

Kvantmekaniska atommodellens grunder för kemilärare

"Experiments are the only means of knowledge at our disposal. The rest is poetry, imagination." - Max Planck

Katariina Tammi

Kandidatarbete

Lärarybildningsenheten

Kemiska Institutionen

Matematisk-naturvetenskapliga fakulteten

Helsingfors universitet

8.11.2015

Handledare:

prof. Maija Aksela

prof. Susanne Wiedmer

prof. Michael Patzchke

Innehåll

1. Inledning	3
2. Kvantmekanikens grunder.....	5
2.1 Atomers struktur.....	5
2.2 Klassiska mekanikens brister.....	6
2.2.1 Svartkroppsstrålning och kvantifierad energi.....	6
2.2.2 Fotoner och kvantifierad materia.....	8
2.3 Våg-partikeldualiteten och osäkerhetsprincipen.....	9
3. Kvantmekanisk syn på atomers struktur.....	10
3.1 Schrödingerekvationen.....	10
3.2 Elektronens sannolika rörelseområde.....	12
3.3 Orbitaler, olika lösningar för Schrödingerekvationen.....	12
3.4 Kvanttal och orbitalers geometriska presentation	14
3.5 Atomer och joner med flera elektroner.....	16
4. Molekylers struktur på basen av atomerna.....	20
4.1 Hybridorbitaler.....	20
4.2 Molekylorbitaler.....	24
5. Sammanfattning och diskussion.....	28
Litteratur.....	30
Bilder och figurer.....	31

1. Inledning

En atommodell fungerar som ett sätt att förenkla och förklara atomers egenskaper. Modellen utelämnar vissa egenskaper totalt för att det skall bli lättare att fokusera på den undersökta egenskapen av atomen. Modellerna är gjorda för att förklara iakttagelser och experimentell data och olika modeller används för att undersöka och uppskatta olika fenomen.

Kvantmekaniska atommodellen föddes i början på 1900-talet då fysiken revolutionerades. Fysiker började inse att elektroner inte enbart har partikelegenskaper utan också vågnatur. Denna dubbelroll gav upphov till en hel del nya beräkningar och tankar kring hur atomer egentligen är uppbyggda. Moderna fysiken utvecklades för att förklara vissa mätresultat som inte längre stämde med existerande modeller.

Kvantmekanikens grunder har i huvudsak formats av numera välkända fysiker: Max Planck, Werner Heisenberg, Albert Einstein, Louis de Broglie och Erwin Schrödinger. I figur 1 finns porträtt på dem från 1910-20-talen. Dessa fysiker har alla fått Nobelpriset i fysik för upptäckter eller teorier som utvecklat kvantmekaniken vidare. Planck fick priset för att ha upptäckt kvantifierad energi 1918, Einstein för fotoelektriska effekten 1921, de Broglie för elektronens vågnatur 1929 och Heisenberg för att ha skapat kvantmekaniken 1932. Erwin Schrödinger delade Nobelpriset år 1933 med Paul Dirac. (The Nobel Foundation 2014a-e)



Figur 1. Kända fysiker som skapat delar av kvantmekaniken. Från vänster: Max Planck, Albert Einstein, Louis de Broglie, Werner Heisenberg och Erwin Schrödinger.

Inom kemin undersöks i huvudsak olika föreningar och det är klart att det inom kemin är viktigt att kunna bestämma föreningars geometriska strukturer. Då behövs många olika modeller och en hel del beräkningar för vad som är den mest sannolika strukturen för en specifik molekyl. Kvantmekaniken ger mer verklighetstroga resultat än äldre modeller och är därför ett viktigt redskap.

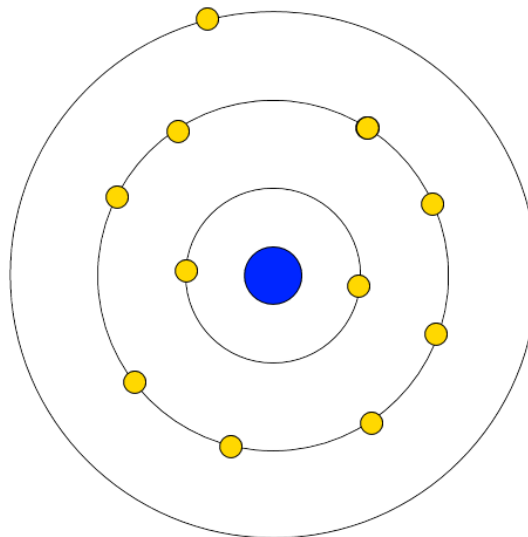
I detta kandidatarbete presenteras grunderna för de kvantmekaniska modeller dagens kemister jobbar med. Arbetet börjar med traditionella fysikens brister och atommodeller och presenterar sedan molekylmodeller som baseras sig på atomorbitalerna. Syftet med arbetet är att presentera kvantmekaniska modeller i den grad som de behandlas i början av universitetsutbildningen i kemi. Tanken är att gymnasielärare inom kemi kan den kvantmekanik som presenteras i arbetet så att de kan undervisa modellerna som en bra helhet.

2. Kvantmekanikens grunder

2.1 Atomers struktur

Atomer består av en kärna och av en eller flera elektroner som rör sig i närheten av kärnan. Kärnan består av positivt laddade protoner och av neutrala neutroner. Protonerna och neutronerna väger ca $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, medan elektronernas massa är ca $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg (Seppänen m. fl. 2004). I en väteatom som består av enbart en proton och en elektron blir kärnan ca 1800 gånger tyngre än elektronen som kretsar kring den. Då vi betraktar grundämnen med fler partiklar i kärnan blir kärnan ännu tyngre i förhållande till elektronerna kring den.

Atomers kemiska egenskaper baserar sig i huvudsak på valenselektronernas antal i atomen. Detta har lett till att kemister använder sig av atommodeller som fokuserar på elektronerna och kärnan blir väldigt ospecifikt presenterad (Zumdahl & Zumdahl 2003). Kärnan kan t. ex. ges som enbart en boll eller en positivt laddad punkt i mitten av atomen (se figur 2).



Figur 2. En natriumatom enligt Bohrs modell presenterar inte atomkärnan och elektronerna i samma skala.

Bohrs atommodell är skapad som ett försök att kombinera elektronernas kvantifierade energi med experimentell data om väteatomens spektrum. Modellen fokuserar på elektronerna och med hjälp av den fås cirkulära banor för var elektronen kan finnas. Bohrs modell passar bra ihop med väteatomens spektrum. Modellen blir ändå oanvändbar för beräkningar med atomer och joner som har mer än en elektron. Som bild är den tydlig, men missvisande då t. ex. beräkningar för natriumatomens elektroner i figur 2 inte stämmer överens med experimentella resultat. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

Bohrs modell ger elektronerna bara vissa banor och därmed bara vissa energier. Det går också att räkna ut de tillåtna radierna för vilka banor väteatomens elektron kan ha. Modellen antar alltså att energin är kvantifierad och är därmed redan på god väg till en modern atommodell. Bohrs modell är också ett första försök i att lösa de problem kvantmekaniken stötte på i början av 1900-talet. Till följande redovisas för en del av bristerna och problemen klassiska mekanikens tankegångar medförde.

2.2 Klassiska mekanikens brister

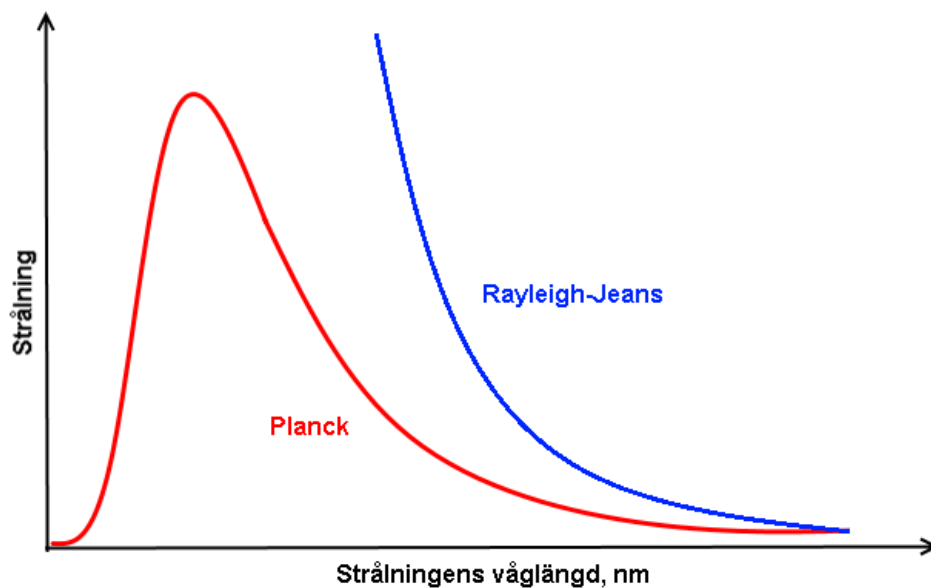
Ännu under 1800 baserades all kunskap om atomers egenskaper på den klassiska mekaniken, Newtons lagar och på filosofiska tankar från antikens Grekland. Det fanns ingen konsensus om hur atomerna var uppbyggda och det fanns också alternativa teorier till tanken om atomer. (Hudson 2002). Vågrörelse och partiklar ansågs vara två separata, färdigt utforskade fenomen inom fysiken. Alla mätresultat gick att förklara på basen av klassiska mekaniken och fysiken ansågs vara ”färdig” som vetenskap (Zumdahl & Zumdahl 2003). Vid 1900-talets början gjordes ändå flera upptäckter som inte passade ihop med teorierna och teoretiska beräkningarna stämde inte överens med verkliga mätresultat. Här presenteras kort vad som lett till födseln av kvantmekaniken.

2.2.1 Svartkroppsstrålning och kvantifierad energi

Den tyska fysikern Max Planck (1858-1947) undersökte strålning från fasta, uppvärmda kroppar. Fenomenet är mer känt som svartkroppsstrålning. Han märkte att strålningen bestod av en viss storleks ”energipaket” och skapade en ny och precisare modell för hur svartkroppsstrålning kan beräknas. På modernare tider har energipaketet fått benämningen

fotoner. (Zumdahl & Zumdahl 2003) Planck fick Nobelpriset i fysik år 1918 för undersökningar av svartkroppsstrålning och upptäckten av kvantifierad energi. Hans namn har också blivit kvar i historien i form av Plancks konstant, som används i beräkningar med svartkroppsstrålning. (The Nobel Foundation 2014d)

Enligt klassisk mekanik borde kroppar kunna uppta och avge strålning i godtyckliga mängder. Rayleigh och Jeans hade format en modell med vilken svartkroppsstrålning ändå inte gick att förklara vid korta våglängder. Deras modell godkände alla energier och strålningens mängd ökade då våglängden minskade. (Atkins & Friedman 2005) I figur 3 finns en skiss av hur Rayleigh-Jeans modell förhåller sig till Plancks beräkningar. Rayleigh-Jeans förutspår att strålningen blir oändligt stor vid korta våglängder. Synliga ljusets våglängder blir kring maximum för Plancks kurva och då är redan Rayleigh-Jeans kurva utanför bilden.



Figur 3. Jämförelse mellan Plancks modell och klassiska modellen av Rayleigh och Jeans.

Som resultat av sina undersökningar skapade Planck en tankemodell där energin är kvantifierad, alltså uppdelad i en viss storleks ”energipaket”. Dessa energipaket som systemet kan absorbera eller avge fås genom att multiplicera ett för systemet specifikt värde med olika heltal. Han uttryckte energiförändringen (ΔE) i systemet som

$$\Delta E = n h \nu \quad (\text{ekvation 1})$$

där ΔE är förändringen i energi, n är ett positivt heltal, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ kallas för Plancks konstant och ν är frekvensen för den emitterade eller absorberade strålningen. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

2.2.2 Fotoner och kvantifierad materia

Som fortsättning på Plancks resultat av kvantifierad energi, föreslog tysken Albert Einstein att även elektromagnetisk strålning är kvantifierad. Einstein betraktade energin som partiklar, vilket i början på 1900-talet var en ovanlig tankegång. Han kallade partiklarna för fotoner och beräknade fotonens energi enligt Plancks formel (ekvation 1). Einstein var inte den första som funderade kring ljusets partikelegenskaper, men han lyckades presentera temat på ett sätt vetenskapskretsar bättre tog emot.

Enligt Einsteins berömda relativitetsteori finns det ett samband mellan energi och massa och på basen av det kunde han härleda en teoretisk massa för fotonen enligt formel:

$$m_{\text{foton}} = \frac{h}{c \lambda}$$

där m_{foton} är fotonens massa, h är Plancks konstant, c är ljusets hastighet och λ är våglängden. Senare har amerikanska fysikern Arthur Compton lyckats visa att fotonen faktiskt har en massa då den rör sig. Fotonen har dock ingen vilomassa. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

Albert Einstein (1879-1955) var en tysk och på senare år Amerikansk fysiker som är känd för flera viktiga teorier och upptäckter. Relativitetsteorin publicerade han år 1916. Under 1920-talet jobbade han i huvudsak kring kvantmekanik och sannolikhetsaspekten av

kvantteorin. Han fick Nobelpriset i fysik för fotoelektriska effekten och upptäckten av fotoner år 1921. (The Nobel Foundation 2014a)

2.3 Våg-partikeldualiteten och osäkerhetsprincipen

Med dualitet beskrivs det faktum att partiklar har vissa vågegenskaper och vågor har vissa partikelegenskaper (Atkins & Friedman 2005). Fransmannen Louis de Broglie (1892-1987) var den första som föreslog att våglängd och rörelsemängd för ljus också kunde utnyttjas för partiklar. Han formulerade ett uttryck som kombinerar partikelns rörelsemängd p med våglängden λ . Konstanten h kallas för Plancks konstant.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Werner Heisenbergs team och Erwin Schrödinger formade var sin uträkning kring partiklars vågnatur. Heisenberg publicerade sin artikel någon månad före Schrödinger, men uttryckte sig med hjälp av matriser i sina uträkningar, vilket den tidens fysiker inte var lika vana med. Därför fick Schrödingers uttryck med differentialekvationer större synlighet. (Atkins & Friedman, 2005)

De Broglie är känd för flera artiklar kring kvantmekanik. Han fick Nobelpriset i fysik år 1929 för att ha upptäckt elektronens vågnatur. 1930-1950-talen ägnade han åt att forska inom kvantmekanik, kärnfysik och mekaniska vågor. År 1952 belönades han med UNESCOs Kalinga-pris för sina försök att förklara modern fysik på vardagsspråk. De Broglie är den första någonsin som fått Kalinga-priset. (The Nobel Foundation 2014c)

Heisenbergs osäkerhetsprincip handlar om att det som iakttas, t. ex. en elektron, har både partikel- och vågegenskaper samtidigt. Då blir det omöjligt att samtidigt bestämma exakt både plats och rörelsemängd för elektronen. Platsen och rörelsemängden blir komplementa och då den ena är noggrannare känd blir den andra mindre noggrann. (Atkins & Friedman 2005)

3. Kvantmekanisk syn på atomers struktur

Kvantmekaniken kretsar i stort sett kring var elektronerna sannolikt finns. Beräkningarna är lättare att göra då modellen byggs upp av ett system med en elektron (en väteatom eller en jon med bara en elektron). Lösningar fås också för flera elektroner, men elektronernas växelverkningar gör beräkningarna svårare.

I det här kapitlet presenteras tre centrala sätt att se på atomers strukturer: Numeriskt lösta ekvationer, tredimensionella kroppar och kvanttalskombinationer. Alla dessa former förmedlar i stort sett samma information om hur elektronerna sannolikt är fördelade i atomen eller jonen. I detta kapitel behandlas i huvudsak system med en elektron och i slutet av kapitlet nämns kort system med flera elektroner. Molekyler och större system har fått ett eget kapitel.

3.1 Schrödingerekvationen

Österrikiske fysikern Erwin Schrödinger (1887-1961) var intresserad av många olika ämnesområden och har publicerat artiklar bland annat kring kopplingen mellan gravitation och elektromagnetism. Efter att ha verkat i Wien och i Zürich i början på 1900-talet flyttade han år 1927 till Berlin för att bli Max Plancks efterträdare. I Berlin blev han också bekant med då mer kända fysiker och kunde utveckla sina tankar kring modern fysik. Under andra världskriget var han tvungen att fly och tog slutligen anställning i Dublin där han stannade tills han blev pensionerad år 1955. (The Nobel Foundation 2014b)

Schrödinger gjorde beräkningar och undersökningar kring en modell där han jämförde elektroner med stående vågor. Under 1920-talet formade Schrödinger en ekvation för att beskriva elektronens beteende. Genom att lösa ekvationen fås sannolikheter för elektronens plats och rörelse. Däremot finns inga banor som kunde jämföras med den kanske mer bekanta Bohrs modellen. (Zumdahl & Zumdahl 2003) År 1933 fick han Nobelpriset i fysik för sitt sätt att betrakta atomen (delat med Paul Dirac). (The Nobel Foundation 2014b)

Schrödingerekvation kan skrivas i allmän, tidsberoende form som

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{ekvation 2})$$

Där ψ ("psi") = vågfunktionen (en funktion med rymdkoordinater), $\hat{H}$ = Hamiltonoperatorn, E = Systemets totala energi (inkluderar alla växelverkningar i atomen/molekylen/jonen). (Zumdahl & Zumdahl 2003).

En operator används som symbol för hur en funktion (i det här fallet ψ) skall hanteras för att beskriva ett fenomen. Operatorer kan till exempel vara instruktioner om att alltid multiplicera funktionen med en konstant eller att derivera funktionen i avseende på en specifik variabel. (Atkins & Friedman 2005) Hamiltonoperatorn ($\hat{H}$) beskriver totala energin och består av en del för kinetiska energin (T) och en del för potentialenergin (V):

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ T. ex. För en partikel i ett elektriskt fält kan Hamiltonoperatorn se ut som följande:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (\text{ekvation 3})$$

Där det för kartesiska koordinater (x, y, z) gäller

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{ekvation 4})$$

Atomer är sfäriskt symmetriska bollar och därför kan nabla (∇^2) också ges i sfäriska koordinater enligt följande:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad \text{och} \quad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Då sfäriska koordinater används kan vågfunktionen uttryckas med en radiell del och en vinkeldel. Detta möjliggör separation av variabler i behandlingen av differentialuttrycken.

3.2 Elektronens sannolika rörelseområde

I grundform är vågfunktionen ganska obetydlig, medan absolutbeloppet av dess kvadrat (betecknas $|\psi|^2$) är mer användbar (Zumdahl & Zumdahl 2003). Ifall vågfunktionen ψ är ett komplext tal används dessutom komplexkonjugatet för att forma absolutbeloppets kvadrat, dvs att $|\psi|^2 = \psi^* \psi$.

Det går att bestämma ett tredimensionellt område där elektronen sannolikt är genom att integrera $|\psi|^2$. Sannolikheten (p) är direkt proportionell till integralen i fråga och kan matematiskt uttryckas som:

$$\int |\psi|^2 d\tau \propto p(\text{elektron inom givet område})$$

För att kunna utnyttja denna proportionalitet behöver vågfunktionen multipliceras med en reell konstant N så att sannolikhetens värden begränsas till det slutna intervallet $[0,1]$. Om vågfunktionen multipliceras med en passlig konstant N fås sannolikheten för att en elektron finns över huvudtaget någonstans (100% sannolikhet) genom att ge sannolikheten värdet 1. Uttrycket går att hyfsa så att konstanten N blir utanför hela integralen:

$$N^2 \int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (\text{ekvation 5})$$

I ekvationerna står $d\tau = dx dy dz$ för rymdkoordinaterna för systemet. (Atkins & De Paula 2002)

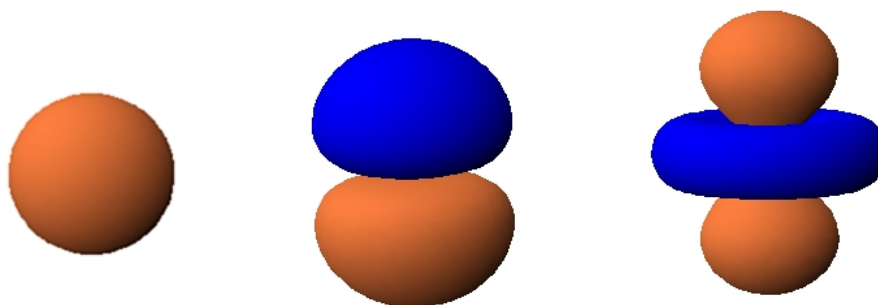
3.3 Orbitaler, olika lösningar för Schrödingerekvationen

En elektron kan finnas sig precis var som helst och sannolikheten för att finna elektronen i ett begränsat område blir aldrig 100%. Efter att ha hittat konstanten N för ekvation 5 förändras sannolikheten så ett mindre delområde av hela rymden kan fås som resultat.

Oftast söker man efter ett område kring atomkärnan där elektronen finns med en 90 % sannolikhet. Vår normaliserade vågfunktion 5 skrivs då som

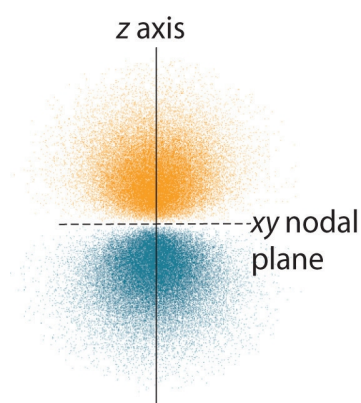
$$N^2 \int |\psi|^2 d\tau = 0,9 \quad .$$

På detta sätt fås orbitaler som är det specifika området där elektronen med någon bestämd sannolikhet finns. Detta område kan också ges en tredimensionell representation och orbitalen får då en specifik form. (Zumdahl & Zumdahl 2003) Beroende på lösningen till Schrödingerekvationen, fås olika former för orbitalerna. I figur 4 ges några exempel på olika geometriska former en orbital kan få.



Figur 4. Exempel på några orbitaler, ritad med Orb Viewer. Från vänster: en s-orbital, en p-orbital och en d-orbital.

Vågfunktionen i sig är en matematisk presentation och kan ha både positiva och negativa värden. Då funktionen kvadreras fås enbart positiva värden på grund av matematiken och då är den jämförbar med sannolikheten (som inte kan vara negativ). Då orbitalernas tredimensionella struktur ritas används ändå två färger för att beskriva funktionens ursprungliga förtecken. I figurerna 4 och 5 används orange för att visa var ursprungliga vågfunktionen varit positiv och blått för att visa var den varit negativ.



Figur 5. p-orbitalens nodyta (xy-nodal plane) ligger vid kärnan.

Alla orbitaler, förutom 1s orbitaler, har noder där vågfunktionen byter förtecken. Noderna är ytor där sannolikhetsfördelningen blir noll. På olika sidor av ytan har vågfunktionen olika förtecken. Förtecknen har försvunnit då funktionen kvadrerats, men kvadraten av noll förblir noll. Till exempel i p_z -orbitalen (figur 5) kan en nodyta ses längs xy-planet genom atomkärnan. (Averill & Eldredge 2012)

3.4 Kvanttal och orbitalers geometriska presentation

Orbitalerna kan beskrivas med hjälp av kvanttal, som är en sifferserie. Kvanttalserien är olika för olika orbitaler och beror på lösningen av Schrödingerekvationen. (Zumdahl & Zumdahl 2003) Det finns fyra olika kvanttal som bildar serien och de presenteras noggrannare nedan. Varje elektron i samma atom har en unik kombination av kvanttal. Det finns ett samband mellan kvanttalen och orbitalernas geometriska form.

Huvudkvanttalet (betecknas n) beskriver storleken av orbitalen. Kvanttalet får positiva heltal som siffervärden. Ju större värde n får, desto större är orbitalen och desto större är sannolikheten för att finna elektronen längre ut från atomkärnan. Då elektronen är längre ut är också elektronens energi (E) större. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

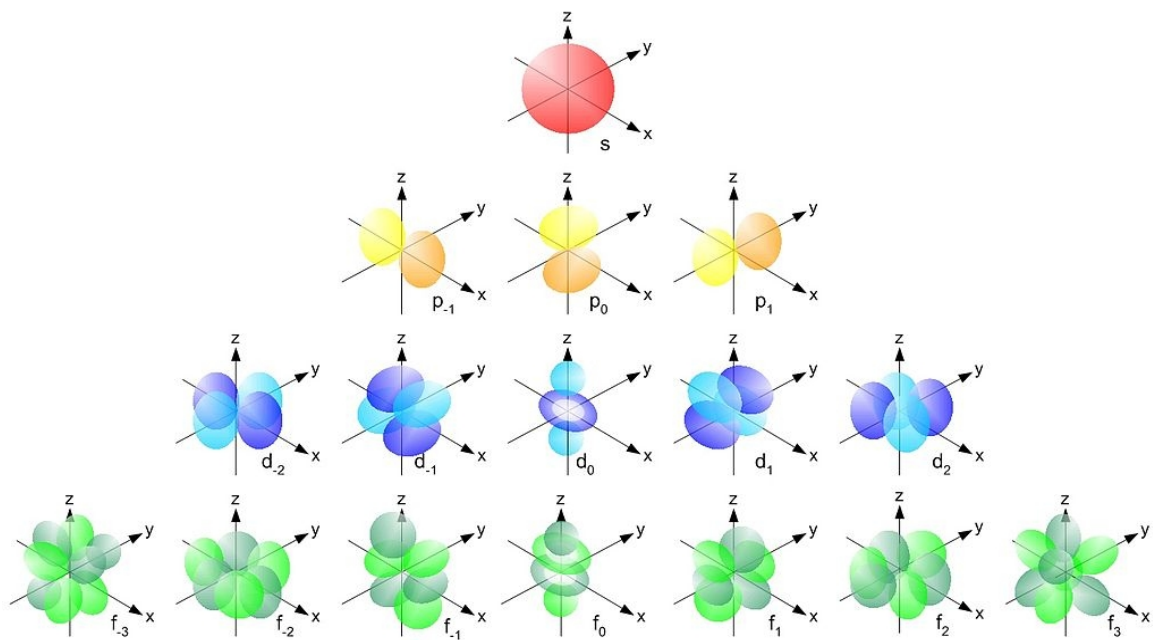
Bankvanttalet (betecknas l) är beroende av huvudkvanttalet och kan få heltalsvärden mellan noll och $n-1$. Kvanttalet beskriver orbitalens form och kan direkt anknytas till orbitalernas namn enligt tabell 1 nedan.

Tabell 1 Sambandet mellan bankvanttalet och orbitalens namn.

Värde för l	Orbitalens namn
0	s-orbital
1	p-orbital
2	d-orbital
3	f-orbital
4	g-orbital

Magnetiska kvanttalet (betecknas m_l) är beroende av bankvanttalet och kan få värden mellan $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Detta kvanttal beskriver hur den specifika orbitalen ligger i förhållande till övriga orbitaler med samma huvudkvanttal och bankvanttal. Antalet magnetiska kvanttal är samma som antalet orbitaler på en bankvanttalsnivå. Detta är utritat i figur 6. I tabell 2 förtydligas ännu sambandet mellan de olika kvanttalen. (Zumdahl & Zumdahl 2003).

Spinnkvanttalet (betecknas m_s) är ett kvanttal som inte är beroende av de tre andra utan är bundet till själva elektronen som hör till orbitalen. Kvanttalet kan få två olika värden $+\frac{1}{2}$ och $-\frac{1}{2}$. Dessa tal är till för att beskriva elektronens magnetiska moment som kan ha två olika riktningar. (Zumdahl & Zumdahl 2003)



Figur 6. Orbitaler för atomer och joner med en elektron. Nedre indexet anger magnetiska kvanttalet för dem.

Tabell 2 Då huvudkvanttalet $n = 3$ kan bankvanttalet och magnetiska kvanttalet få värden enligt tabellen nedan. Då spinnkvanttalet ännu kan anta två olika värden fås totalt 18 olika kvanttalskombinationer.

Bankvanttal	Magnetiskt kvanttal
$l = 0$	$m_l = 0$
$l = 1$	$m_l = -1$
	$m_l = 0$
	$m_l = 1$
$l = 2$	$m_l = -2$
	$m_l = -1$
	$m_l = 0$
	$m_l = 1$
	$m_l = 2$

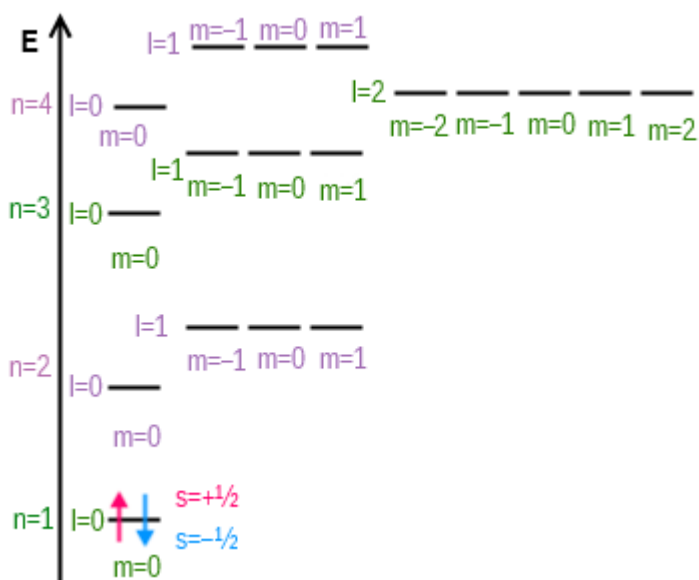
3.5 Atomer och joner med flera elektroner

Då en elektron behandlas behöver enbart växelverkningarna mellan kärnan och elektronen tas i beaktande och systemet går att beskriva med en relativt enkel matematisk modell. I ett system med flera elektroner blir beräkningarna mer komplicerade och olika uppskattningar dvs. approximationer behöver göras. Det finns olika sätt att göra approximationer och i det här arbetet nämns enbart några vid namn.

Växelverkningarna mellan elektronerna är beroende av elektronernas avstånd från varandra. Elektronerna är i konstant rörelse och då varierar avståndet mellan dem. Detta leder till att växelverkningarna för en elektron varierar. Då kan vågfunktionen inte längre separeras i olika delar för att lösa ut någonting. Detta leder till att växelverkningarna

behöver approximeras. T. ex. kan elektronernas inverkan på varandra approximeras med ett medeltal av alla elektronernas repulsion från varandra (Hartree-Fock-metod). (Zumdahl & Zumdahl 2003) Hartree-Fock-metoden fungerar som bas för molekylorbitalteorin (mera i kapitel 4.2) (Sherrill 2000).

I stället för att rita upp tredimensionella bilder skilt för varje orbital kan kvanttalskombinationerna presenteras med hjälp av ett energidiagram. I diagrammet motsvarar varje streck en orbital. Atomkärnan är längst ner och energin tilltar uppåt i diagrammet. Diagrammet i figur 7 finns dessutom utskrivet vilka kvanttal som motsvarar vilka orbitaler. Spinnkvanttalet uttrycks ofta med hjälp av pilar.



Figur 7. Elektronkonfigurationen kan ritas upp med hjälp av ett energidiagram. Varje vågräta streck motsvarar en orbital. I bilden anges kvanttalen n , l och m_l för en elektron i orbitalen. Elektronens spinnkvanttal s anges som pilar.

Systemet anses vara stabilast då elektronernas energi minimeras och detta är inte alltid bundet till huvudkvanttalens ordning. I figur 8 beskrivs ordningen med gröna pilar. Först fylls 1s-orbitalen, därefter 2s, 2p, 3s och 3p. Därefter avviker ordningen från huvudkvanttalens och 4s-orbitalen fylls före 3d. Därefter fylls 4p, 5s, 4d, 5p och 6s.

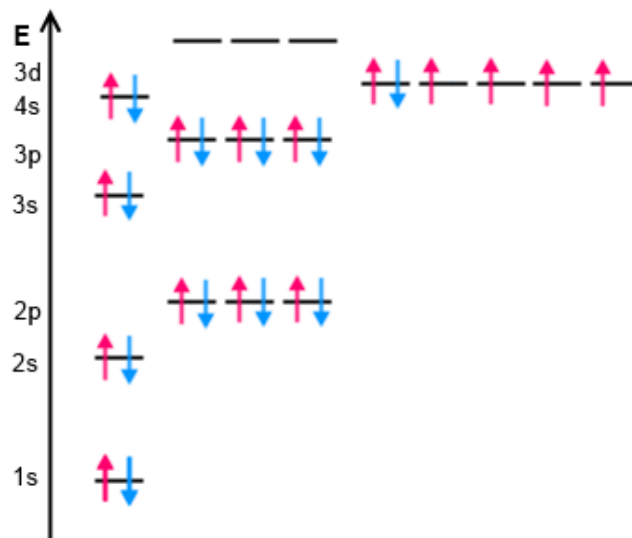
Elektronerna fyller orbitalerna så att systemets energi blir lägst. (Zumdahl & Zumdahl, 2003)



Figur 8. Energinivåerna fylls inte alltid i enligt huvudkvanttalens storleksordning.

Dessutom styrs elektronernas fördelning av Pauliprincipen som säger att två elektroner i samma system inte kan ha identiska kvanttalskombinationer. Detta betyder att två elektroner på samma orbital måste ha olika spinnkvanttal. (Zumdahl & Zumdahl, 2003)

Hunds regel i sin tur är att systemet får sin lägsta energi då det har maximala mängden opariga elektroner (Zumdahl & Zumdahl, 2003). Detta betyder att elektronerna först delas upp som opariga elektroner på t.ex. 2p-orbitalerna och bara ifall dessa tre orbitaler inte räcker till bildas elektronpar i dem. I figur 9 har järnatomen sex elektroner på 3d-orbitalerna och så många som möjligt av dem är opariga.



Figur 9. Elektronkonfigurationen för en järnatom beskriver elektronfördelningen på atomens olika orbitaler. Detta kan också kort sammanfattas som $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. I stället för att skriva ut kvanttalerna kan beteckningarna för orbitalerna användas.

4. Molekylers struktur på basen av atomerna

Molekyler består av minst två atomer som bundits till varandra genom att dela på en eller flera elektroner. Atommodeller ger bara en bild av enskilda atomer och det behövs molekylmodeller för att beskriva hur olika molekyler är uppbyggda.

I gymnasiets läroplan (Utbildningsstyrelsen (ed.) 2003) för den första fördjupade kursen i kemi (Ke 2) nämns atomorbitaler och hybridisering av atomorbitaler som centralt innehåll. Detta betyder att alla som läser mer än den obligatoriska mängden kemi kommer att bekanta sig med atomorbitaler och med modellen för hybridisering. Däremot nämns inte övriga kvantmekaniska uppställningar över huvudtaget i läroplanen.

I detta kapitel behandlas tre olika sätt att approximera molekylmodeller på basen av atomorbitalerna. Gemensamt för dessa modeller är att de behandlar växelverkningar mellan minst tre partiklar (två protoner och en elektron) och kan därför inte ges matematiskt sett exakta lösningar.

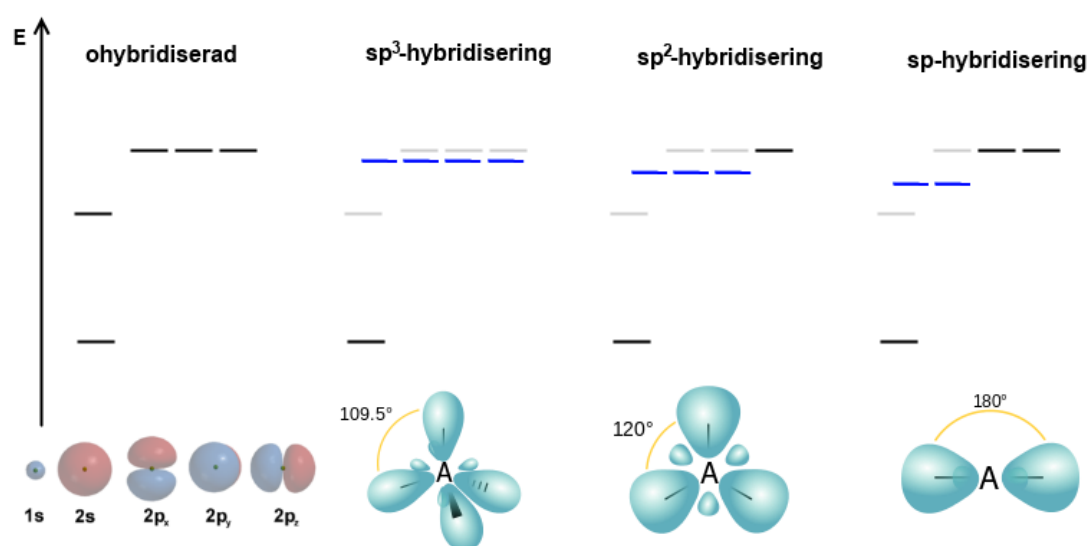
För att lösa Schrödingerekvationen för molekyler krävs olika approximationer, varav Born-Oppenheimer-approximationen är den mest centrala för de modeller som presenteras i detta kapitel. Denna approximation går i praktiken ut på att atomkärnorna är betydligt större och långsammare än elektronerna och rör sig därför betydligt långsammare. För beräkningarnas del betyder detta att kärnorna kan antas vara orörliga. Då löses enbart Schrödingerekvationen för molekylens elektroner och kärnorna kan försummas. (Atkins & De Paula 2002)

4.1 Hybridorbitaler

Med hybridorbitaler hänvisas till en modell där en atoms orbitaler jämnar ut energiskillnader mellan sig för att kunna bilda en viss typ av bindning till andra atomer. Modellen baserar sig på de atomorbitaler som presenterats i föregående kapitel.

Hybridiseringsmodellen har skapats för att atomorbitalerna i sig inte passade ihop med experimentell data för molekylernas tredimensionella struktur. Genom att fördela orbitalerna annorlunda, fås en modell som bättre beskriver verkligheten. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

Då atomerna bildar molekyler kan atomorbitalerna hybridiseras. Matematiskt sett bildas lineärkombinationer av atomorbitalerna. Som tankemodell passar också att se på energidiagrammet och jämma ut nivåernas energigillnader. I en hybridiserad version av atomen jämnas energiskillnaderna på två närliggande energinivåer ut och elektronerna delar upp sig på en ny energinivå som energetisk ligger mellan de ursprungliga (figur 10). (Zumdahl & Zumdahl 2003)



Figur 10. 2s- och 2p-orbitalerna kan hybridiseras på tre sätt: alla p-orbitaler deltar, en p-orbital uteblir eller två p-orbitaler uteblir. I energidiagrammet är de hybridiserade s- och p-orbitalerna skissade med ljusgrått och de nybildade hybridorbitalerna är inritade med blått. Nedanom finns den tredimensionella presentationen för orbitalerna med A som kärna i hybridorbitalmodellerna.

I figur 10 presenteras hybridisering mellan 2s- och 2p-orbitalerna. Denna typ av hybridisering sker t.ex. i kol, syre och kväve. Beroende på antal bindningar används olika modeller för hur atomerna är hybridiserade. I tabell 3 sammanfattas de olika hybridiseringarna med dessa grundämnen som exempel.

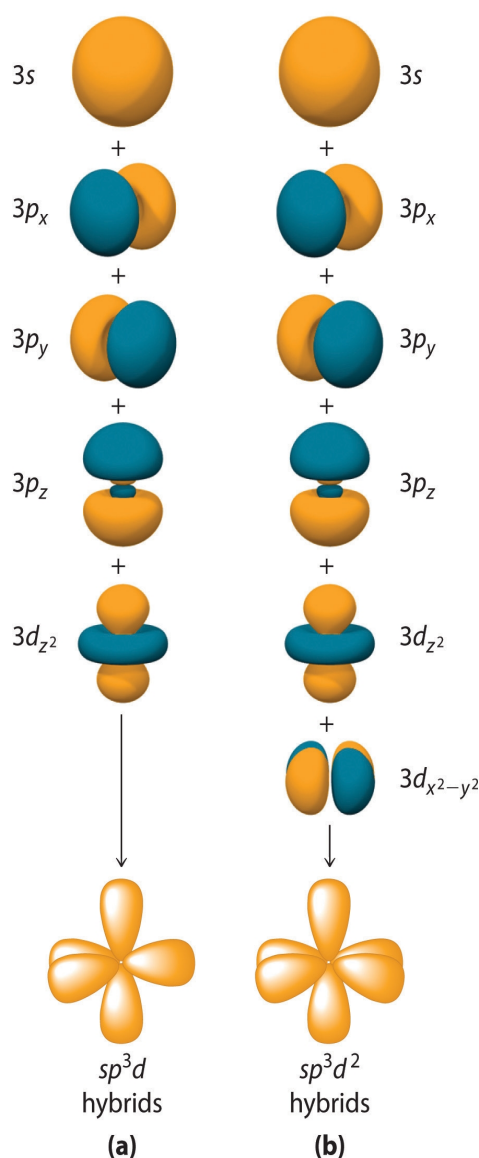
Tabell 3 Kolets, kvävet och syrets bindningar beroende på deras hybridiseringsgrad

	sp³-hybridisering	sp²-hybridisering	sp-hybridisering
Antal hybridorbitaler	4 (1st s + 3st p)	3 (1st s + 2 st p)	2 (1st s + 1st p)
Kolatomens bindningar	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{C} = \\ / \end{array}$	$-\text{C}\equiv$
Kväveatomens bindningar	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{N} = \\ / \end{array}$	$:\text{N}\equiv$
Syreatomens bindningar	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{O}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{O} = \end{array}$	-

Teoretiskt sett går sp-hybridisering också att göra på syreatomen. Denna typ av hybridisering har ändå ingen tillämpning som modell för syreatomens bindningar och därför har den utelämnats i hybridiseringstabellen.

Hybridisering där d-orbitaler ingår är också möjlig. I figur 11 visas modeller för a) hybridorbitaler där en d-orbital ingår och b) där två d-orbitaler ingår. Dessa används för att förklara molekylstrukturer för atomer med fem eller sex bindningar. T.ex. svavelhexafluorid (SF₆) kan tänkas vara sp³d²-hybridiserad. Då har två d-orbitaler, en s-orbital och tre p-orbitaler hybridiserats och det har bildats sex hybridorbitaler.

Exempel på sp³d-hybridiserad struktur är PCl₅. Exempel på sp³d²-hybridiserad struktur är XeF₄ och som redan nämnts SF₆. Det råder dock inte konsensus om ifall d-orbitalen har så stort inflytande i hybridiseringarna som det ser ut på bilderna i figur 11. (Zumdahl & Zumdahl 2003)



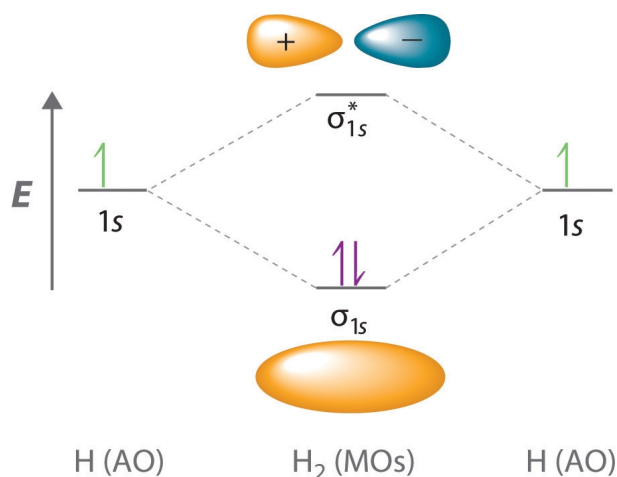
Figur 11. Hybridisering där d-orbitaler ingår.

Hybridiseringsmodellen ger inte en perfekt beskrivning av verkligheten. Som brister för modellen kan nämnas att elektronerna antas vara lokaliserade mellan specifika atomer i molekylen. Ibland behöver ändå elektronen beskrivas någonstans mellan flera atomer och då räcker inte hybridiseringsmodellen till. (t. ex. i bensenringen är elektroner utlokaliserade över flera atomer). Modellen lämpar sig inte heller till undersökningar av bindningsenergier då den inte direkt ger någon information om dem. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

4.2 Molekylorbitaler

Hybridiseringsmodellen lämpar sig inte för molekyler med delokaliserade elektroner eftersom den placerar elektronerna intill någon specifik atom i molekylen. Därför finns det skäl för att ta i bruk en modell för elektronernas beteende på molekylnivå. Molekylorbitalteorin gör just det genom att behandla elektronernas orbitaler i förhållande till hela molekylen i stället för en enskild atom inom molekylen. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

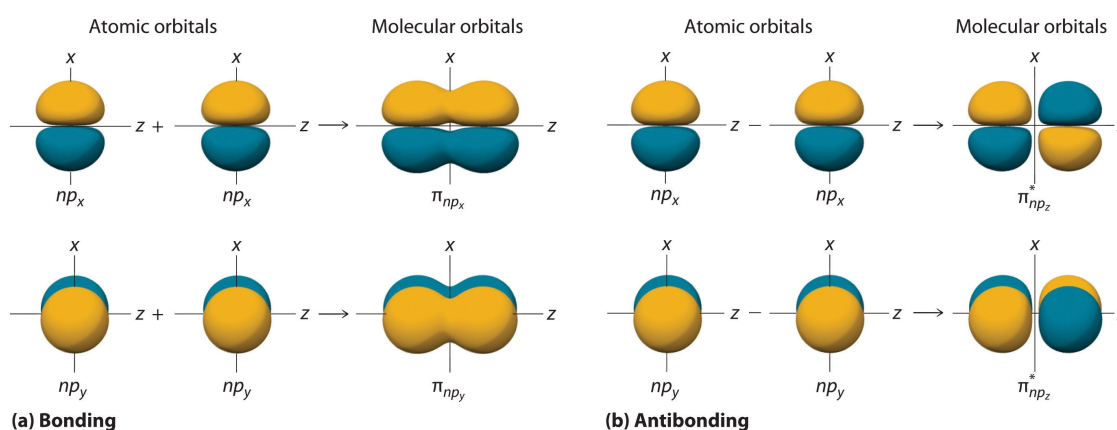
Molekylorbitaler fungerar på motsvarande sätt som atomorbitaler. Det som skiljer sig är att i stället för att formulera Schrödingerekvation kring en atoms kärna, formas ekvationen för hela molekylen. Precis som för atomorbitaler fås lösningar i form av vågfunktioner och absolutbeloppet av vågfunktionens kvadrat $|\psi|^2$ är direkt proportionell mot elektronens sannolikhet att finnas inom ett visst område i molekylen. Likaså används samma regler och principer för att fylla molekylorbitalerna som för att fylla atomorbitalerna med elektroner. På motsvarande sätt som atomorbitaler är lösningar till Schrödingerekvation för atomen fås molekylorbitaler som lösningar till Schrödingerekvation för molekylen. (Zumdahl & Zumdahl 2003)



Figur 12. Två väteatomer bildar en vätemolekyl och deras s-orbitaler bildar då σ -molekylorbitaler. Den molekylorbital som har lägre energi kallas för bindande och den med högre energi kallas för anti-bindande.

Lineärkombinationen av atomorbitalerna ger en bra uppskattning på hur molekylorbitalen blir. Som exempel en vätemolekyl där båda väteatomernas s-atomorbitaler kombineras. Molekylorbitalernas energier avviker från atomorbitalernas och de kallas för σ -orbitaler. I bild 12 presenteras både energidiagrammet och tredimensionella strukturen för molekylorbitalerna i vätemolekylen. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

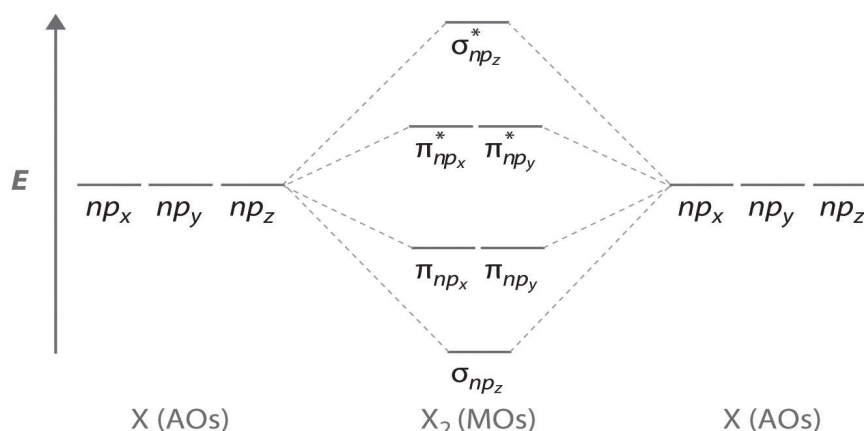
Molekylorbitalerna kan delas in i bindande (bonding), icke-bindande (non-bonding) och anti-bindande (anti-bonding). De molekylorbitaler som har lägre energi än de ursprungliga atomorbitalerna är alltid bindande och elektroner som placerar sig i dem förstärker bindningen mellan molekylens atomer. De molekylorbitaler som har högre energi än de ursprungliga atomorbitalerna är anti-bindande och elektroner i de här orbitalerna leder till en mer instabil struktur för molekylen. (Zumdahl & Zumdahl 2003)



Figur 13. Också atomens p-orbitaler kan bidra till molekylorbitaler. Övre raden visar hur p-orbitalen i x-axelns riktning bildar en bindande (vänster) och en anti-bindande (höger) molekylorbital. Nedre raden visar motsvarande i y-axelns riktning.

De p-orbitaler som bildar molekylorbitaler ger upphov till både bindande och anti-bindade molekylorbitaler. Antalet orbitaler i molekylen förblir samma, dvs. antalet atomorbitaler som använts för att bilda molekylorbitaler är lika stort som antalet nya molekylorbitaler. (Averill & Eldredge 2012) De som överlappar sidledes bildar så kallade π -orbitaler som kan ses i figur 13. Då p-orbitaler som ligger längs z-axeln överlappar i ändan bildar de σ -molekylorbitaler på motsvarande sätt som s-orbitalerna i vätemolekylen. I figur 14 är

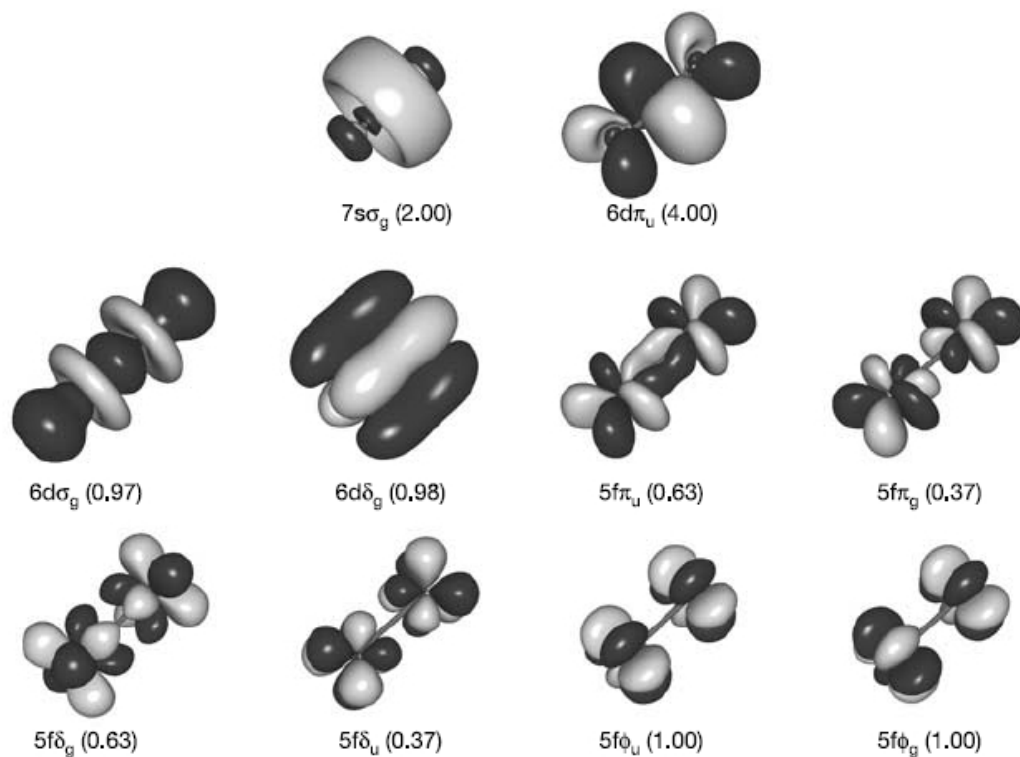
energidiagrammet för molekylorbitalbildningen utritat. Där är de anti-bindande molekylorbitalerna markerade med stjärnor (*).



Figur 14. Energidiagrammet för molekylorbitaler som bildas utav p-atomorbitaler. De som överlappar sidledes bildar π -molekylorbitaler och de som överlappar i ändan bildar σ -molekylorbitaler.

Molekylorbitalteorin har samma brister som atomorbitalerna. Då systemet innehåller mer än en elektron, vilket för molekyler är väldigt vanligt, fås inga exakta lösningar. För molekylorbitalerna görs olika approximationer på grund av att elektronernas växelverknings är okända och varierar hela tiden. (Zumdahl & Zumdahl 2003)

Molekylorbitaler används för att förutspå strukturer för olika ämnen. I vissa fall görs beräkningar med molekylorbitaler före själva föreningen kunnat mätas och på så sätt fås uppskattningar på vad det lönar sig att experimentellt söka efter. Till exempel förutspås U_2 -molekylens (i gasfas) struktur bli en komplicerad sammansättning mellan uranatomens 5f-, 6d- och 7s-atomorbitaler som alla bidrar till molekylorbitalerna i molekylens. Totalt binds molekylens samman av 12 elektroner i totalt tio molekylorbitaler, som är ritade i figur 15. Komplexa strukturer med flera olika atomorbitaler som kombineras till molekylorbitaler är typiskt för uran och lantaniderna, dock är uran i den mer komplicerade ändan av beräkningsresultaten. (Gagliardi & Roos 2006)



Figur 15. Molekylorbitalerna som deltar i bindningen i U₂-molekylen, enligt Gagliardi och Roos (2006). Orbitalerna är betecknade med ursprungliga orbitalens information samt bildade molekylorbitalens information. Inom parentes ges antalet elektroner i orbitalen.

5. Sammanfattning och diskussion

Kvantmekaniska atommodeller grundar sig på att lösa Schrödingerekvationen. Ekvationen kan lösas exakt enbart för väteatomen och system med flera elektroner kräver en del approximationer. Bland annat måste repulsionen mellan elektroner approximeras på något sätt.

Absolutbeloppet av vågfunktionens kvadrat, $|\psi|^2$, är direkt proportionell mot sannolikheten för elektronens läge i ett tredimensionellt system. På basen av $|\psi|^2$ fås tredimensionella lösningar som kan ritas upp i typiska former för atomorbitalerna. Dessa orbitaler kallas för s-, p-, d- och f-orbitaler och har olika former. Orbitalerna kan också beskrivas med hjälp av kvanttalskombinationer.

Atomorbitalerna används som grund för att beskriva molekylers struktur. Enskilda atomens orbitaler kan hybridiseras, vilket förklarar experimentella resultat för molekylens tredimensionella struktur. I hybridorbitalerna jämnas energiskillnaderna ut mellan olika orbitaler. T.ex. bildar s- och p-orbitalerna sp^3 -hybridorbitaler, vilka passar bra ihop med kolatomens struktur i metan.

Molekylens yttersta atomorbitaler kan också kombineras linjärt så att de skapar molekylorbitaler. Molekylorbitalerna kan vara bindande, icke-bindande eller anti-bindande och kan användas för att förutspå föreningars stabilitet. Fördelen med molekylorbitaler är att de kan presentera delokaliserade elektroner, vilket hybridorbitalmodellen inte gör.

Tsaparlis och Papaphotis (2009) har konstaterat att atomorbitalernas sannolikhetskaraktär är en av modellens svåraste sidor. De konstaterar också att tankemodellen behöver användas kontinuerligt. Om eleverna inte tvingas att använda modellen fortsätter de att basera ny kunskap på uppfattningar och antaganden från de äldre modellerna de lärt sig. De skapar också lätt hybridmodeller mellan kvantmekaniska modeller och de äldre atommodellerna. (Tsaparlis & Papaphotis 2009).

Atomer är ett abstrakt tema som behandlas med hjälp av olika modeller. Eleverna skapar

sina egna uppfattningar på basen av dessa modeller och kan lätt också skapa missuppfattningar. Enligt Kandbo och Taber (2009) bildar eleverna mentala modeller i huvudsak på basen av de modeller som använts i undervisningen och borde därför också kunna skapa sina modeller enligt en mer kvantmekanisk uppfattning av atomen. Lavonen, m. fl. (2012) anser i sin tur att elevers missuppfattningar är långlivade och svåra att bli av med. Då eleven börjat bygga upp fördjupad kunskap på basen av en missuppfattning är den alltså väldigt svår att bli av med.

Att undervisa kvantmekaniska atommodeller och att använda dem kontinuerligt i kemiundervisningen är viktigt. Ifall de enbart blir ett kort sidospår i en av gymnasiets fördjupade kurser, lär sig eleverna inte att använda kvantmekaniken för atomers och molekylers struktur. Förhoppningsvis kan arbetet utnyttjas av gymnasielärare och fungera som stöd samt repetition i hur kvantmekaniken fungerar.

Litteratur

Atkins P., Friedman R. *Molecular Quantum Mechanics*, 4th edition, Oxford University Press, Storbritannien, 2005

Atkins P., de Paula J. *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edition, Oxford University Press, Storbritannien, 2002

Averill B., Eldredge P. (2012). *Principles of General Chemistry*. v. 1.0M. Delat under Creative Commons licens på <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/>

Engel T. *Quantum Chemistry & Spectroscopy* (1st ed.), Pearson Education, USA, 2006

Gagliardi, L., Roos, B. Quantum chemical calculations show that the uranium molecule has a quintuple bond. *Nature*, vol **433** (2006) 848-851

Hudson, J. *Suurin tiede*. Gummerus, Jyväskylä, 2002
(översatt från *The History of Chemistry*, Chapman and Hall 1992)

Lavonen J. Meisalo, V. et al. *Oppilaiden ennakkokäsitykset*. Nätpublikation:
<http://www.edu.helsinki.fi/malu/kirjasto/ennakko/> 19.9.2002

Kandbo K., Taber K. S. Learners' Mental Models of the Particle Nature of Matter: A study of 16-year-old Swedish science students. *International Journal of Science Education*, **31:6** (2009), 757-786

The Nobel Foundation. Albert Einstein - Biographical". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB, 2014 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/einstein-bio.html, 19.10.2015

The Nobel Foundation. Erwin Schrödinger - Biographical". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB, 2014
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1933/schrodinger-bio.html
26.10.2015

The Nobel Foundation. "Louis de Broglie - Biographical". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB, 2014
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1929/broglie-bio.html,
19.10.2015

The Nobel Foundation. "Max Planck - Biographical". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB, 2014 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1918/planck-bio.html, 19.10.2015

The Nobel Foundation. Werner Heisenberg - Biographical". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB, 2014
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1932/heisenberg-bio.html, 19.10.2015

Sherrill, D. *An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory*. Georgia Institute of Technology, 2000. Webpublication
<http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/hf-intro/hf-intro.pdf>, 17.10.2015

Seppänen et. al. *Maol taulukot* 1.-5. uudistettu painos. Otava, Keuruu, 2004

Tsasparris G., Papahpotis G. High-school Students' Conceptual Difficulties and Attempts at Conceptual Change: The case of basic quantum chemical concepts. *International Journal of Science Education*, **31:7** (2009), 895-930

Utbildningsstyrelsen (Ed.). *Grunderna för gymnasiets läroplan 2003*. Utbildningsstyrelsen, Helsingfors, 2003
Nätpublikation: <http://www02.oph.fi/svenska/ops/gymnasiet/gymnlpg.pdf>

Zumdahl S. S., Zumdahl S. A. *Chemistry*, 6th edition. Houghton Mifflin, USA, 2003

Bilder och figurer

1. Porträtt på Nobelister. Publicerade på Wikimedia Commons som Public Domain (eftersom de tagits över 70 år sen).
2. Egen skiss
3. Egen skiss på basen av grafer i Atkins & de Paula 2002, s. 295-296
4. Orbitalerna är ritade med datorprogrammet Orbital viewer:
<http://www.orbitals.com/orb/index.html>
5. <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s10-05-atomic-orbitals-and-their-ener.html>, under CC-lisens
6. Wikimedia Commons, Haade
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Single_electron_orbitals.jpg
7. Egen skiss
8. Egen skiss
9. Egen skiss

10. Energidiagrammet är en egen skiss. Tredimensionella bildernas källor:
- Ohybridiserade orbitalerna är publicerade på Wikimedia Commons som Public Domain.
 - Övriga är gjorda av Jfmlero och publicerade under en CC-licens på Wikimedia Commons.
 - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:AOS-1s-2pz.png>,
 - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:AE4h.svg>,
 - <http://en.wikipedia.org/wiki/File:AE3h.svg>,
 - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:AE2h.svg>
11. <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s13-02-localized-bonding-and-hybrid-a.html>, CC-licens
12. <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s13-03-delocalized-bonding-and-molecu.html>, CC-licens
13. <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s13-03-delocalized-bonding-and-molecu.html>, CC-licens
14. <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s13-03-delocalized-bonding-and-molecu.html>, CC-licens
15. Gagliardi, L., Roos, B. Quantum chemical calculations show that the uranium molecule has a quintuple bond. *Nature*, vol **433** (2006) 848-851