

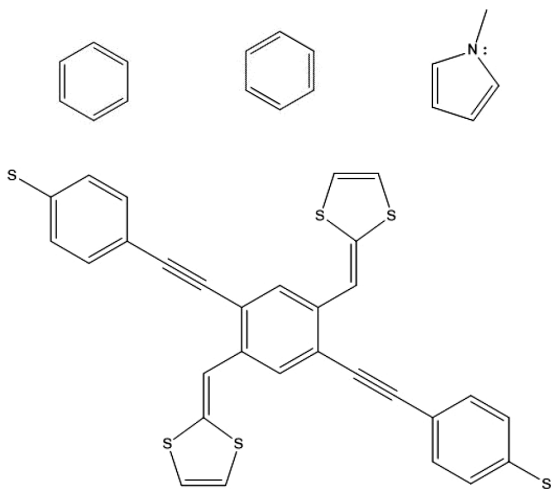
Kvantekemi for fysikere

Af Per Hedegård, Niels Bohr Institutet

Kemi og elektronernes opførsel i molekyler fylder meget lidt i fysikstudiet og blandt fysikere. Og det til trods for, at blandt de mest aktive felter i fysikken – biofysik og kvanteelektronik – spiller molekyler en afgørende rolle. Her fortælles om nogle af de afgørende begreber i kvantekemien, som enhver fysiker uden adgang til computer bør kende til.

For over 10 år siden skabte vi på Københavns Universitet et tværvideenskabeligt center, Nanoscience Centeret. “Nano” refererer naturligvis til nanometer (10^{-9} m), dvs. til ting, der har en størrelse på nogle få nanometer. Fysikerne kom med deres præcise målemetoder og fx med ambitioner om at skabe elektroniske komponenter, der har nanostørrelse, eller at skabe kvantecomputere. På den anden side, så er nanoverdenen traditionelt kemikernes domæne. Her er atomerne sat sammen til molekyler af meget varierende størrelse og kompleksitet. De første par år i centerets liv blev der investeret mange kræfter i at forstå hinandens sprog.

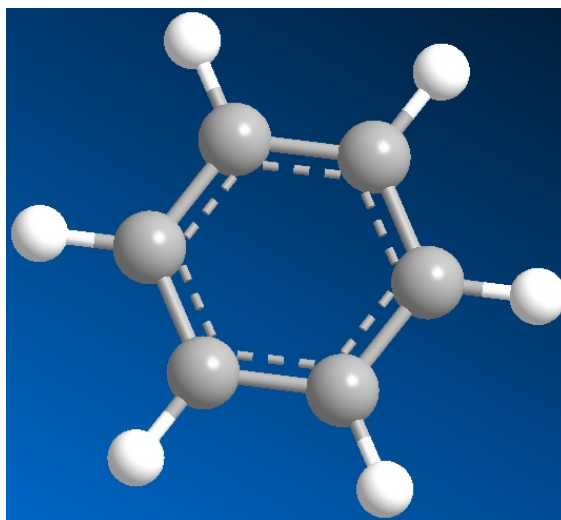
For os fysikere, som typisk synes at H_2 -molekylet (se boksen senere) er noget at det mest indviklede vi kan forestille os, var det meget skræmmende at se kemikerne jonglere rundt med molekyler som fx dem, der er vist i figur 1.



Figur 1. Organiske molekyler.

Det første af disse molekyler er sikkert velkendt for de fleste. Det er benzen. Formlen for benzen er C_6H_6 , dvs. 6 kulstofatomer og 6 brintatomer. Men diagrammet viser bare en 6-kant. Hvor er atomerne? Det bliver lidt klarere, hvis vi ser i figur 2, hvor benzenmolekylet er vist på en anden, lidt lettere forståelig måde. Her er de grå atomer kulstof og de hvide er brintatomer. Vi forstår nu kemikernes tegnsprog: Man viser slet ikke brintatomer! Det er underforstået, at i hvert punkt, hvor flere linjer mødes, er der et kulstofatom. En regel er desuden, at ud fra hvert kulstofatom skal der udgå 4 linjer. Hvis der ikke er 4 linjer, så er det fordi man underforstår en linje, som tænkes forbundet til et ikke vist brintatom. I diagrammet for benzenmolekylet er der

kun 3 linjer, der mødes i hvert punkt, så vi må forstå, at der til hvert kulstofatom er en ikke vist linje, der går ud til et af ialt 6 brintatomer.



Figur 2. Benzenmolekylet.

I andre molekyler, som fx det tredje (pyrrol) og det fjerde (cruciform) ret indviklede i figur 1, er der også andre atomer. Typisk kvælstof (N), ilt (O) og svovl (S). Disse vil være angivet med et bogstav i diagrammet. Desuden er der tælleregler for hvert af disse atomer. For N skal man tælle til 5, for O og S til 6. Det viser sig, at disse tal refererer til valenselektronerne i disse atomer. Kulstof har 4 valenselektroner, kvælstof har 5, osv. I pyrrol i figur 1 er der kun vist 3 linjer ved kvælstofatomet. De to manglende linjer, der kan bringe os op på de krævede, er repræsenteret ved et såkaldt “lone pair”. Et lone pair er et par af elektroner, som begge er i den samme atomare orbital. På svovlatomerne, i det fjerde molekyle, er der ikke mindre end to lone pairs, som ikke deltager i nogen kemisk binding med naboatomer.

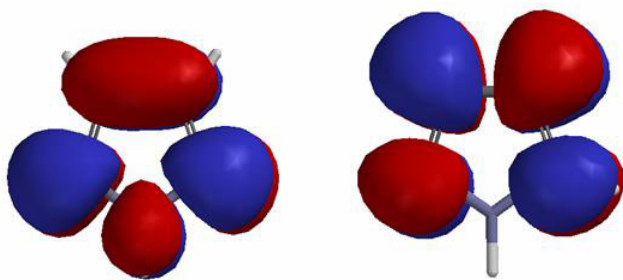
Men hvad betyder en linje, eller en binding? Og hvorfor kan man sommetider have to forskellige konfigurationer af linjer i det samme molekyle, som fx i de to versioner af benzen i figur 1?

I vores diskussioner mellem kemikere og fysikere lykkedes det aldrig rigtigt at få en præcis forklaring på, hvad en linje i diagrammet helt præcist repræsenterer endsiges, hvorfor der er flere diagrammer for det samme molekyle. Kemikerne kan benytte diagrammerne med stor elegance og kan med sikkerhed benytte dem til at forudsige de forskellige molekylers egenskaber og evne til at reagere. Men hvad den dybere forklaring

er, indgår tilsyneladende ikke i en almindelig kemikers uddannelse.

De forskellige diagrammer til det samme molekyle kaldes *resonansformer* og de blev indført i kemien af nobelpristageren Linus Pauling. Han fik i 1954 nobelprisen i kemi for netop sin forklaring af kemiske bindinger. Pauling var fra Oregon, USA og tog sin ph.d. i 1925. Umiddelbart efter tog han på en dannelsesrejse til Europa for bl.a. at besøge Niels Bohr i København og for at lære den nye kvanteteori direkte fra opfinderne selv.

Inden vi går videre med at forklare resonansformerne, er det interessant at fortælle lidt om den historiske udvikling. Paulings metode var meget dominerende i de første årtier siden kvantemekanikkens start, men i 1950'erne og 1960'erne blev et andet synspunkt mere dominerende. Her opfattede man – delvist korrekt – elektronerne som bølger. Dette er helt i overensstemmelse med den elementære kvantemekanik. Hvis man gør det, så vil en enkelt elektron skulle opfattes som en bølge, der udbreder sig over hele molekylet. Man kalder sådan en bølge en *molekylorbital* (MO). Der er udviklet computerprogrammer, som meget effektivt kan beregne disse molekylorbitaler. Se et eksempel på pyrrol-orbitaler i figur 3.



Figur 3. To molekylorbitaler i pyrrol.

I et organisk molekyle som fx pyrrol er der mange MO, ofte flere end der er atomer i molekylet. Men kun ca. halvdelen af disse orbitaler er benyttet af faktiske elektroner i molekylet.

Computerprogrammerne er blevet stadigt mere effektive, og i dag har enhver kemiker installeret et på sin computer og kan straks beregne orbitalerne for hvilket som helst molekyle, man er interesseret i. Programmerne er meget ofte baseret på den såkaldte *tæthedsfunktionalteori* (eller *DFT* som den engelske forkortelse lyder) [1]. I denne teori, formuleret af fysikeren Walter Kohn, er MO hjælpstørrelser, når man ønsker at beregne det samlede elektroniske bidrag til energien af et molekyle. Som teori for, hvordan den faktiske kvantetilstand ser ud for et molekyle, er teorien imidlertid dårlig. Dette problem er også kendt i faststoffysikken, hvor det fx vides, at teorien kan gøre isolatorer til metaller og omvendt.

Jeg vil derfor fortsætte med at beskrive Paulings metode, som er konstrueret til at beskrive den korrekte kvantetilstand og ikke lider af de samme skavanker som DFT.

En valens-binding (VB)

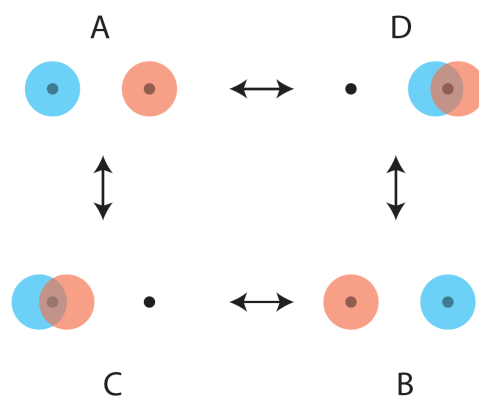
Når man i et diagram tegner en dobbeltstreg, så repræsenterer begge de to linjer en binding. En binding består af to elektroner, som det meste af tiden opholder sig på hvert sit atom. Man skal huske, at udover at være ladet, så er elektroner også små magneter. Det skyldes at de ladede elektroner roterer - eller spinner - omkring deres akse og derved udgør en lillebitte spole med strøm. Siden Ampere har vi vidst, at en strømførende spole er en magnet med en nordpol i den ene ende og en sydpol i den anden. Således også for elektronen. I elektronparret hørende til en binding vil den ene elektron have sine poler pegende i én retning, mens den anden elektrons poler peger præcist modsat. Herved bliver parret helt umagnetisk og uden poler. I kvantemekanikken er tilstanden beskrevet som en superposition af to konfigurationer som vist i figur 4. Bemærk her minus-tegnet mellem de to tilstande. Dette er en såkaldt sammenfiltret – eller “entangled” – tilstand. Disse par kommer der flere af i det følgende.



Figur 4. Et elektronpar i en Heitler-London-binding. Bemærk især elektronernes spin.

Heitler-London-teorien for den kemiske binding i H₂-molekylet

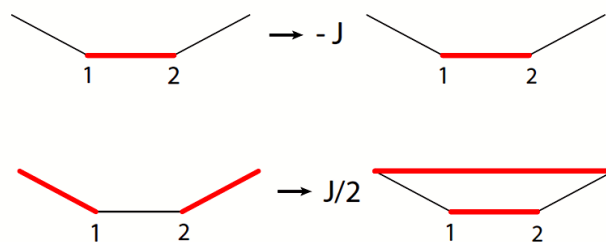
I tilstandene *A* og *B* har hvert af to brintatomer en elektron. De to elektroner har hvert sit spin (illustreret med farverne blå og rød). Hvis atomerne er tilstrækkeligt tæt på hinanden er det muligt for de to elektroner at bytte plads via de to processer $A \rightarrow C \rightarrow B$ eller $A \rightarrow D \rightarrow B$. Sådanne processer kaldes *exchange*-processer (eller ‘udvekslings’-processer).



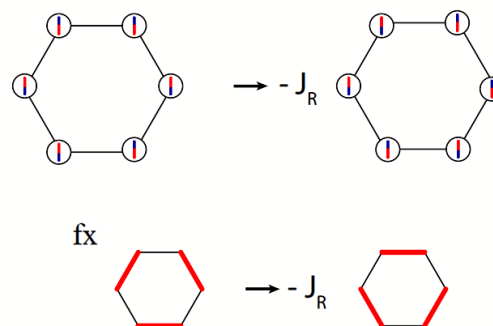
Tilstedeværelsen af exchange gør, at den egentlige grundtilstand for atomerne er en superposition af *A* og *B*, og denne superposition har en lavere energi. Energiændringen benævnes ofte *J* og kaldes exchange-energien. Denne energi er gevinsten ved at anbringe de to atomer tæt på hinanden, dvs. danne et molekyle. Hvis de to elektroner havde haft samme spin (hvis de begge fx var blå), så ville tilstandene *C* og *D* ikke være lovlige ifølge Pauli-princippet, så i det tilfælde ville der ikke være nogen exchange-energi.

Exchange processer

1. Nærmeste-nabo exchange



2. Ring exchange



Figur 5. De vigtige såkaldte exchange-processer, der beskriver tidsudviklingen af bindingerne i simple organiske molekyler. I denne figur repræsenterer en rød linje et Heitler-London par.

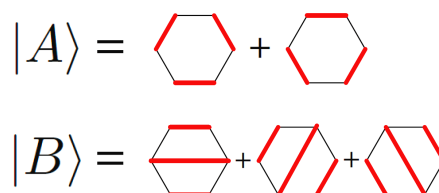
I kvantemekanikkens tidlige år, i 1927, viste de to fysikere (Walter) Heitler og (Fritz) London, at sådan et elektronpar har særlig lav energi. Det vil koste en energimængde, ofte benævnt J , at bryde parret. Denne opdagelse var meget inspirerende for Pauling og han benyttede Heitler-London-bindingen i mange andre molekyler end det simple fysiker-molekyle H_2 (se boksen). Bl.a. forklarede han, hvorfor kulstof har en tendens til at have sine naboatomer siddende med 120 graders mellemrum. Det skyldes, at de relevante atomare orbitaler i kulstofatomet er tre såkaldte sp_2 -hybrider. I en sådan orbital har en elektron særlig stor sandsynlighed for at befinde sig ud langs en bestemt retning i atomet. Findes der et andet atom i den retning, kan en elektron i en tilsvarende orbital i dette atom danne et Heitler-London par med elektronen i det første kulstofatom og danne en binding. En sådan binding kaldes en σ -binding. Den er meget stabil, og tilstanden ændrer sig ikke, når tiden går. De tre sp_2 -orbitaler ligger i en plan og peger i retninger med 120 grader imellem.

Men i et kulstofatom kan man danne fire forskellige orbitaler, så ud over de tre orbitaler, der deltager i σ -bindinger, så har atomet også såkaldte p_z -orbitaler, hvor det er mest sandsynligt at finde en elektron langs retningen vinkelret på sp_2 -orbitalernes plan ("lige over" eller "lige under" atomet), og som ikke "foretrækker" noget naboatom. Det er elektroner i disse orbitaler, der er særligt interessante, og som afgør egenskaberne ved rigtig mange organiske molekyler.

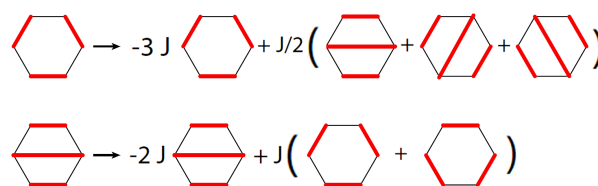
Exchangeprocesser

I et molekyle som fx benzen er der mere end to p_z elektroner og disse kan parre sig på mere end én måde. Tag den første konfiguration i figur 1. Her har 6 elektroner i p_z -orbitaler parret sig to og to, og hvert par skal opfattes som værende i en Heitler-London tilstand (her kaldes bindingen dog en π -binding). Denne tilstand vil ikke være stationær. Efter et stykke tid vil tilstanden forandre sig og gradvist "morfe" til nye konfigurationer. Dette sker i overensstemmelse med kvantemekanikkens grundligning – Schrödingers ligning (nu bliver det teknisk!). Efter et kort stykke tid Δt vil molekylets konfiguration ændre sig til en superposition af den oprindelige konfiguration samt en smule af de tre konfigurationer i figur 2. "En smule" er her et tal, som er proportional med tiden Δt men også proportional med exchange-energien J . Helt præcist er faktoren for de ny bidrag lig med $-iJ\Delta t/\hbar$, hvor i er det komplekse grundtal, dvs. $\sqrt{-1}$ og \hbar er Planck's reducerede konstant, som altid dukker op, når vi laver kvantemekanik. I figur 5 er vist de regler, som styrer tidsudviklingen. De fysiske processer, hvorved elektronparrene flytter sig, kaldes exchange-processer. Der er knyttet en sådan proces til hvert par af nærmeste naboer i molekylet. Hvis et par befinder sig på to naboatomer, så vil denne tilstand udvikle sig til $(1 + iJ\Delta t/\hbar)$ gange sig selv (den øverste regel i figur 5). I figuren vises desuden, hvordan en exchange-proces ser ud for to naboatomer, hvor der ikke er noget elektronpar mellem de to naboer. Her kan en exchange-proces ændre tilstanden til et elektronpar på de to naboatomer (samt et par på de to resterende ikke-naboatomer), som vist i reglen i 2. linje i figur 5.

Spørgsmålet er nu, om man kan danne en superposition af disse forskellige resonansformer, som *ikke* forandrer sig når tiden går, men højst bliver ganget med en faktor. En sådan tilstand vil i løbet af kort tid udvikle sig til en faktor $(1 - iE\Delta t/\hbar)$ gange sig selv. Her er konstanten E den stationære tilstands energi.



Figur 6. VB-tilstande i benzen. Tilstanden $|A\rangle$ kaldes Kekulé-tilstanden (efter 18-hundredetals kemikeren August Kekulé, som var den første, der bestemte benzens struktur som en 6-kant af kulstofmolekyler), og $|B\rangle$ benævnes Dewar-tilstanden.



Figur 7. Exchange-processers virkning på henholdsvis Kekulé- og Dewar-tilstande. Figureerne viser den grafiske baggrund for tekstens ligninger.

Lad os som eksempel se på benzen. Vi definerer to tilstande som vist i figur 6. Exchange-processerne udvikler disse tilstande på følgende måde:

$$\begin{aligned} |A\rangle &\rightarrow -3J|A\rangle + J|B\rangle, \\ |B\rangle &\rightarrow -2J|B\rangle + 3J|A\rangle. \end{aligned} \quad (1)$$

Lidt matematisk pusleri viser, at superpositionen $|\Psi\rangle = \alpha|A\rangle - |B\rangle$ faktisk er stationær, hvis konstanten $\alpha = (1 + \sqrt{13})/2 = 2.3028$. Exchange-processerne udvikler $|\Psi\rangle$ som følger

$$|\Psi\rangle \rightarrow -(2 + \alpha)J|\Psi\rangle, \quad (2)$$

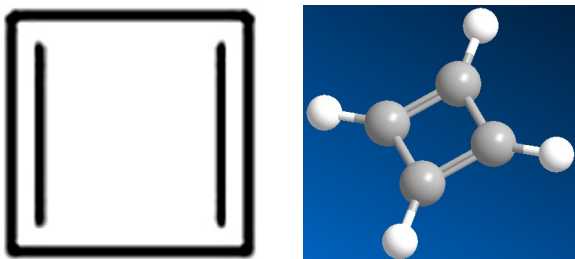
så vi kan slutte at energien af tilstanden er givet ved $E = -(2 + \alpha)J = -4.3028J$.

Dette er bemærkelsesværdigt. Resonansformen for benzen fra figur 1 har tre π -bindinger, der samlet har energien $-3J$, men den tilstand vi nu har fundet, har en betydeligt lavere energi. Så det kan i høj grad betale sig for elektronerne at danne denne superposition. Den ekstra energigevinst $\Delta E = -E + 3J = -1.3028J$ kaldte Pauling for *resonansenergi*.

Hückels regel og Ring-exchange

I en kort artikel som denne kan jeg naturligvis umuligt gennemgå alle aspekter af kvantekemien. En vigtig regel vil jeg dog nævne, nemlig Hückels regel. Den er opkaldt efter den kvantekemiske pioner Erich Hückel. Han var faktisk også gæsteforsker på Niels Bohr Institutet i slutningen af 1920'erne. Her formulerede han en simpel version af MO-teorien, som i dag er meget brugt. Senere formulerede han en regel, der vedrører molekyler, der indeholder atomare ringe. Benzen er med sine 6 kulstofatomer i ring et simpelt eksempel herpå. Pyrrol har en 5-ring (der dog har 6 π -elektroner). Man kunne også forestille sig et simpelt molekyle med 4 kulstofatomer i ring (samt 4 brintatomer). Dette molekyle kaldes cyclobutadien. Det er dog meget vanskeligt at syntetisere, og det skyldes Hückels regel.

Reglen siger, at ringe med $4n + 2$ elektroner, hvor n er et helt tal, er særligt stabile, mens ringe med $4n$ elektroner er særligt ustabile. Benzen er et eksempel på det første. Benzen har 6 ($= 4 \cdot 1 + 2$) π -elektroner. Omvendt er cyclobutadien meget ustabil idet det har 4 ($= 4 \cdot 1$) π -elektroner.



Figur 8. Det ustabile cyclobutadien-molekyle. Det har 4 ($= 4 \cdot 1$) π -elektroner.

Den kvantemekaniske forklaring på Hückels regel skal findes i en sidste vigtig type exchange-processer, nemlig de såkaldte *ring-exchange*-processer. De er vist i

figur 5. I processen flytter elektronerne i ringen simpelthen én plads med uret rundt i ringen. Der er også processer, hvor elektroner skifter rundt i retning mod uret. Energien knyttet til disse processer kaldes J_R , og den kan være temmelig stor, dvs. næsten lige så stor som energien J for den enkelte binding.

Ud fra reglen i figur 5 kan man regne ud, at begge tilstandene $|A\rangle$ og $|B\rangle$ i benzen ikke forandrer sig, når de udsættes for ring-exchange processer (fx udvikler de to resonansformer i $|A\rangle$ sig til hinanden), bortset fra, at energien sænkes med værdien J_R .

Præcist det modsatte sker i cyclobutadien, hvor det viser sig, at energien *øges* med J_R og derfor destabiliserer molekylet.

Det skal også nævnes, at ring-exchange processer er helt essentielle, når det drejer sig om at forstå, om molekyler er diamagnetiske (frastødes af en magnet) eller paramagnetiske (tiltrækkes af en magnet).

Afsluttende bemærkninger

I dag taler fysikere og kemikere i Nanoscience mere fortroligt med hinanden. Vi har en fælles forståelse af, hvordan man skal tænke på molekylerne og deres elektronstruktur. Som fysikere har vi opdaget, at der i kemien eksisterer to tænkemåder. Den ene er knyttet til computerprogrammernes meget let tilgængelige molekylorbitaler, og så er der en ældre og meget intuitiv metode, der stammer fra starten af det 20. århundrede, der involverer elektron-par i bindinger og beskrives med små effektive tegninger med enkelt-, dobbelt- og sommetider tredobbeltlinjer. Det viser sig, at disse små tegninger er lige så solidt forankret i kvantemekanikken som computerprogrammernes molekylorbitaler. Disse billeder giver, i modsætning til billeder af molekylorbitaler, et indtryk af den samlede kvantetilstand for alle molekylets elektroner. Noget der fx er vigtigt, når man ønsker at forstå, hvordan en elektron kan vandre igennem et molekyle. Dette sidste er altafgørende, hvis man ønsker at konstruere elektroniske transistorer, der ikke er større end et enkelt molekyle.

Litteratur

- [1] Læs mere om dette i: Lasse B. Vilhelmsen og Anton M.H. Rasmussen, Hvorfor guld er det ædlesteste metal – et studie med tæthedsfunktionalteori, *KVANT* 24 nr. 2 p. 12-6 (2013).



Per Hedegård er professor ved Niels Bohr Institutet og Nano Science Center, KU. Han er teoretisk faststoffysiker og beskæftiger sig fx med molekylær nanoelektronik.