560–576.
- [3] Hammes-Schiffer, S., Proton-Coupled Electron Transfer: Moving Together and Charging Forward, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, *137*, 8860–8871.
- [4] Peter, A., *Atkins' physical chemistry*, 11. painos, Oxford University Press, Oxford, 2018.
- [5] Georgievskii, Y. ja Stuchebrukhov, A. A., Concerted electron and proton transfer: Transition from nonadiabatic to adiabatic proton tunneling, *Journal of Chemical Physics*, **2000**, *113*, 10438–10450.
- [6] Hammes-Schiffer, S., Hatcher, E., Ishikita, H., Skone, J. H. ja Soudackov, A. V., Theoretical studies of proton-coupled electron transfer: Models and concepts relevant to bioenergetics, *Coordination Chemistry Reviews*, **2008**, *252*, 384–394.
- [7] Goldsmith, Z. K., Lam, Y. C., Soudackov, A. V. ja Hammes-Schiffer, S., Proton Discharge on a Gold Electrode from Triethylammonium in Acetonitrile: Theoretical Modeling of Potential-Dependent Kinetic Isotope Effects, *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, *141*, 1084–1090.
- [8] Glover, S. D., Parada, G. A., Markle, T. F., Ott, S. ja Hammarstrom, L., Isolating the effects of the proton tunneling distance on protoncoupled electron transfer in a series of homologous tyrosine-base model compounds, *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, *139*, 2090–2101.
- [9] Barragan, A. M., Soudackov, A. V., Luthey-Schulten, Z., Hammes-Schiffer, S., Schulten, K. ja Solov'yov, I. A., Theoretical Description of the Primary Proton-Coupled Electron Transfer Reaction in the Cytochrome bc 1 Complex, *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, *143*, 715–723.

- [10] Li, P., Soudackov, A. V., Koronkiewicz, B., Mayer, J. M. ja Hammes-Schiffer, S., Theoretical Study of Shallow Distance Dependence of Proton-Coupled Electron Transfer in Oligoproline Peptides, *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, *142*, 13795–13804.
- [11] Solis, B. H. ja Hammes-Schiffer, S., Proton-coupled electron transfer in molecular electrocatalysis: Theoretical methods and design principles, *Inorganic Chemistry*, **2014**, *53*, 6427–6443.
- [12] Markle, T. F., Zhang, M. T., Santoni, M. P., Johannissen, L. O. ja Hammarström, L., Proton-coupled electron transfer in a series of ruthenium-linked tyrosines with internal bases: Evaluation of a tunneling model for experimental temperature-dependent kinetics, *Journal of Physical Chemistry B*, **2016**, *120*, 9308–9321.
- [13] Skone, J. H., Soudackov, A. V. ja Hammes-Schiffer, S., Calculation of vibronic couplings for phenoxy/phenol and benzyl/toluene self-exchange reactions: Implications for proton-coupled electron transfer mechanisms, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, 16655–16663.
- [14] Parada, G. A., Goldsmith, Z. K., Kolmar, S., Rimgard, B. P., Mercado, B. Q., Hammarström, L., Hammes-schiffer, S. ja Mayer, J. M., Inverted Region, *Science*, **2019**, *475*, 471–475.
- [15] Clay Marston, C. ja Balint-Kurti, G. G., The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions, *The Journal of Chemical Physics*, **1989**, *91*, 3571–3576.

Liitteet

1 Python koodi	25
--------------------------	----

```

from itertools import cycle

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.linalg import eigh
from scipy.integrate import simpson
from math import sin
from scipy import interpolate
import seaborn as sns

class fgh:
    def __init__(self, Vq, Q, mass = 1, npoints=2**10, interpolate = True,
                 interpolation_type = 'cubic', colorpalette=None):
        """
        Vq: vector with potential energy surface along q direction
            unit: eV

        NOTE! Vq needs to have UNEVEN amount of points!!!!

        Q distance (in angstrom) of the interval --> Vq in [0,Q]
        Q is translated so that Vq is sampled [-Q/2,Q/2]
        mass = mass # in Daltons/atomic mass units --> m = 1 is a proton

        <q|H|q'> = <q|T(p)|q'> + <q|V(q)|q'>
        V_qq' = V(q) delta(q,q') --> diagonal
        T_qq' = K^2/3(1+2/N^2) (q=q')
                2K^2/N^2 (-1)^(q-q')/sin(pi*(q-q')/N)
        K = Q/npoints
        colorpalette = seaborn colorpatte"""
        self.Ha2eV = 27.211385
        self.B2A = 0.52917721092
        self.Vq = Vq / self.Ha2eV # energy in atomic units
        self.Q = Q / self.B2A # distance in atomic units
        self.mass = mass * 1837. # mass in atomic units, m_electron = 1
        self.interpolate = interpolate
        N = int(len(self.Vq))
        self.q = np.linspace(-self.Q/2, self.Q/2, N, endpoint=False) # path
        self.npoints = npoints # how many points for interpolation
        self.interpolation_type = interpolation_type

        if colorpalette is not None:
            sns.set_palette(colorpalette)

    def diagonalize(self):
        if not hasattr(self, 'Hij'):
            self.make_hamiltonian()
        E, psi = np.linalg.eigh(self.Hij)
        print(E)
        return E, psi

    def plot_all(self, psi_min=0, psi_max=10, ylim=None, xlim = None):
        """psi_min and max: how many wave functions to plot """

        E, psi = self.diagonalize()
        E *= self.Ha2eV
        fig, (ax0, ax1, ax2) = plt.subplots(nrows=3)
        ax2.plot(self.q*self.B2A, self.Vq*self.Ha2eV, ls="-", c="k", lw=2, label="$Vq$")

        #plt.rc('axes', color_cycle=["blue", "red", "gray", "orange", "darkturquoise", "magenta"])

        style_cycler = cycle(["-", "--"]) # line styles for plotting
        color_cycle = ["blue", "red", "gray", "orange", "darkturquoise", "magenta"]

```

```

# WF
ax0.plot(self.q*self.B2A, psi + i, lw=1.5, label="$\psi_{{s}}$ % i)
# density
ax1.plot(self.q*self.B2A, (psi**2))
# Vibrational energies
ax2.plot(self.q*self.B2A, E[i]*np.ones(len(self.q)), ls='--', lw=1.5)

#ax0.set_xlabel('Q [ÅÅ$]')
ax0.set_ylabel(r'Aaltofunktio [Psi$]')
#ax1.set_xlabel('Q [ÅÅ$]')
ax1.set_ylabel(r'Tiheys [rho=Psi^2$]')

ax2.set_xlabel(r'Protonikoordinaatti [ÅÅ$]')
ax2.set_ylabel(r'E [eV]')
if ylim is not None:
    ax2.set_ylim(ylim[0],ylim[1])
if xlim is not None:
    ax0.set_xlim(xlim[0],xlim[1])
    ax1.set_xlim(xlim[0],xlim[1])
    ax2.set_xlim(xlim[0],xlim[1])
# plt.legend(loc="best")
split = (E[1]-E[0])
plt.tight_layout()
print('Tunnel splitting: %8.7f eV' % (split))
plt.show()

def plot_potential_and_vibrations(self, Qmin=False, Qmax=False, Vmin=False, Vmax=False,
    plot_vibs=False, psi_min=0, psi_max=4,save=False, colors=['orange','blue','magenta','black']):

    fig, (ax0) = plt.subplots(nrows=1)
    ax0.plot(self.q*self.B2A, self.Vq*self.Ha2eV, ls="-", c="k", lw=2, label="$Vq$")
    if Qmin and Qmax:
        ax0.set_xlim(Qmin,Qmax)
    if Vmin and Vmax:
        ax0.set_ylim(Vmin,Vmax)
    if plot_vibs:
        E, psi = self.diagonalize()
        E *= self.Ha2eV
        for i in range(psi_min, psi_max):
            ax0.plot(self.q*self.B2A, E[i]*np.ones(len(self.q)), ls='--', lw=1.5,c=colors[i])

    ax0.set_xlabel("H-coordinate [ÅÅ$]", fontsize=16)
    ax0.set_ylabel("E [eV]", fontsize=16)
    plt.tight_layout()
    if save:
        plt.savefig('pot_and_vibs.png', dpi=600)
    plt.show()

def plot_wf_and_dens(self, Qmin=False, Qmax=False, psi_min=0, psi_max=4,
    save=False,colors=['orange','blue','magenta','black']):
    fig, (ax0,ax1) = plt.subplots(nrows=2)
    E, psi = self.diagonalize()
    E *= self.Ha2eV

    for i in range(psi_min, psi_max):
        psi = self.get_wavefunction(index=i)
        # WF
        ax0.plot(self.q*self.B2A, psi + i, lw=1.5, label="$\psi_{{s}}$ % i,c=colors[i])
        ax1.plot(self.q*self.B2A, (psi**2),c=colors[i])
    if Qmin and Qmax:
        ax0.set_xlim(Qmin,Qmax)
        ax1.set_xlim(Qmin,Qmax)

```

```

plt.tight_layout()
if save:
    plt.savefig('wf_and_dens.png', dpi=600)
plt.show()

def interpolate_path(self, plot_path=False):
    """From given energies Vq(q) at reaction coordinate (q)
    interpolate a smooth reaction path E(q) to be used in the le
    integration (action integral)"""

    E = interpolate.interp1d(self.q, self.Vq, kind=self.interpolation_type)

    qq = np.linspace(self.q[0], self.q[-1], self.npoints, endpoint=True)
    Vqq = E(qq)

    if plot_path:
        plt.plot(self.q, self.Vq, 'ro', label='Original')
        plt.plot(qq, Vqq, ls="-", c="k", label='interpolated')
        plt.xlabel('Qp [Bohr]')
        plt.ylabel('E [Ha]')
        plt.show()

    return qq, Vqq

def make_hamiltonian(self):
    if self.interpolate:
        self.q, self.Vq = self.interpolate_path()
    N = len(self.q)
    assert(N % 2 == 0)
    self.Hij = np.zeros((N, N))

    self.K = np.pi / (self.Q / N) # spacing of points

    for i in range(N):
        for j in range(i+1):
            if i == j:
                self.Hij[i, j] += (1./(6*self.mass)*self.K**2)/(1. + 2./N**2) + self.Vq[i]
            else:
                self.Hij[i, j] += ((1./(self.mass)) * (self.K/N)**2.) * ((-1.)**(j-i)) / (np.sin(np.pi * (j-i)/N))**2.
                self.Hij[j, i] += np.conj(self.Hij[i,j])

def get_wavefunction(self, index=0):
    if not hasattr(self, 'Hij'):
        self.make_hamiltonian()
    E, eigenvectors = self.diagonalize()
    psi = eigenvectors[:, index]
    psi /= np.sqrt(np.trapz(np.abs(psi)**2, self.q))
    return psi

```