

TILLEGG 6

6. Atomer og molekyler

Kapittel 6 — **Atomer og molekyler** dekkes av dette tillegget, som danner en fortsettelse av kapittel 5 i Hemmer.

6.1 Fra Coulomb-potensial til atomer

Avsnitt 6.1 — ”Fra Coulomb-potensial til atomer” — er skrevet av Hemmer, og dekker stoff som finnes spredt rundt omkring i kap. 8 og 9 i boka.

Vi har løst Schrödingerligningen for én partikkel i Coulomb-potensialet, og sett hvordan resultatet kan anvendes på topartikkelsystemet hydrogen.

For et atom med Z elektroner og en kjerne er det ingen sak å stille opp den stasjonære (tidsuavhengige) Schrödingerligningen. Bølgefunksjonen avhenger av $Z+1$ vektor-koordinater, $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R})$, og den klassiske energifunksjonen (Hamilton-funksjonen) består av kinetisk energi, Coulomb-tiltrekning mellom kjernen og elektronene og Coulomb-frastøtning mellom hvert par av elektroner. Men å *løse* den tilsvarende Schrödingerligningen er en annen sak. *Det* må gjøres approksimativt. Her skisseres bare hovedlinjene. (I boka finnes stoffet litt spredt i kap. 8 og 9.) Først noen prinsipielle trekk ved mangepartikkelsystemer.

6.1.1 Identiske partikler, symmetri, Pauliprinsipp og spinn

a. Elektroner er fermioner

I klassisk mekanikk kan partikler i prinsipp alltid skjelnes fra hverandre og kan følges i tida fordi partikkelbaner er skarpt definerte og det ikke er noen nedre grense for observatørens påvirkning. Kvantemekanisk er det annerledes: Det er umulig å skjelne mellom identiske partikler, som to elektroner.

Dette at en ikke kan skjelne mellom identiske partikler har viktige og eksperimentelt verifiserbare konsekvenser. For eksempel ville spektrene for atomer med flere elektroner være helt annerledes hvis dette ikke var tilfelle. **Pauli-prinsippet**, som er grunnpilaren når det gjelder å forstå det periodiske system, forutsetter at elektronene er fullt ut identiske.

For to identiske partikler vil nummereringen av deres koordinater ikke ha noen fysisk konsekvens. Det kan derfor ikke være noen fysisk forskjell mellom $\Psi(1, 2)$ og tilstanden $\Psi(2, 1)$, hvor koordinatene til de to partiklene er byttet om. Vi må derfor ha

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2.$$

Så de to funksjonene kan høyst skille seg med en fasefaktor:

$$\Psi(1, 2) = e^{i\alpha} \Psi(2, 1),$$

med reell α .

I naturen finnes bare to alternativer. Topartikkel-tilstander er enten symmetriske eller antisymmetriske med hensyn på ombytte av partikkelkoordinater:

$$\Psi(2, 1) = \begin{cases} +\Psi(1, 2) & : \text{ bosoner} \\ -\Psi(1, 2) & : \text{ fermioner} \end{cases} \quad (\text{T6.1})$$

Partikler med symmetrisk tilstandsfunksjon kalles **bosoner**, partikler med antisymmetrisk tilstandsfunksjon kalles **fermioner**. Og det viktigste for oss er: *Elektroner er fermioner*, og må derfor beskrives ved tilstandsfunksjoner som er antisymmetriske med hensyn på ombytte av partikkelindeksene.

b. Pauliprinsippet

For å vise at Pauliprinsippet følger av at partikler er fermioner, la oss se på to partikler 1 og 2 uten gjensidig vekselvirkning, i et ytre potensial $V(\mathbf{r})$, slik at Hamiltonoperatoren er en sum av to enpartikkelbidrag,

$$\widehat{H}_{\text{tot}} = \widehat{H}(1) + \widehat{H}(2) \quad \left(\widehat{H}(n) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_n^2 + V(\mathbf{r}_n), \quad n = 1, 2 \right).$$

Da vil produktet av to enpartikkeltilstander,

$$\psi_i(1)\psi_j(2), \quad \text{eller} \quad \psi_i(2)\psi_j(1), \quad (\text{T6.2})$$

der ψ_i og ψ_j er hvilket som helst to egentilstander av enpartikkel-Schrödingerligningen $\widehat{H}\psi_n = E_n\psi_n$, være en løsning av den stasjonære Schrödingerligningen for to partikler. Begge produktfunksjonene (T6.2) har samme energieigenverdi $E_i + E_j$. Dersom de to partiklene ikke var identiske, ville begge produktfunksjonene være akseptable egenfunksjoner. Men dersom partiklene er identiske, gjelder ikke dette, fordi symmetrikravet (T6.1) ikke er oppfylt. Men *det* kan vi gjøre noe med. Da begge produktfunksjonene har samme energi kan vi danne en symmetrisk lineærkombinasjon

$$\psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1)\psi_j(2) + \psi_j(1)\psi_i(2)] \quad (\text{T6.3})$$

som oppfyller symmetrikravet $\psi(2, 1) = \psi(1, 2)$ for bosoner. Faktoren $1/\sqrt{2}$ sikrer normeringen. Tilsvarende kan vi danne en antisymmetrisk lineærkombinasjon

$$\psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_j(1)\psi_i(2)] \quad (\text{T6.4})$$

som oppfyller antisymmetrikravet $\psi(2, 1) = -\psi(1, 2)$ for fermioner.

Her merker vi oss nå at dersom enpartikkel-tilstandene er de *samme* (dvs $i = j$) i fermiontilfellet, så er $\psi_A(1, 2) = 0$; det finnes altså ingen slik bølgefunksjon. Dette er et eksempel på **Pauliprinsippet**:

$$\text{To fermioner kan ikke være i samme enpartikkeltilstand.} \quad (\text{T6.5})$$

For flere enn to partikler går det på lignende vis: Topartikkeltilstanden (T6.4) med riktig fermionsymmetri kan skrives som en determinanter:

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_j(1) & \psi_j(2) \end{vmatrix}. \quad (\text{T6.6})$$

En opplagt generalisering gir for Z fermioner følgende antisymmetriske tilstandsfunksjon, bygd opp av enpartikkeltilstandene $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_Z$:

$$\psi(1, 2, \dots, Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(Z) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(Z) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_Z(1) & \psi_Z(2) & \dots & \psi_Z(Z) \end{vmatrix}. \quad (\text{T6.7})$$

Denne bølgefunksjonen kalles en **Slater-determinant** og har følgende egenskaper:

- Den er antisymmetrisk: Bytter vi om to partikkelkoordinater, f.eks. 1 og 2, vil den nye determinanten være lik den gamle, bortsett fra at to kolonner er byttet om. Og ombytte av to kolonner i en determinanter gir et fortegnsskift.
- Dersom to av enpartikkeltilstandene er like, $\psi_1 = \psi_2$ for eksempel, vil to av linjene i determinanten være identiske. Og en determinanter med to identiske linjer er null. Dette er igjen Pauli-prinsippet: To fermioner kan ikke være i samme enpartikkel-tilstand.

En liten oppgave: Vis at funksjonene

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\psi_{\beta}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_2)\psi_{\beta}(\mathbf{r}_1)]$$

er normerte, når ψ_{α} og ψ_{β} er ortonormerte.

c. Spinn

Elektronet – og mange andre partikler – har en indre dreieimpuls \mathbf{S} , kalt **spinn**. Spinnet har dreieimpulsegenskaper lik dem vi har studert for banedreieimpulsen \mathbf{L} . I motsetning til kvantetallet l for banedreieimpulsen, som alltid er heltallig, er dreieimpulskvantetallet (kalt s) lik $\frac{1}{2}$ for elektronet. Dvs at egenverdien for \mathbf{S}^2 er $s(s+1)\hbar^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$, og for S_z lik $m_s\hbar$ med $m_s = -\frac{1}{2}$ eller $m_s = \frac{1}{2}$. Spinnet har altså en gitt størrelse (i motsetning til \mathbf{L}), og bare to uavhengige orienteringsmuligheter. Det er altså bare to ulike egentilstander for spinntilstanden, som vi kan kalle χ_{m_s} , dvs $\chi_{-1/2}$ (“spinn ned”, $S_z = -\frac{1}{2}\hbar$) og $\chi_{+1/2}$ (“spinn opp”, $S_z = +\frac{1}{2}\hbar$). Disse kan vi tenke oss er ortonormerte, slik at $\langle \chi_m, \chi_{m'} \rangle = \delta_{mm'}$.

En liten oppgave: Hva er $|\mathbf{S}|$ for en spinn- $\frac{1}{2}$ -partikkel? Enn for en partikkel med spinn 1?

En lite oppgave til: Hva er de mulige måleverdiene for S_z for en partikkel med spinn $\frac{1}{2}$? Hvilke vinkler mellom \mathbf{S} og z -aksen svarer disse måleverdiene til? [Hint: Se side 11 i Tillegg 5.]

For å beskrive den kvantemekaniske tilstanden til et elektron fullstendig må vi bruke en tilstandsfunksjon som gir informasjon både om hvor elektronet befinner seg og hvilken retning spinnnet har. Når det ikke er magnetfelt tilstede vil energifunksjonen (Hamilton-funksjonen) være (tilnærmet) uavhengig av spinnorienteringen. Litt forenklet kan vi da angi en enpartikkeltilstand som et produkt av en romlig bølgefunksjon og spinntilstanden χ . F.eks svarer

$$\psi_{i,+1/2}(1) \equiv \psi_i(\mathbf{r}_1)\chi_{+1/2}(1)$$

til at partikkel 1 er i den romlige enpartikkelorbitalen $\psi_i(\mathbf{r})$ med $S_z = +\frac{1}{2}\hbar$.

Her kan vi legge merke til at tilstanden

$$\psi(1, 2) = \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{+1/2}(1)\chi_{-1/2}(2) - \chi_{-1/2}(1)\chi_{+1/2}(2) \right]$$

oppfyller antisymmetriseringskravet selv om både elektron 1 og elektron 2 er i den samme romlige tilstanden $\psi_i(\mathbf{r})$. Moralen er at Pauliprinsippet tillater to elektroner (men ikke flere) å være i samme orbital, forutsatt at de to spinnene er i den antisymmetriske spinntilstanden

$$\chi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{+1/2}(1)\chi_{-1/2}(2) - \chi_{-1/2}(1)\chi_{+1/2}(2) \right].$$

Denne tilstanden svarer i realiteten til at de to spinnene er antiparallelle, eller har motsatte spinn som vi sier, og kalles **singlett-tilstanden**.

6.1.2 Atomer

a. Atomer uten elektron-elektron-vekselvirkning

Dersom vi for et øyeblikk *neglisjerer frastøtningen* mellom elektronene, og antar at kjernen ligger i ro i origo (for større atomer er kjernen så tung at det er en utmerket antagelse), vil Hamilton-operatoren for atomet med atomnummer Z være

$$\widehat{H} = \sum_{k=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_k} \right].$$

Fordi Hamilton-operatoren består av uavhengige additive bidrag, vil Schrödingerligningen $\widehat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) = E\psi$ ha løsninger som er produkter av enpartikkeltilstander:

$$\psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{n_Z l_Z m_Z}(\mathbf{r}_Z).$$

Her er tilstandene som inngår løsninger $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ av Schrödingerligningen for en partikkel i Coulomb-potensialet $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$. Grunntilstanden for atomet får vi ved å fylle elektronene i tilstandene med lavest energi, to med ulik spinn tilstand i hver.

Spektret for Coulombpotensialet var enkelt, som figur 1 viser. Degenerasjonsgraden for nivå nr. n er n^2 (side 106 i boka).

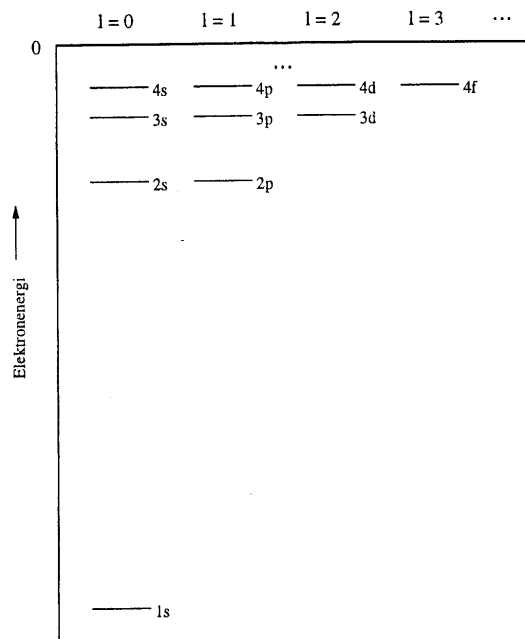


Fig. 1 Enpartikkeltilstandene i Columbpotensialet.

Vi kan fylle 2 elektroner i laveste nivå, 8 i nivå nr. 2, osv, $2n^2$ i nivå nr. n . Så i en slik verden ville atomer med $Z = 2$ (helium), 10 (neon), 28 (nikkel), ... være spesielt stabile (for skal tilstanden endres må det tilføres energi nok til å heve et elektron til neste energinivå).

Men i den virkelige verden kan vi ikke neglisjere vekselvirkningen mellom elektronene:

b. Det effektive potensial

Ett enkelt elektron vil i middel føle et potensial $V(\mathbf{r})$ som er svakere enn Coulomb-tiltrekningen fra kjernen fordi de $Z - 1$ andre elektronene gir en frastøtende kraft. Trekker vi f.eks. ett elektron langt bort fra atomet vil det se en nettoladning e og følgelig føle et tiltrekningspotensial $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$, ikke potensialet $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ fra kjernen alene.

Vi approksimerer nå atomet som et system av Z uavhengige elektroner i et **effektivt** potensial $V(\mathbf{r})$.

Spørsmålet er hvorledes vi skal finne det effektive potensialet $V(\mathbf{r})$, som altså i tillegg til den elektrostatiske tiltrekingen fra kjernen, skal ta vare på den midlere elektrostatiske frastøtningen fra de andre elektronene. Dersom elektron i er i en enpartikkeltilstand (en **orbital**) $\psi_i(\mathbf{r})$, vil ladningstettheten $-e|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2$ gi et bidrag til potensialet som andre elektroner følger. Potensialet for det k te elektronet blir kjernetiltrekingen pluss frastøtningen fra de andre elektronene:

$$V(\mathbf{r}_k) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + \sum_{i(\neq k)} \int \frac{e^2 |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|} d^3 r_i. \quad (\text{T6.8})$$

Bølgefunksjonen for det k te elektronet vil da tilfredsstille en Schrödingerligning med dette potensialleddet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}_k) \right] \psi_k(\mathbf{r}_k) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}_k). \quad (\text{T6.9})$$

Vi kjenner naturligvis ikke orbitalene ψ_i som inngår i uttrykket for den potensielle energien, så vi må søke et **selvkonsistent** sett av orbitaler, slik at når de settes inn i potensialet så reproducerer de seg selv som løsninger. I praksis løses ligningsettet ved iterasjon: Et startpotensial velges, bølgefunksjonene beregnes, det nye effektive potensialet beregnes ut fra de Z tilstandene med lavest energi, osv, inntil selvkonsistens. For å få lettere regning blir det effektive potensial $V(\mathbf{r})$ midlet over vinklene i hvert trinn slik at en får et kulesymmetrisk potensial $V(r)$, med de fordeler dette innebærer. Dette beregningsskjemaet kalles **Hartree-metoden**.

Pauliprinsippet er tatt hensyn til ved at alle elektronene er i forskjellige enpartikkeltilstander (der også spinnet er med i tilstandsbeskrivelsen). Men ut over det burde vi også sørge for at mangepartikkeltilstanden har korrekt antisymmetri i partikkelkoordinatene. Der- som det gjøres blir de resulterende ligningene, kalt **Hartree-Fock-ligningene**, litt modifisert.

Hovedpoenget er at vi beskriver atomstrukturen ved enpartikkelorbitaler i et sfærisk symmetrisk effektivt potensial $V(r)$. Som vi skjønner, kan den detaljerte formen på dette potensialet (for et gitt atom) bare finnes vha en forholdsvis innfløkt numerisk prosedyre. Men noen hovedtrekk ved slike effektive potensialer kan vi lett resonnerer oss fram til:

I den nevnte kulesymmetriske tilnærmelsen vil et gitt elektron i avstand r fra kjernen føle Coulomb-kraften fra kjerneladningen Ze og den delen av “elektronskyen” som ligger innenfor en kule med radius r . For store r er denne ladningen tilnærmet lik $Ze - e(Z - 1) = e$. Så for store r er nesten hele kjerneladningen “avskjermet” av de øvrige $Z - 1$ elektronene. Etter hvert som elektronet beveger seg innover mot kjernen øker den resulterende ladningen, og kraften nærmer seg mer og mer den uskjermede Coulomb-kraften fra kjernen, $-Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$. Dette betyr at potensialet for store r er tilnærmet gitt ved

$$V(r_k) \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_k}.$$

For små r , helt inne ved kjernen, følger det fra (T6.8) at

$$V(r_k) \approx -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq k} \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_i)|^2}{r_i} d^3r_i = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (Z - 1) \langle 1/r \rangle,$$

der $\langle 1/r \rangle$ er middelverdien av $1/r$ for de øvrige elektronene. Det konstante andre-leddet på høyresiden svarer til det arbeidet elektronet vårt må utføre mot den frastøtende kraften fra de øvrige elektronene, på veien inn fra uendelig mot kjernen.

Siden det effektive potensialet avviker fra den rene $1/r$ -formen som vi har for Coulomb-potensialet, vil l -degenerasjonen oppheves, slik vi var inne på i Tillegg 5: Energinivåene E_{nl} vil avhenge både av n og l . Vi bruker samme notasjon ns , np , nd , ... for nivåene som tidligere. Rekkefølgen av disse nivåene er nå ikke lenger selvsagt. I figur 2 er posisjonene av de laveste nivåene skissert. Vi legger merke til at hovedkvantetallet n ikke lenger gir samme klare beskjed om hvor nivået ligger som det gjør for hydrogen. (Hovedkvantetallet n står for $l + 1 + n_r$, der radialkvantetallet n_r er antall nullpunkter i radialfunksjonen.) Som nevnt i Tillegg 5 viser det seg at energiene vokser med l for fastholdt n .

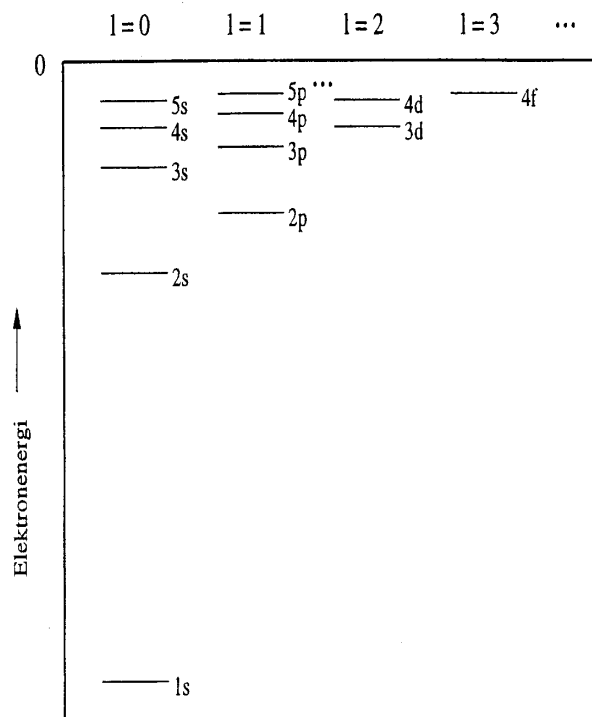


Fig. 2 Rekkefølgen av atomære orbitaler.

Legg merke til at $4s$ -tilstandene ikke bare ligger lavere i energi enn $4p$ - og $4d$ -tilstandene, men til og med litt lavere enn $3d$ -tilstandene. Tilsvarende er $5s$ -tilstandene litt lavere enn $4d$ - og $4f$ -tilstandene, og den siste også høyere enn $6s$ -tilstandene.

En liten oppgave: Ved behandlingen av hydrogenlignende atomer regner vi med en punktformet kjerne og dermed et Coulomb-potensial. Hvorfor er dette en svært god tilnærming, dvs hvorfor har kjernens endelige utstrekning så liten betydning i atomfysikken? [Hint: Kjerneradiene er ca $A^{1/3} \cdot 10^{-15}$ m, der A er nukleontallet. Er det stor sannsynlighet for at elektronene befinner seg innenfor kjerneradien, tror du? Merk at *utenfor* kjernen “ser” elektronet feltet fra en punktladning.]

c. Elektronkonfigurasjonene

Elektronkonfigurasjonene for grunntilstanden følger av dette, og er vist for de første 20 grunnstoffene i tabellen nedenfor. Antall elektroner i nivået er påført som et øvre indeks, slik at $3s^2$ betyr at det er to elektroner i $3s$ -orbitaler.

En liten oppgave: To nøytrale atomer har elektronkonfigurasjonene

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5 \quad \text{og} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2.$$

Hva er de to atomnumrene, og hvilke grunnstoffer dreier det seg om? [Se f.eks Zumdahl, kap. 12.]

Z		Konfigurasjon
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	$1s^2 2s^1$
4	Be	$1s^2 2s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$

Z		Konfigurasjon
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \equiv [Ne] 3s^1$
12	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
13	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
14	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
15	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
16	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
17	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
20	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Antall elektroner som kan fylles i et nivå nl er $2(2l + 1)$, nemlig m -degenerasjonen $2l + 1$ som er tilstede i ethvert sentralsymmetrisk potensial, multiplisert med en faktor 2 pga spinntilstandene. Grunnstoffer der alle disse degenererte tilstandene er fylt opp (konfigurasjoner med „lukkede skall”) er spesielt stabile fordi energiforskjellen til neste nivå er betydelig.

Basert på denne kvalitative diskusjonen kan vi forstå noen av de viktigste egenskapene til det periodiske system, som: (i) Grunnstoffer med lignende elektronkonfigurasjon for de mest energetiske nivåene ligner hverandre i kjemiske egenskaper, (ii) Edelgasser (bortsett fra helium) har det siste p -skallet helt fylt. Fordi energiforskjellen til neste d - eller s -nivå er stor, endres ikke elektronkonfigurasjonen lett, og (iii) Grunnstoffene med størst kjemisk aktivitet er de som har et løst bundet elektron (et valenselektron) utover en edelgass-konfigurasjon, eller som mangler ett elektron på en edelgass-konfigurasjon.

I tillegg til dette grove bildet er det mange detaljer som kan utfylle bildet, f.eks. at når det er to elektroner i p -tilstander, så er det fordelaktig at de går inn i *ulike* p -tilstander for å øke avstanden mellom de to elektronene. (Karbon er et eksempel.) Jeg kan ikke gi et omfattende kurs i atomstruktur her, og avslutter med noen få generelle kommentarer:

- Atomene er ikke særlig forskjellige i størrelse.¹ Dette skyldes at selv om flere orbitaler med relativt sett større utstrekning fylles når Z øker, så krymper utstrekningen av en bestemt orbital. Det så vi for Coulombpotensialet der vi fant at egenfunksjonenes utstrekning skalerte omvendt proporsjonalt med kjerneladningen Z .
- Ionisasjonsenergien (energien som skal til for å fjerne ett elektron) varierer heller ikke enormt, den ligger stort sett i området 5–15 eV. Men der er naturligvis forskjeller: stor ionisasjonsenergi for edelgasser, liten for alkalimetaller med et løst bundet elektron utenfor lukket skall.
- Det er ingen grunn til at det skulle være noen begrensning på antall elektroner som kan fylles i orbitaler. At det ikke eksisterer flere grunnstoff enn rundt 100 skyldes at større kjerner ikke er stabile, men undergår spontan fisjon.
- Til avslutning er det grunn til å understreke at kvantemekanikken gir en fullstendig forklaring, både kvalitativt og kvantitativt, av grunnstoffenes kjemiske egenskaper og deres spektra!

¹Atomstørrelser er gitt i Zumdahl, i kapitlet “*Quantum Mechanics and Atomic Theory*” (kap. 12 i 2. utgave).

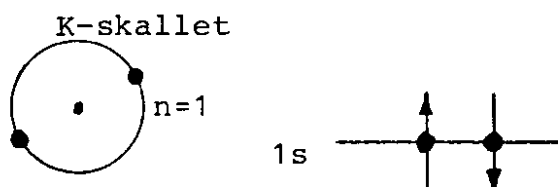
6.2 Det periodiske systemet

La oss se litt mer i detalj på

6.2.1 Oppbygningen av de enkelte grunnstoffene

Helium ($Z = 2$)

I grunntilstanden er begge de to elektronene i $1s$ -orbitalen. Pauliprinsippet er oppfylt ved at de har motsatt spinn. Dermed er begge de to tilstandene for $n = 1$ oppbrukt, eller som en sier: $n = 1$ -skallet, eller K-skallet, er fullt. Denne elektron-konfigurasjonen betegnes $1s^2$. Symbolsk:



Ionisasjonsenergien, dvs den energien som skal til for å fjerne ett av elektronene (det såkalte første ionisasjonspotensialet), er svært stor, 24.6 eV. Helium inngår derfor praktisk talt ikke forbindelser med andre atomer. Det er det minst reaktive av alle grunnstoffene, og opptrer som en enatomig gass, som kondenserer først ved en absolutt temperatur på 4.2 K.

Dersom det ene elektronet fjernes, er det gjenværende helium-ionet et hydrogenlignende atom, der elektronet har energien

$$-\frac{1}{2}(2\alpha)^2 mc^2 \approx 4 \cdot (13.6 \text{ eV}) = -54.4 \text{ eV}.$$

Den gjennomsnittlige bindingsenergien til de to elektronene i det nøytrale heliumatomet er altså

$$\frac{1}{2}(24.6 + 54.4) \text{ eV} = 39.5 \text{ eV}.$$

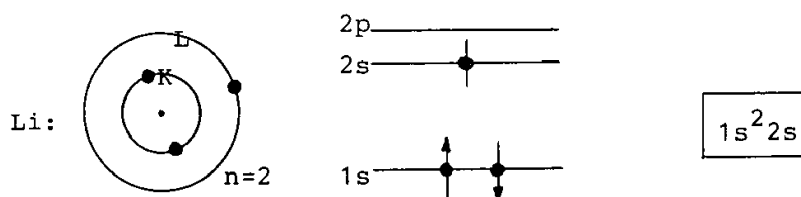
At den gjennomsnittlige bindingsenergien blir liggende *mellom* bindingsenergiene for hydrogen (13.6 eV) og He^+ (54.4 eV) er ganske naturlig. Dersom vi følger ett av elektronene og bruker sentralfelt-tilnærmelsen, så vil dette elektronet “se” et kraftfelt som for *små* r er tilnærmet likt Coulomb-kraften fra kjernen (med ladning $2e$). For *store* r skjermes kjerne-ladningen av ladningsfordelingen fra det andre elektronet, og elektronet føler feltet fra en ladning $1e$. “I gjennomsnitt” vil hvert av elektronene føle at de beveger seg i feltet fra en “effektiv ladning” som ligger et sted mellom $2e$ og $1e$. Med utgangspunkt i energiformelen for hydrogenlignende atomer kan vi da definere et “effektivt ladningstall” Z_{eff} ved å sette

$$39.5 \text{ eV} = \frac{1}{2}(Z_{\text{eff}}\alpha)^2 \frac{mc^2}{1^2}.$$

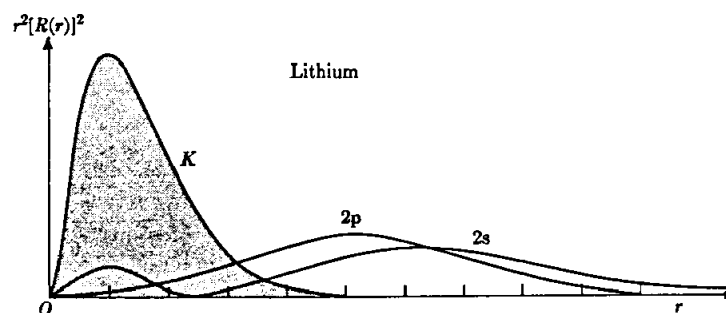
Resultatet, $Z_{\text{eff}} \approx 1.7$, er et uttrykk for hvor mye de to $1s$ -elektronene skjermer for hverandre.

Litium ($Z = 3$)

To av de tre elektronene vil her fylle K-skallet. På grunn av Pauliprinsippet tvinges det tredje da ut i en av de åtte tilstandene i L-skallet ($n = 2$), hvor det vil velge den l -verdien som gir lavest energi. For hydrogen var de to $2s$ -tilstandene og de seks $2p$ -tilstandene degenerert (l -degenerasjon). For tyngre atomer, hvor det effektive potensialet avviker fra Coulomb-formen, oppheves som nevnt denne degenerasjonen, og en finner at energiverdiene E_{nl} øker med dreieimpulsen, dvs at $2p$ -nivået ligger høyere enn $2s$, osv.



Figuren viser radialtetthetene $P_{nl}^{\text{rad}}(r)$, for de to elektronene i K-skallet og for $2s$ - og $2p$ -tilstandene. Disse har kvalitativt mye til felles med de tilsvarende tetthetene for hydrogen, men “skalaen” er selvsagt skrumpet. De to $1s$ -elektronene i K-skallet i litium “ser” en effektiv ladning et sted mellom 2 og 3, slik at utstrekningen av dette K-skallet er mellom 2 og 3 ganger mindre enn utstrekningen av $1s$ -orbitalen i hydrogen.



Summen av radialtetthetene for $2s$ - og $1s$ -tilstandene vil gi den samlede radialtettheten for de tre elektronene. Som du ser, overlapper $2s$ -tettheten med K-skallet. Så vi må ikke la betegnelsene K-skall, L-skall osv lure oss til å ta dette med “skall” altfor bokstavelig.

Ionisasjonsenergien for $2s$ -elektronet viser seg å være 5.4 eV. I gjennomsnitt “opplever” dette elektronet altså røfft regnet et effektivt ladningstall gitt ved

$$5.4 \text{ eV} = \frac{1}{2}(Z_{\text{eff}}\alpha)^2 \frac{mc^2}{2^2}, \quad \text{dvs.} \quad Z_{\text{eff}} \approx 1.26.$$

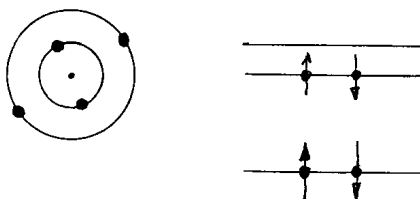
Moralen er at når det siste elektronet (her nr 3) tvinges ut i et nytt skall (her L-skallet) pga Pauliprinsippet, så blir “overlappen” med skallene innenfor (her K-skallet) liten, og vi får en forholdsvis liten verdi for Z_{eff} og dermed for bindingsenergien.

Den beskjedne ionisasjonsenergien på 5.4 eV gjør at litium lett gir slipp på $2s$ -elektronet. Ionisasjonsenergien for *neste* elektron er derimot svært høy, 75.6 eV, altså enda høyere enn

den “første” ionisasjonsenergien for helium, som var 24.6 eV. (Merk at Li^+ -ionet skiller seg fra det nøytrale heliumatomet bare ved en ekstra protonladning i kjernen.) Litium opptrer derfor i kjemiske forbindelser som et grunnstoff med valens 1.

En liten oppgave: Hva er bindingenergien for elektronet i ionet Li^{++} ? [Hint: Li^{++} har bare ett elektron.]

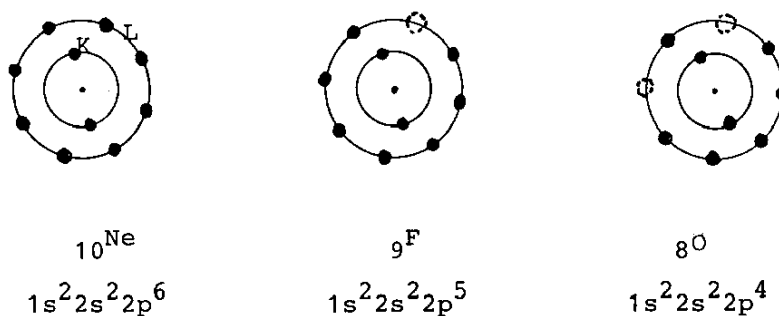
Beryllium ($Z = 4$)



Konfigurasjonen er her $1s^2 2s^2$. Ionisasjonsenergien (det første ionisasjonspotensialet) er 9.3 eV, som er hva det koster å hente ut ett elektron. Å hente ut ett til koster nye 18.2 eV. Den gjennomsnittlige bindingsenergien for de to $2s$ -elektronene er altså ca 13.7 eV. Dette svarer til et effektivt ladningstall i overkant av 2. Igjen er det nok slik at disse $2s$ -elektronene skjermer for hverandre, men samtidig vil de av og til være så nær kjernen at de ser en ladning som er større enn $2e$. Dette forklarer hvorfor det effektive ladningstallet her blir såpass stort.

Bor, karbon, nitrogen, oksygen, fluor, neon ($Z = 5 - 10$)

Her fylles de seks orbitalene i $2p$ -nivået suksessivt. Etter hvert som Z øker fra 5 til 10, bindes disse orbitalene kraftigere til kjernen. For neon, hvor både K- og L-skallene er fulle, er ionisasjonsenergien nesten like stor som for helium (21.6 eV). Dette betyr at neon-atomet ikke avgir elektroner til andre atomer. I likhet med helium har det også svært liten tendens til å trekke til seg et ekstra elektron og danne et negativt ion. Med andre ord har det praktisk talt ingen **elektron-affinitet**. (Et ekstra elektron måtte være i en $3s$ -tilstand. Da denne tilstanden overlapper lite med K- og L-skallene, blir den effektive ladningen som et $3s$ -elektron ville se praktisk talt lik null.)



Flour, derimot, har med sine ni elektroner én ledig $2p$ -tilstand i L-skallet. Denne tilstanden overlapper i høyeste grad med de fem andre $2p$ -tilstandene, i den forstand at om et tiende elektron plasseres i denne orbitalen, så vil det oppleve et effektivt ladningstall som ikke er ubetydelig. Fluor har da også en betydelig elektron-affinitet: Et fritt elektron avgir ca 3.6 eV når det bindes i et F^- -ion. Fluor har altså valens -1 .

Oksygen, med konfigurasjonen $1s^2 2s^2 2p^4$, mangler to elektroner på å ha et fullt L-skall. Dette elementet inngår derfor gjerne forbindelser der det “låner” to elektroner (eks: H_2O), og har altså valens -2 .

Merk ellers at de fulle skallene i neon gir en kulesymmetrisk ladningsfordeling. For et underskall (n, l) der alle orbitalene er besatt er nemlig

$$\sum_m |\psi_{nlm}|^2 = [R_{nl}]^2 \sum_m |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2, \quad (\text{T6.10})$$

der der det kan vises at summen over m generelt er lik $(2l+1)/4\pi$, altså uavhengig av θ og ϕ .

En liten oppgave: Kontrollér at dette er oppfylt for settet Y_{10} , $Y_{1,\pm 1}$, og for det alternative settet

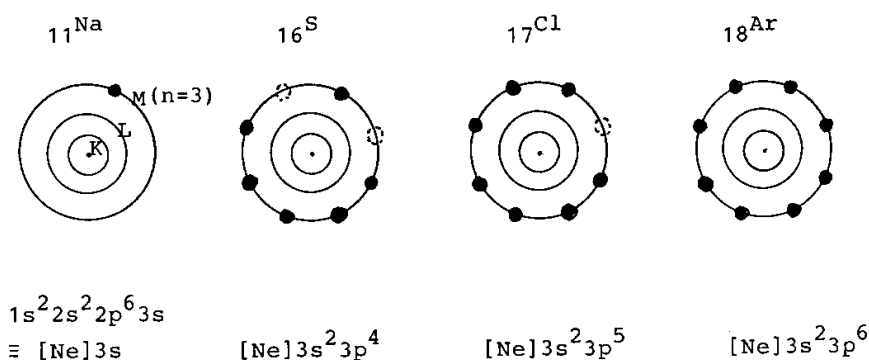
$$Y_{p_z} \equiv Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \quad Y_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \quad Y_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}.$$

Dette er noe av bakgrunnen for at sentralfelt-tilnærmelsen fungerer så bra, særlig for tyngre atomer, hvor flertallet av elektronene befinner seg i fulle skall.

6.2.2 Det periodiske systemet. Kjemiske egenskaper

Natrium, magnesium, aluminium, silisium, fosfor, svovel, klor, argon ($Z = 11 - 18$)

Her fylles suksessivt de to $3s$ -tilstandene og de seks $3p$ -tilstandene, på samme måte som $2s$ - og $2p$ -orbitalene ble fylt for de åtte grunnstoffene litium – argon. Vi får derfor en reprise på den diskusjonen vi hadde for disse grunnstoffene:



Det ellefte elektronet i natrium sitter alene i M-skallet ($n = 3$), i en $3s$ -tilstand. Natrium har derfor valens 1, i likhet med litium. For argon — det siste grunnstoffet i denne rekken — er underskallene $3s$ og $3p$ fulle, og vi får enda en edelgass med en særlig stabil elektronkonfigurasjon. Klor og svovel mangler henholdsvis ett og to elektroner på å ha fullt $3p$ -skall, og har derfor valens -1 og -2 , i likhet med fluor og oksygen.

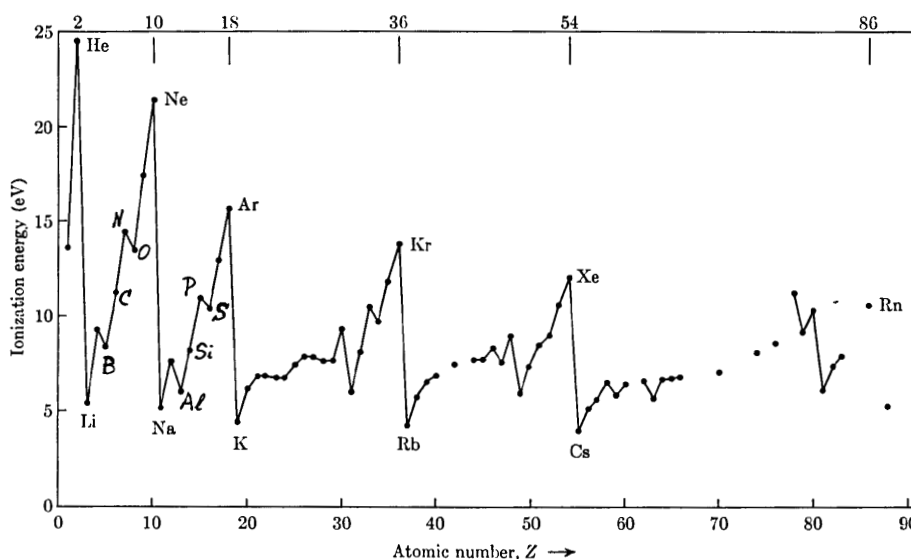
De kjemiske egenskapene til grunnstoffene natrium – argon er i det hele tatt en nokså god etterligning av dem en finner hos litium – neon. Grunnen er at disse egenskapene i stor grad bestemmes av bølgefunksjonene for de ytterste elektronene. De ytre delene av disse er svært like for f.eks litium og natrium. [$3s$ -elektronet i natrium “ser” den effektive ladningen

av kjernen og K- og L-elektronene, som er nokså nær $11e - 10e = e$, altså omtrent like stor som den effektive ladningen som “sees” av 2s-elektronet i litium.]

For stigende atomnummer finner en flere slike etterligninger, som følger et bestemt periodisk mønster. Dette mønsteret kalles som kjent det **periodiske system**, og er gitt i tabellen på neste side. Kolonnene (søylene) i denne tabellen utgjør **grupper** av elementer med nokså like kjemiske egenskaper. Linjene i tabellen kalles **perioder**.

[illegible]

Periodisiteten gjenspeiler seg også i andre egenskaper ved atomene, som f.eks atomradiene (se Zumdahl), elektron-affinitet (Zumdahl) og ionisasjonsenergi. Figuren viser ionisasjonsenergien som funksjon av atomnummeret Z .



Kalium ($Z = 19$), osv

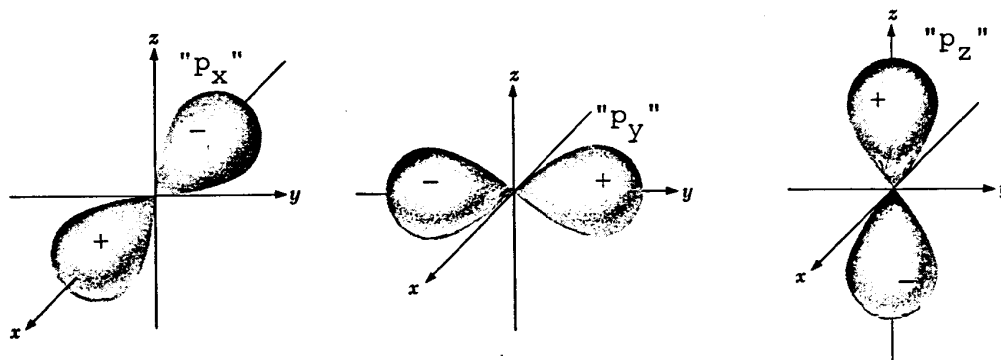
For kalium ville en kanskje i første omgang vente å finne det siste elektronet i en $3d$ -orbital. Som vist i tabellen, havner det imidlertid i $4s$, slik at kalium kjemisk hører til gruppen av **alkalimetaller** (litium, natrium, kalium, rubidium, cesium, ..). Årsaken er at energien for $3d$ -orbitalene, på grunn av den høye dreieimpulsen ($l = 2$), faktisk ligger høyere enn $4s$ -nivået, på tross av at det siste har høyere hovedkvantetall ($n = 4$, og radialkvantetall $n_r = n - l - 1 = 3$).

Fyllingsrekkefølgen i det periodiske systemet bestemmes grovt sett av følgende skjematisk oversikt over energinivåene:

Level designation	Electrons in shell	Total number of electrons at each shell completion
7p 6d 5f 7s	6 10 14 2	32 ----- 118(?)
6p 5d 4f 6s	6 10 14 2	32 ----- 86 (Rn)
5p 4d 5s	6 10 2	18 ----- 54 (Xe)
4p 3d 4s	6 10 2	18 ----- 36 (Kr)
3p 3s	6 2	8 ----- 18 (Ar)
2p 2s	6 2	8 ----- 10 (Ne)
1s	2	2 ----- 2 (He)

Her ser en at $4s$ -, $3d$ - og $4p$ -orbitalene gir plass til tilsammen $2 \cdot 1 + 2 \cdot (2 \cdot 2 + 1) + 2 \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 2 + 10 + 6 = 18$ elektroner. Fyllingen av disse orbitalene gir den fjerde perioden i det periodiske systemet. Den femte perioden er like lang, idet den svarer til fyllingen av de 18 orbitalene av typen $5s$, $4d$ og $5p$. Den sjette perioden består derimot av hele 32 elementer. Denne svarer til fyllingen av $6s$, $5d$, $4f$ (lantanidene) og $6p$ (tilsammen $2 + 10 + 14 + 6 = 32$). Periodene på 2, 8, 8, 18, 18 og 32 kommer klart fram også i diagrammet for ionisasjonsenergien.

La oss se spesielt på ionisasjonsenergien for grunnstoffene fra bor til neon, som svarer til fylling av de seks $2p$ -tilstandene. Her ville vi kanskje vente at ionisasjonsenergien skulle øke hele veien (minst for bor, med bare ett $2p$ -elektron, og størst for neon som har fullt $2p$ -skall). Diagrammet viser imidlertid at den forventede jevne økningen brytes av oksygen, hvor det siste elektronet er noe svakere bundet enn vi venter. For å forstå denne effekten skal vi ta utgangspunkt i bor, hvor det ene $2p$ -elektronet kan velge mellom seks mulige tilstander — to spinnretninger kombinert med tre romlige $2p$ -bølgefunksjoner, som skiller seg fra hverandre bare ved vinkelfunksjonene. For de siste kan vi bruke de tre funksjonene Y_{px} , Y_{py} og Y_{pz} som ble nevnt ovenfor. Hvilken av disse som velges, er uten fysisk betydning, siden orienteringen av aksekorset er fritt valgbar.



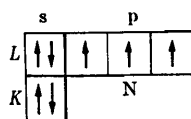
La oss så ta for oss karbon, med to $2p$ -elektroner, og tenke oss at det ene av disse velger en orbital med vinkelfunksjonen Y_{p_z} . Spørsmålet er hvilken tilstand det andre elektronet da vil velge? Går vi et lite stykke ut over sentralfelttilnærmelsen, og tenker på Coulomb-frastøtningen mellom de to elektronene, er det klart at det vil være fordelaktig for elektronet å velge en av de andre vinkelfunksjonene, f.eks en p_x -orbital. Elektronene er da (i gjennomsnitt) lengre fra hverandre enn om de begge var i samme orbital ψ_{2p_z} (med motsatte spinn). Moralen er som alltid: Grunntilstanden er den konfigurasjonen som svarer til lavest mulig energi.

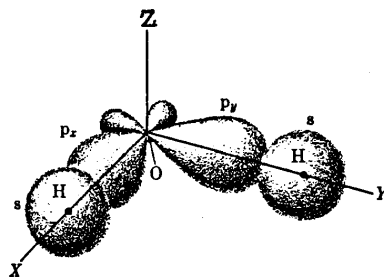
Tilsvarende vil de tre $2p$ -elektronene i nitrogen velge hver sin tilstand (ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} og ψ_{2p_z}).²

For neste element, oksygen, kan nå tre av de fire $2p$ -elektronene gjøre akkurat det samme, dvs velge hver sin romlige orbital. Det fjerde elektronet, derimot, blir nødt til å velge samme romlige orbital som ett av de tre første elektronene. Mellom de to sistnevnte, som altså blir boende i samme orbital, er det rimelig å anta at avstanden i gjennomsnitt blir mindre og Coulomb-frastøtningen større enn for de øvrige. Det er fristende å ta dette som en forklaring på at ionisasjonsenergien for oksygen er litt mindre enn vi ville vente ut fra den monotone stigningen vi observerer for grunnstoffene B, C og N, jf diagrammet.

Ut fra denne tankegangen går det også an å forstå strukturen av H_2O . Oksygen mangler to elektroner på å ha fullt $2p$ -skall. Anta at de to ledige tilstandene i $2p$ -skallet er én i $2p_x$ og én i $2p_y$. Vannmolekylet dannes ved at oksygen gjerne vil fylle disse to ledige orbitalene ved å "låne" de to elektronene til de to hydrogenatomene (i hvertfall en del av tiden). Ut fra dette skulle vi vente oss en struktur der de to H-atomene og oksygenatomet danner en vinkel på 90 grader. Eksperimentelt er denne vinkelen ca 104.5 grader.

²Samtidig viser det seg at de tre spinnene er parallelle. Det er et eksperimentelt faktum at atomer i grunntilstanden tilstreber et størst mulig resulterende spinn. Dette kalles **Hunds regel**. Illustrasjon for nitrogen:





Årsaken til dette avviket er at de to protonene, som nå delvis er “avkledd” sine elektroner, frastøter hverandre. Energiminimum svarer derfor til en vinkel som er noe større enn 90 grader.

6.3 Molekyler og faste stoffer

Molekyler og faste stoffer er stabile konfigurasjoner av to eller flere atomer. Fra kjemien vet vi at de ca hundre grunnstoffene kan kombineres til utallige molekyler, med forskjellig sammensetning, form, størrelse og øvrige egenskaper. Dette gir et meget stort utvalg av byggesteiner for uorganisk og organisk materiale.

Studiet av molkyler reiser mange interessante spørsmål: Hva er det som får atomene til å henge sammen? Kan vi egentlig betrakte et molekyl som sammensatt av individuelle atomer, eller er det mer fruktbart å oppfatte det som en samling av kjerner og elektroner, der elektronene beveger seg mer eller mindre “på fellesbeite” rundt omkring kjernene?

Svaret på det siste spørsmålet er både/og: En kombinasjon av de to betraktningssmåtene kan noen ganger være det beste. Når f.eks to atomer slår seg sammen til et molekyl, gjør vi ikke noen stor feil ved å tenke oss at de innerste elektronene i hvert av dem er så sterkt bundet til hver sin kjerne at deres tilstander stort sett er uforandret. For de ytterste elektronene derimot blir denne tankegangen helt feil. Disse beveger seg nå i det resulterende kraftfeltet fra to ioner som ligger nært inntil hverandre, og *er* billedlig talt “på fellesbeite”, slik vi antydte. Bølgefunksjonene og sannsynlighetstetthetene for disse ytre elektronene blir derfor helt forskjellige fra atomære orbitaler.³

Vi skal se at disse forskjellene samtidig gir svar på det første spørsmålet vi stilte, om hva som binder (de i utgangspunktet nøytrale) atomene sammen. Bindingsmekanismene kan grovt inndeles i to typer, **ionebinding** og **kovalent binding**.

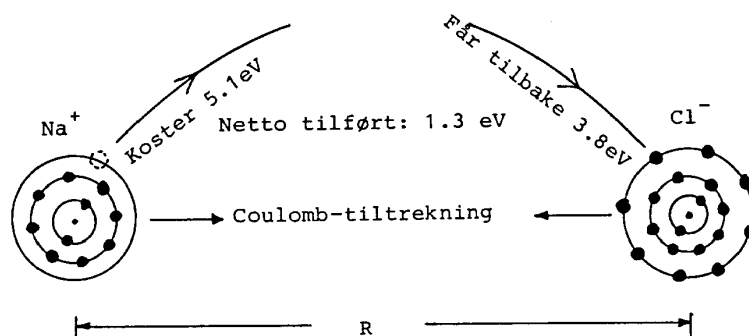
6.3.1 Ionebinding

Eksempler på ionebinding har en i salter som NaCl (koksalt) og LiF (litiumfluorid). For å forstå hvorfor et natriumatom og et kloratom finner det energetisk fordelaktig å slå seg

³I prinsippet gjelder dette også for de innerste elektronene. I et molekyl befinner *alle* elektronene seg i **molekylære orbitaler**, som vi skal se i kjemidelen av dette kurset. Men som nevnt ovenfor, er dette viktigst for de ytre orbitalene.

sammen til et molekyl skal vi forsøke å sette opp et klassisk elektrostatisk energiregnskap, der utgangspunktet er et nøytralt natrium-atom, isolert fra et nøytralt kloratom ved at avstanden er stor.

Vi husker at klor mangler ett elektron på å ha et fullt $3p$ -skall (M-skall), mens natrium har ett elektron alene ute i M-skallet. Natrium gir derfor gjerne fra seg dette siste elektronet; ionisasjonsenergien på 5.1 eV er hva det koster å fjerne det. Klor på sin side *tar gjerne imot* dette ekstra elektronet for å få fylt $3p$ -skallet, og “betaler” 3.8 eV for dette. (Dette betyr at det frigjøres en energi på 3.8 eV når klor-ionet dannes. Og omvendt koster det 3.8 eV å fjerne dette elektronet fra Cl^- -ionet. Det er dette vi mener med å si at klor har en elektronaffinitet på 3.8 eV.) Totalt koster det derfor $5.1 \text{ eV} - 3.8 \text{ eV} = 1.3 \text{ eV}$ å flytte et elektron fra et natriumatom til et kloratom, når vi forutsetter at avstanden R mellom dem er stor.



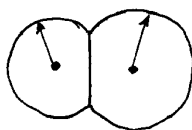
Dette energibeløpet får en tilbake, og mer på kjøpet, dersom en lar de to ionene (Na^+ og Cl^-) bevege seg mot hverandre og lar dem danne et molekyl: Med en eksperimentell likevektsavstand på $R_0 \approx 2.5 \text{ \AA}$ mellom de to kjernene, vil det da pga Coulomb-tiltrekningen bli frigjort et energibeløp av størrelsesorden

$$V(\infty) - V(R_0) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{2a_0}{R_0} \approx 13.6 \text{ eV} \cdot \frac{2 \cdot 0.53}{2.5} \approx 5.8 \text{ eV}.$$

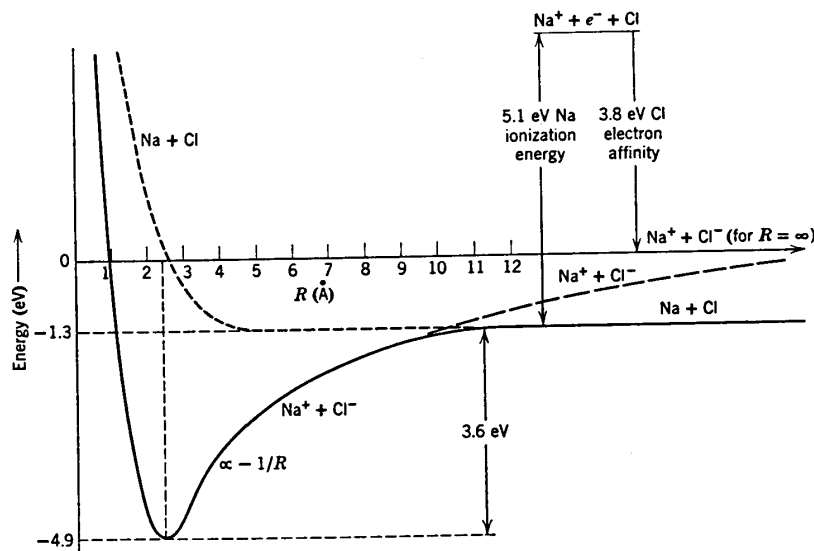
Dette enkle overslaget indikerer at netto frigjort energi ved dannelsen av et NaCl-molekyl fra de to nøytrale atomene er ca $5.8 \text{ eV} - 1.3 \text{ eV} = 4.5 \text{ eV}$.

Eksperimentelt finner en at bindingsenergien er 3.6 eV. Grunnen til at estimatet vårt ikke stemmer helt med realitetene ligger i det som skjer når de to ionene kommer i kontakt med hverandre, dvs når de to elektronenskyene (som i utgangspunktet er kulesymmetriske) begynner å “overlappe”. Pga Pauliprinsippet vil da noen av elektronene skyves bort fra overlappområdet, slik at elektrontettheten i dette området blir omtrent like stor som i nabolaget. De elektronene som skyves bort, må (fremdeles pga Pauliprinsippet) finne seg en plass lengre borte fra kjernene enn de ellers ville foretrekke.⁴ Dette koster energi. Dessuten blir skjermingen av de to kjernenes plussladninger nå mindre effektiv.

⁴Dette kan noe overflatisk sammenlignes med det som skjer når to såpebobler kommer i kontakt, uten å bli til én; radiene øker da, fordi det totale volumet er konstant.



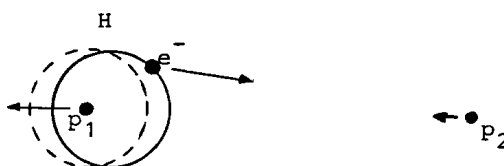
Resultatet er at den samlede kraften mellom de to ionene ikke lenger er gitt ved Coulomb-kraften ($-e^2/4\pi\epsilon_0 R^2$), men avtar mot null etter hvert som R nærmer seg likevektsavstanden R_0 , og blir frastøtende om vi forsøker å gjøre R mindre enn R_0 . Et noenlunde realistisk potensial som svarer til denne kraften er vist i figuren. (Se kurven for $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.)



6.3.2 Kovalent binding

Den mest rendyrkede formen av kovalent binding har en i de såkalte homonukleære molekylene, som H_2 , O_2 , N_2 osv. De to atomene deltar her på en helt likeverdig måte i bindingen. Ionebinding er derfor helt utelukket.

Vi skal forsøke å forstå hvordan den kovalente bindingen oppstår ved å se på det aller enkleste eksemplet, som en har for hydrogenmolekyl-ionet H_2^+ , sammensatt av to protoner og ett elektron.



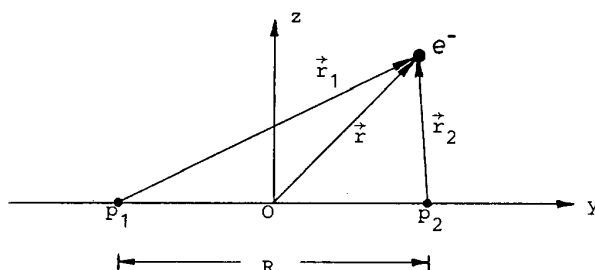
En enkel måte å tenke seg bindingen på er å forestille seg H_2^+ som et proton (p_2) bundet til et hydrogenatom (p_1, e^-). Dersom vi starter med protonet p_2 og hydrogenatomet i stor avstand fra hverandre så virker det ingen kraft mellom dem, fordi H-atomet er nøytralt (og kulesymmetrisk, slik at det f.eks ikke har et dipolmoment). Etter hvert som protonet p_2 nærmer seg, vil det elektriske feltet som det omgir seg med imidlertid polarisere H-atomet, ved at elektronet e^- trekkes litt *mot* p_2 , mens protonet p_1 skyves litt *unna*. Derfor blir (i gjennomsnitt) den tiltrekkende kraften på e^- litt større enn den frastøtende kraften på p_1 . Vi får altså en resulterende tiltrekningskraft mellom protonet p_2 og H-atomet, analogt med kraften mellom en punktladning og en elektrisk dipol. Denne kraften øker med minkende avstand, bl.a fordi polariseringen av atomet da øker. Denne økningen fortsetter helt til p_2 kommer inn i "elektronskyen" til H-atomet. Da vil til slutt frastøtningen mellom p_1

og p_2 dominere. Likevektsavstanden mellom de to protonene viser seg å være 1.06 \AA , og bindingsenergien er 2.65 eV (som er hva det koster å hente p_2 ut igjen fra H_2^+).

I denne likevektstilstanden må vi vente å finne en viss opphopning av elektronets sannsynlighetstetthet (og dermed også av “ladningstettheten”) i området mellom de to protonene. Dette vil si at det på en måte er elektronet som binder de to protonene sammen.

For å komme videre fra denne halvklassiske beskrivelsen må vi behandle problemet kvantemekanisk. Istedenfor å snakke om et H-atom og et proton, er det da mest fruktbart å regne på et elektron som beveger seg i det samlede potensialet fra de to protonene:

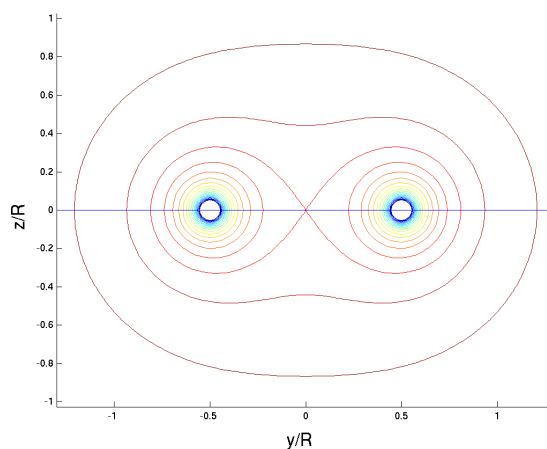
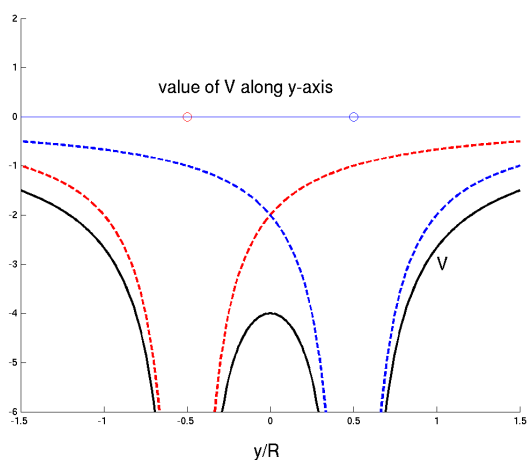
$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$



Anta at protonene holdes i ro i en avstand R . Ved å løse Schrödingerligningen for elektronet kan en finne energien for en gitt tilstandstype. Denne vil avhenge av R . Den totale energien til tre-partikkel-systemet er da gitt ved

$$E_{tot}(R) = E(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R},$$

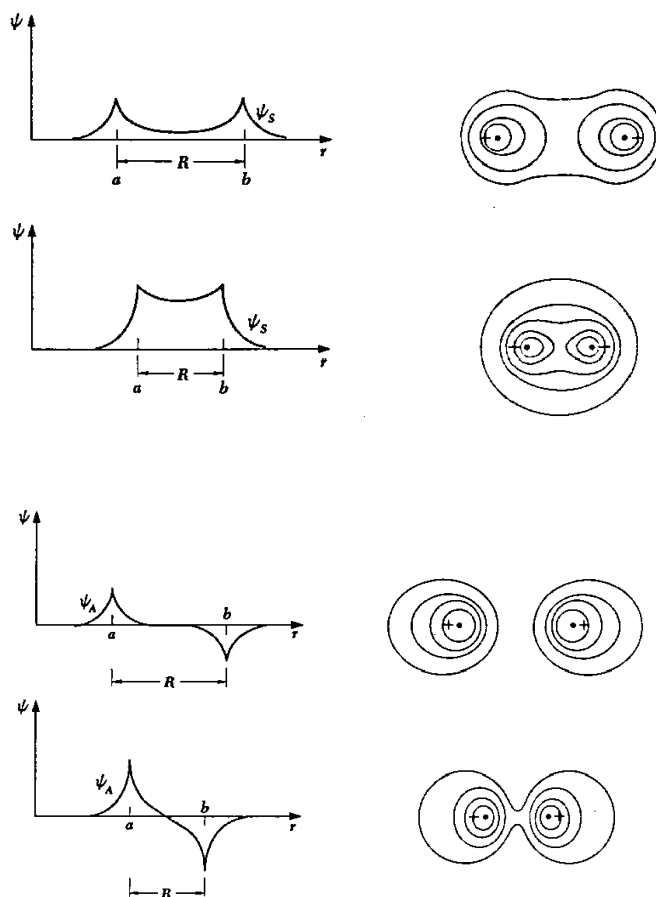
der det siste leddet representerer frastøtningen mellom de to protonene. Dersom denne summen har et minimum for en viss avstand R_0 , og denne minimalverdien, $E_{tot}(R_0)$, er mindre enn -13.6 eV (som er elektronets energi i det isolerte H-atomet), har vi en stabil tilstand for H_2^+ .



Å løse Schrödingerligningen for potensialet $V(\mathbf{r})$ ovenfor er forholdsvis komplisert. Vi må derfor nøye oss med en kvalitativ diskusjon. Dersom vi legger koordinatsystemet vårt

som antydnet ovenfor, med de to protonene på y -aksen, like langt fra origo, ser vi at potensialet er symmetrisk mhp xz -planet (som står normalt på papirplanet). Figuren til venstre ovenfor viser hvordan $V(\mathbf{r}) = V(x, y, z)$ varierer langs y -aksen. (I enheter av $e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$ er potensialet langs y -aksen gitt ved $-1/|y/R + 0.5| - 1/|y/R - 0.5|$.) De stiplede kurvene viser bidragene fra hvert av de to protonene. Summen av disse gir som vi ser et resulterende potensial som er vesentlig dypere enn hvert av de to delbidragene. Figuren til høyre viser ekvipotensialkurver i yz -planet. Ved å rotere disse omkring y -aksen fås ekvipotensialflater.

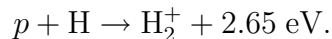
Tilstandene med de laveste energiene i dette potensialet vil ha $L_y = 0$, slik at de er rotasjons-symmetriske omkring y -aksen. Fordi *potensialet* er symmetrisk mhp xz -planet, vil da slike rotasjons-symmetriske tilstander være enten symmetriske eller antisymmetriske med hensyn på xz -planet. Dette er illustrert i figurene nedenfor, som antyder hvordan bølgefunksjonene (de molekylære orbitalene) for den laveste symmetriske og den laveste antisymmetriske tilstanden oppfører seg langs y -aksen, for to forskjellige verdier av proton-proton-avstanden R .



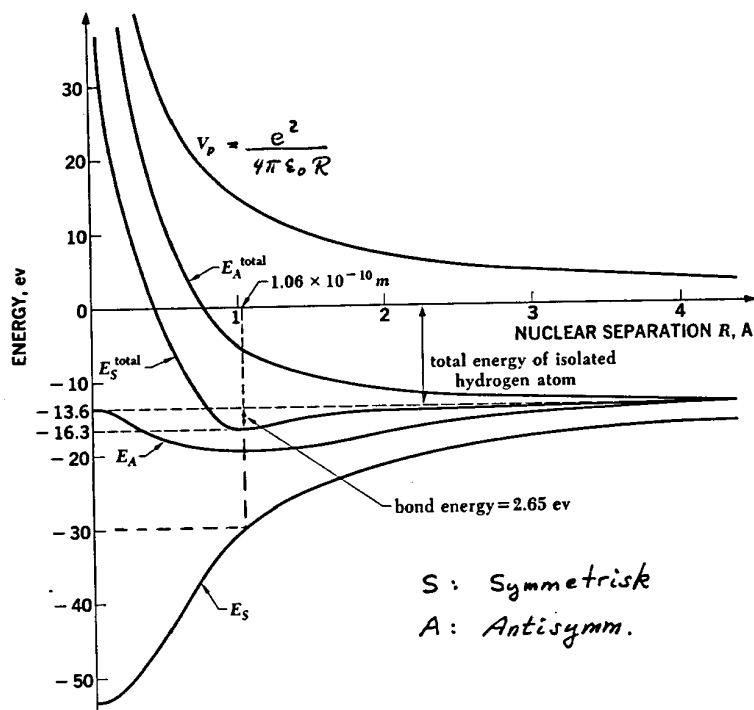
Kotekurvene til høyre i figurene viser hvordan sannsynlighetstettheten varierer i et plan gjennom y -aksen. Vi merker oss at sannsynligheten for å finne elektronet i området *mellom* de to protonene er størst for den symmetriske tilstanden (fordi den antisymmetriske tilstanden er null i xz -planet).

Kurvene i diagrammet nedenfor viser elektronets energi $E(R)$ og den totale energien $E_{tot}(R)$ som funksjoner av avstanden R mellom de to protonene. For den symmetriske tilstanden finner en at E_{tot} har et minimum på -16.3 eV for $R = R_0 = 1.06$ Å, i overensstemmelse med de eksperimentelle resultatene. I forhold til energien på -13.6 eV for elektronet

i det isolerte H-atomet, svarer dette resultatet til at bindingsenergien for H_2^+ er 2.65 eV, slik vi nevnte;

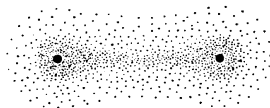


For den antisymmetriske tilstanden, derimot, finner en ikke noe minimum. Dette betyr rett og slett at et elektron i en slik romlig antisymmetrisk tilstand ikke kan holde H_2^+ sammen; den antisymmetriske molekyl-orbitalen er ikke-bindende.

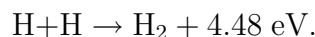


Ved likevektsavstanden $R_0 = 1.06 \text{ Å} (\approx 2a_0)$ tilsvarende frastøtningen mellom de to protonene en positiv potensiell energi på 13.6 eV. Det som likevel gjør H_2^+ mer stabilt enn et isolert H-atom og et proton, er at elektronets energi E_S i den symmetriske molekyl-orbitalen er så lav som -29.9 eV.

Dette er mer enn dobbelt så lavt som i grensen $R \rightarrow \infty$. I denne grensen er E , $\langle K \rangle$ og $\langle V \rangle$ de samme som for elektronet i et isolert H-atom, nemlig $E = -13.6 \text{ eV}$, $\langle K \rangle = -E = 13.6 \text{ eV}$ og $\langle V \rangle = 2E = -27.2 \text{ eV}$. (Dette gjelder både for den symmetriske og den antisymmetriske tilstanden, i grensen $R \rightarrow \infty$.) Det kan vises at relasjonene $\langle K \rangle = -E$ og $\langle V \rangle = 2E$ også holder ved likevektsavstanden, $R = R_0 \approx 1.06 \text{ Å}$. Så når R minkes fra ∞ til R_0 , har altså $\langle V \rangle$ "vokst" fra $2 \cdot (-13.6 \text{ eV}) = -27.2 \text{ eV}$ til $2 \cdot (-29.9 \text{ eV}) = -59.8 \text{ eV}$ (og den kinetiske energien $\langle K \rangle$ har faktisk også økt, fra 13.6 eV til 29.9 eV). Denne kraftige endringen av $\langle V \rangle$ skyldes at elektronet her befinner seg i det mye dypere, samlede potensialet fra de to protonene (se potensialfiguren ovenfor). Merk også at i den symmetriske tilstanden er en god del av "sannsynlighets-skyen" samlet i området mellom de to protonene, hvor elektronet "nyter godt" av tiltrekningen fra begge protonene.



Konklusjonen er at den kovalente bindingen skyldes at det resulterende potensialet blir så dypt at energien (til den bindende molekyl-orbitalen) blir *mer enn lav nok* til å kompensere for frastøtningen mellom kjernene. Ut fra denne løsningen for H_2^+ kan vi også forstå kvalitativt bindingen i hydrogenmolekylet, H_2 . Pauliprinsippet tillater her begge elektronene å være i den symmetriske (bindende) orbitalen, når de har motsatte spinn. Dette gir en kraftigere binding enn i H_2^+ , med en likevektsavstand $R_0 \approx 0.74 \text{ \AA}$ og en bindingsenergi som er nesten dobbelt så stor:



Mer generelt kan vi si at den kovalente bindingen mellom to atomer med hvert sitt uparrede elektron skyldes at begge disse elektronene er på deling mellom de to atomene, med motsatte spinn.

En liten oppgave: Betrakt et H_2^+ -lignende system, der ett elektron beveger seg potensialet fra to protoner (p_1 og p_2) som vi tenker oss holdt fast i en avstand R . La ψ_1 og ψ_2 være $1s$ -orbitaler (hydrogenorbitaler) sentrert rundt hhvis p_1 og p_2 , slik at $(\hat{K} + V_1)\psi_1 = E_1^{\text{H}}\psi_1$ og $(\hat{K} + V_2)\psi_2 = E_1^{\text{H}}\psi_2$. Her svarer V_1 til Coulomb-kraften mellom elektronet og p_1 (og V_2 svarer til Coulomb-kraften mellom elektronet og p_2), og $E_1^{\text{H}} \approx -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 (\approx -13.6 \text{ eV})$.

a. Anta først at avstanden R mellom p_1 og p_2 er mye større enn Bohr-radien a_0 , og argumentér for at lineærkombinasjonene $\psi_{\pm} \equiv (\psi_1 \pm \psi_2)/\sqrt{2}$ tilnærmet er egenfunksjoner til Hamilton-operatoren $\hat{H} = \hat{K} + V_1 + V_2$ for det H_2^+ -lignende systemet. Hint: Vis at $\hat{H}\psi_{\pm} \approx E_1^{\text{H}}\psi_{\pm}$, fordi $V_2\psi_1$ og $V_1\psi_2$ begge er små når R er stor.

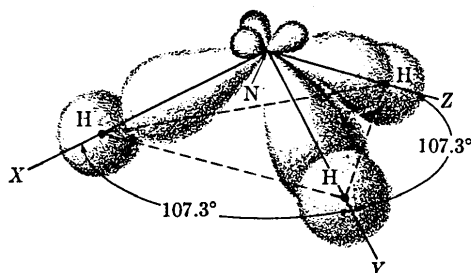
b. Anta så at R tvinges til å være mye *mindre* enn a_0 , slik at systemet blir tilnærmet hydrogenlignende, med en “kjerne” med ladning $2e$. Hva blir da grunn-tilstandsenergien?

c. Tenk deg (uansett størrelsen av R) et koordinatsystem med z -aksen langs linjen gjennom p_1 og p_2 og origo midt mellom. Forklar hvorfor \hat{L}_z , \hat{H} og paritetsoperatoren \mathcal{P} alle kommuterer. Hint: Overbevis deg om at potensialet $V = V_1 + V_2$ er uavhengig av asimutvinkelen ϕ .

d. Vis at lineærkombinasjonene ψ_{\pm} ovenfor er egenfunksjoner både til \mathcal{P} og \hat{L}_z og angi egenverdiene.

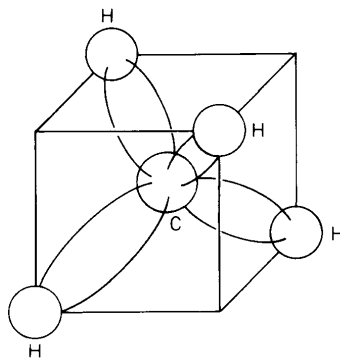
Når atomene i et to-atomig molekyl ikke er av samme slag, kan det ene virke mer tiltrekkende (for bindingselektronene) enn det andre. En finner derfor en glidende overgang mellom rent kovalente bindinger (som i H_2 , O_2 , osv) og rene ionebindinger, som i NaCl . Atomer som har *flere* uparrede elektroner, kan danne flere kovalente bindinger. Et eksempel er N_2 , hvor en regner med at de tre uparrede $2p$ -elektronene i nitrogen gir opphav til tre kovalente bånd og en ekstra sterk binding. Et annet eksempel er oksygen, som med sine to uparrede elektroner har mulighet for å inngå to kovalente bindinger, slik det gjør i H_2O . Hvert av elektronene i de to H-atomene er da på “fellesbeite” sammen med hvert sitt uparrede oksygen-elektron.

Som vi har sett, fører dette til en ganske bestemt geometri for vannmolekylet. En tilsvarende effekt kan en observere f.eks for ammoniakk-molekylet NH_3 , hvor de tre protonene og nitrogenkjernen danner en pyramide, som antydnet i figuren.



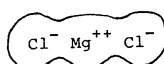
Utgangspunktet for denne geometrien er de tre orbitalene ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} og ψ_{2p_z} . Grunnen til at vinklene er større enn 90 grader er igjen at de tre delvis "avkledde" protonene frastøter hverandre. Moralen er generelt at et molekyl i grunntilstanden velger den formen som gir lavest mulig energi.

Et tredje eksempel er metan, CH_4 , som vi var inne på i en av øvingsoppgavene. Her er de fire H-atom-elektronene på "fellesbeite" med hvert sitt av fire karbon-elektroner. Det viser seg at den konfigurasjonen som gir lavest mulig energi for dette molekylet, svarer til fellesbeite-orbitaler, som er beslektet med de fire sp^3 orbitalene vi studerte for $2p$ -nivået i hydrogen. I denne konfigurasjonen danner "likevekts-posisjonene" for de fire hydrogenkjernene et regulært tetraeder, med de karakteristiske vinklene på 109.5 grader. Figuren gir et stilisert bilde:



Denne typen retningsbestemt binding er karakteristisk for mange karbonforbindelser (bl.a for diamant, se nedenfor).

Denne formen for retningsbestemt binding har en *ikke* for rene ionebindinger. Et eksempel er magnesiumklorid, MgCl_2 , som kan oppfattes som $\text{Cl}^- \text{Mg}^{++} \text{Cl}^-$, der alle de tre ionene har fulle skall, og derfor i utgangspunktet opptrer som kulesymmetriske ladningsfordelinger. Når disse slår seg sammen til et molekyl, velger de to negative klor-ionene å holde seg så langt unna hverandre som mulig. MgCl_2 danner derfor et lineært molekyl.



Hittil i dette kapitlet har vi neglisjert *kjernelenes* bevegelse i molekylene. Disse kan for det første *vibrere* omkring sine likevektsposisjoner, hva de faktisk alltid er tvunget til å gjøre

ifølge usikkerhetsprinsippet. For to-atomige molekyler kan vibrasjonen tilnærmet beskrives som en endimensjonal kvantemekanisk oscillator; jf oppgaven der vi så på slike vibrasjoner, og fant at “utsvingene” er relativt små i forhold til avstandene mellom kjernene. For fler-atomige molekyler har en flere mulige vibrasjonsmoder. (Molekylene kan bøye seg, vri seg, osv.) Dessuten kan molekylene *rotete*, når de er i gassform. Også rotasjonsbevegelsen er kvantisert; jf kvantiseringen av rotatoren.

6.3.3 Binding i faste stoffer

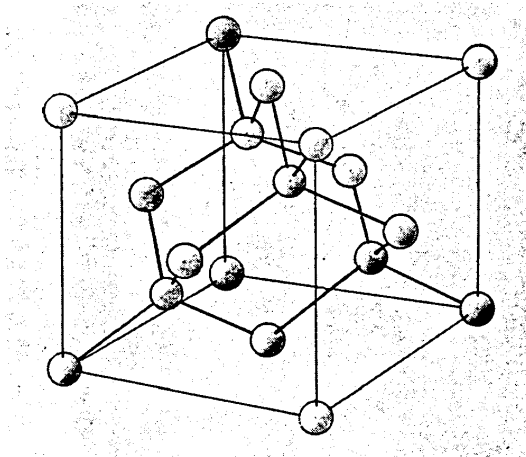
I faste stoffer kan en skille mellom fire hovedtyper av binding: molekylær binding, ionebinding, kovalent binding og metallbinding.

Molekylær binding har en i stoffer der molekylene beholder mesteparten av sin individualitet, og vekselvirker meget svakt med nabomolekylene. Dette forutsetter at molekylene har null dipolmoment og ingen uparrede elektroner som kan gi opphav til kovalente bindinger. Eksempler er edelgassene (enatomige “molekyler”) og stoffer som CH_4 , Cl_2 , I_2 , CO_2 osv, som alle opptrer i gassform ved vanlige temperaturer. Bindingene er så svake at koke- og smeltepunktene ligger langt ned mot det absolutte nullpunktet. Ekstremt i så måte er helium, som har et kokepunkt på 4.2 K, og ikke fryser i det hele tatt, selv ved det absolutte nullpunktet. For å danne fast helium trengs et trykk på 20 atmosfærer ved $T = 0$.

Forklaringen på at det i det hele tatt virker noen kraft mellom disse molekylene er at elektronenes bevegelser fører til fluktuasjoner av ladningsfordelingen. Dette forårsaker fluktuasjoner av molekylenes dipolmomenter (omkring middelveiden som er lik null). Disse fluktuerende dipolmomentene virker svakt polariserende på nabomolekylene, og gir dermed opphav til en såkalt van der Waals-kraft mellom molekylene. Denne kraften er meget svak og avtar med avstanden som R^{-7} . Denne bindingstypen kalles derfor gjerne også en **van der Waals-binding**.

Ionebinding har en f.eks i koksalt, NaCl . Krystallen består da av en tettpakket struktur av vekselvis Na^+ - og Cl^- -ioner, som alle i utgangspunktet har kulesymmetriske “ladningsskyer”. Ionene pakker seg derfor sammen som to sorter kuler, der hvert ion forsøker å omgi seg med så mange ioner av det andre slaget som mulig og så nær som mulig. Hva som er den mest stabile krystall-strukturen (geometrien), avhenger av den relative størrelsen av de to ionetypene. Ionebindingen er en sterk binding, og gir høye smeltepunkter. Pga de fyllte elektronskallene finnes ingen frie elektroner. Disse stoffene er derfor isolatorer.

Kovalent binding har en f.eks i diamant, hvor hvert karbonatom danner fire kovalente bånd med naboatomene. Som vist i figuren, finner vi også her den karakteristiske tetraedriske strukturen, der hvert karbonatom er bundet til fire naboer. I hvert av disse kovalente “båndene” (representert ved linjer i figuren) inngår to elektroner med motsatte spinn. Disse er på “fellesbeite” i en orbital som er symmetrisk med hensyn på midtpunktet av “linjen” (slik som for de to elektronene i H_2).



Denne bindingen er meget sterk, og gjør diamant til et svært hardt materiale, med ekstremt høyt smeltepunkt. “Kovalente stoffer” er isolatorer, fordi alle de ytre elektronene “sitter fast” i sine bindinger.

Metallbinding finner en i sin mest typiske form i alkalimetallene Li, Na, osv. Disse har som vi husker ett løst bundet (valens-)elektron som lett avgis. I metallet danner de positive ionene en krystallstruktur, mens valenselektronene beveger seg mer eller mindre fritt i hele metallet. (En snakker gjerne om en elektron-”gass”.) På den måten får disse “frie” elektronene mye plass til disposisjon, omtrent som partikler i en makroskopisk boks. På den måten kan mange av dem ha ganske lave kinetiske energier. Valenselektronenes frihet til å bevege seg rundt i hele metallklumpen er altså en av de faktorene som bidrar til å gjøre den metalliske tilstanden, der atomene henger sammen i en krystallinsk struktur, mer stabil (med lavere total energi) enn samlingen av isolerte atomer. Vi ser at denne bindingsmekanismen er analog med den kovalente bindingen, i den forstand at valenselektronene her er på deling (“fellesbeite”) mellom *alle* atomene i krystallen.

Valenselektronenes frihet til å vandre gir metallene en høy ledningsevne for elektrisk strøm (og også for varme viser det seg). Valenselektronene kalles derfor gjerne for **lednings-elektroner**.