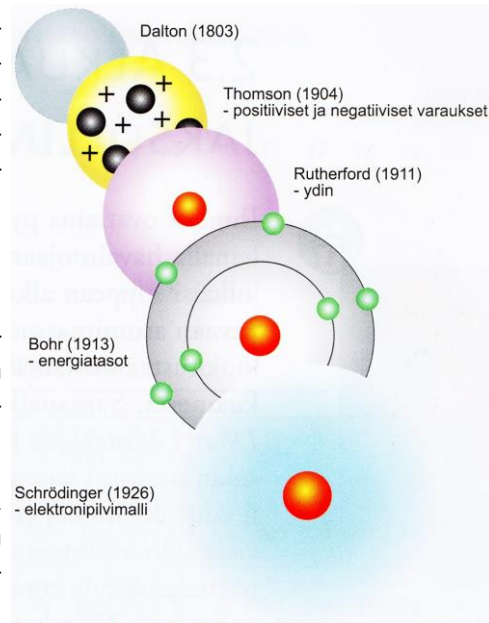


Kvanttimekaaninen atomimalli

Aineen rakenteen teoria alkoi hahmottua, kun 1800-luvun alkupuolella John Dalton kehitti teoriaa atomeista jakamattomina aineen perusosina. Toki kreikkalaiset filosofitkin olivat asiaa pohtineet, mm. Aristoteleen neljä peruselementtiä: maa, tuli, vesi ja ilma.

Joseph John Thomson löysi elektronin ja 1900-luvun alussa Thomsonin atomimallia kuvattiin rusinakakku-malliksi.

Ernest Rutherfordin vuonna 1911 esittämän teorian mukaan atomissa oli pieni, suhteellisen raskas ja positiivisesti varautunut ydin.



Niels Bohr tarkensi opettajansa Rutherfordin atomimallia ja esitti, että elektronit kiertävät ydintä tietyillä radoilla ja kukin rata vastaa tiettyä energiatasoa. Elektronit seisovassa aaltoliikkeessä → eivät menetä energiaa!

Lopulta Erwin Schrödinger laati vuonna 1926 matemaattisen mallin, joka kuvaa elektronin sijaintia ja energiatilaa kolmiulotteisessa avaruudessa, ns. kvanttimekaaninen atomimalli.

A. Hypoteesi
Alfa-hiukkasten liikesuunta muuttuu vain vähän.

B. Koejärjestelyt

Reiällinen lyijylaatikko, jonka sisällä on α -aktiivista ainetta.

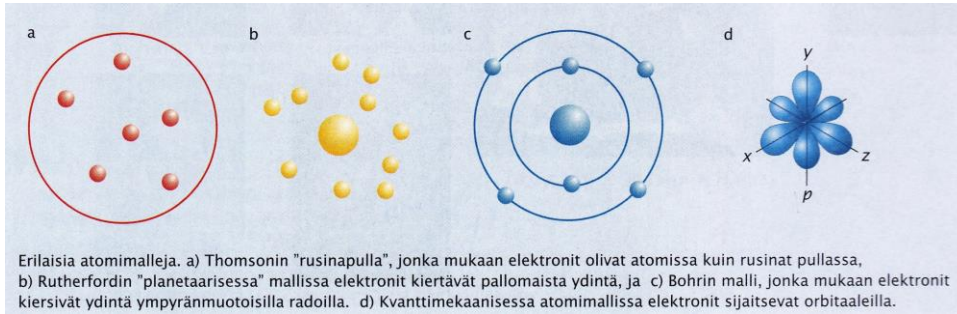
Radioaktiivinen aine lähettää alfasäteitä, jotka iskeytyvät kultakalvoon.

kultakalvo

C. Tulokset
Mallinvastaisesti tapahtuu alfa-hiukkasten suunnan muutoksia.

Rutherfordin koe

Alfahiukkaset näkyvät valonvälähdyksinä sinkkisulfidikalvolla.



Tähän asti ollaan tarkasteltu elektroneja vain tietyillä kuorilla, energiatasoilla. Mutta tämä ei riitä selittämään kaikkien atomien elektronirakenteita ja kemiallisia ilmiöitä (sidoksien muodostumisia jne.)

Vuonna 1900 fyysikko Max Planck esitti matemaattisen mallin, jonka lausekkeen selitykseksi hän esitti ajatuksen, että atomit vastaanottavat ja luovuttavat energiaa vain tietynsuuruusina annoksina/paketteina, energiakvantteina.

Einstein hyödynsi tätä ideaa ja esitti idean valokvanteista, jotka hän nimesi fotoneiksi. Lopputuloksena valolla oli siis sekä hiukkas- että aaltoluonnetta.

Louis de Brogley kehitti ideaa edelleen ja esitti, että malli pätee myös toisinpäin. Siis jokaisella hiukkasella, myös elektronilla on aaltoluonnetta. (Nyt voidaan miettiä kuinka monessa eri paikassa me ihmiset ollaan samaan aikaan ☺.)

Elektronilla on siis aaltoluonnetta että myös hiukkasluonnetta. Missä elektroni on? Mihin se liikkuu ja kuinka nopeasti? Näihin kysymyksiin antoi Werner Heisenberg vastauksen, joka tunnetaan *Heisenbergin epämääräisyysperiaatteena*:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2} \quad \text{Tietomme hiukkasesta on luontaisesti epävarmaa!}$$

Se kertoo hiukkasen paikan ja liikemäärän (nopeuden) suhteesta, h = Planckin vakio. Se on toteamus siitä mitä tiedämme hiukkasen ominaisuuksista. Jos halutaan tietää missä hiukkanen on, niin mitataan paikka x , joka sisältää virheen eli epävarmuuden Δx . Vastaavasti, jos halutaan tietää kuinka nopeasti hiukkanen liikkuu, mitataan nopeus v_x tai liikemäärä p_x , joka sisältää virheen Δp_x . Newtonin mekaniikan kappaleille nämä tiedot saadaan mielivaltaisen tarkaksi, eli tulolle $\Delta x \Delta p_x \rightarrow 0$, kunhan mittaukset ovat riittävän tarkkoja.

Heisenberg sitä vastoin teki esityksen, että tiedoillamme on todelliset rajat: Ei väliä kuinka fiksu olet tai kuinka hyvät mittalaitteet sinulla on käytössä, et yksinkertaisesti voi mitata yhtä aikaa mielivaltaisen tarkasti sekä hiukkasen paikkaa ja liikemäärää (nopeutta), tarkkuus on rajoitettu yhtälöllä $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2}$. Miksi?

Syy löytyy aineen aaltoluonteesta. Hiukkanen on "levällään" avaruudessa, eli useissa eri paikoissa samaan aikaan, joten ei ole olemassa tarkkaa paikkaa x , mistä hiukkasen löytää. Vastaavasti, hiukkasen liikemäärän ja aallonpituuden suhteesta seuraa, että liikemäärän tarkkuuta ei tiedetä tarkemmin kuin mikä on hiukkasen aallonpituuden (taajuuden) tarkkuus.

→ Vanhaa klassista mekaniikka on parannettava ... käsityksemme kappaleen eli hiukkasen paikasta ja liikemäärästä on muokattava...FY8-kurssi...

Tässä vaiheessa astuu esiin Edwin Schrödinger ja hänen kuuluisa yhtälönsä

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)]\psi(x),$$

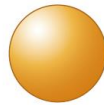
jonka ratkaisut edustavat elektronin kvantittunutta energiaa ja sitä avaruuden tilaa, josta elektroni todennäköisemmin löytyy.

Määritelmä, orbitaali eli atomiorbitaali:

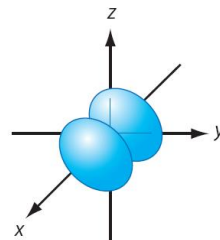
Orbitaali on se avaruuden osa, josta elektroni todennäköisemmin löytyy.

Orbitaaleja on eri kokoisia ja muotoisia. Tunnetuilla atomeilla voi olla neljänlaisia orbitaaleja: s , p , d , f ja jokaiselle orbitaalille voidaan määrittää eli laskea energia, muoto ja suuntautuneisuus.

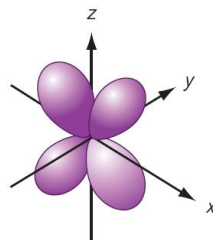
Yhdelle orbitaalille mahtuu korkeintaan 2 elektronia!



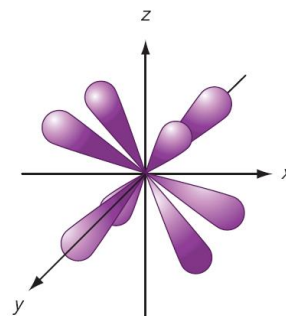
s-orbitaali



p_x -orbitaali



d_{xz} -orbitaali

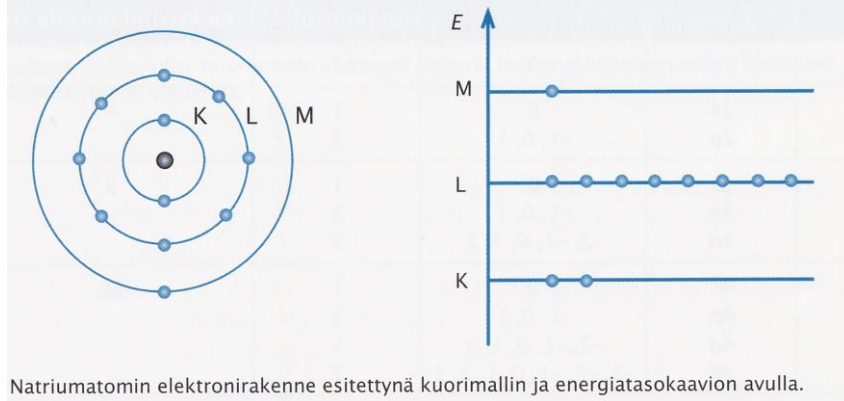


f-orbitaali

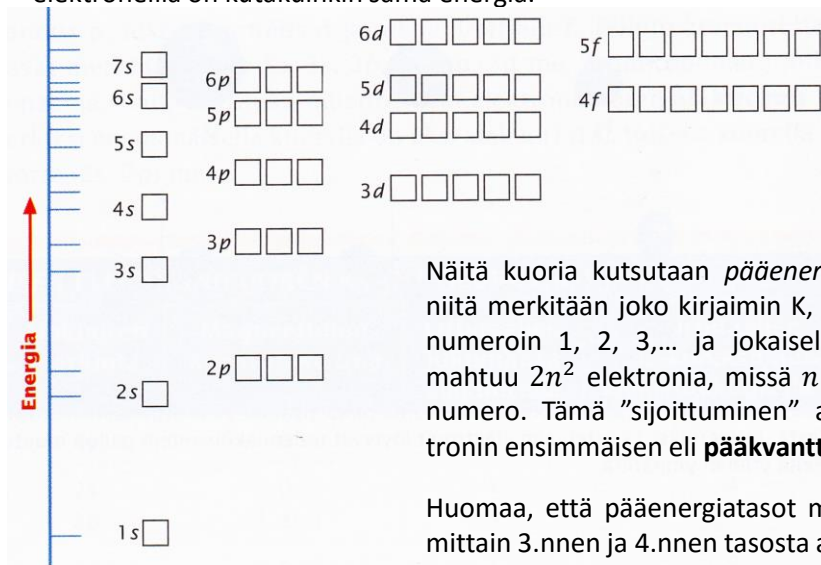
Miten elektronit sijoittuvat orbitaaleille?

Elektronin kvantittunutta energiaa kuvataan energiatasoilla (kuorimalli) ja neljällä kvanttiluvulla. Perustilassa (siis ei virittyneen) olevan atomin elektronit ovat aina alimmalla mahdollisella energiatasolla (energiaminimiperiaate) eikä atomilla ole kahta energialtaan täysin samanlaista elektronia (Paulin kieltoääntö).

Kuorimallissa elektronit merkitään pisteinä ytimen ympärille piirretyille ympyröille tai merkitsemällä nämä pisteet energiatasokaavioon.



Elektronin sijoittuminen tietylle kuorelle kuvaa elektronin keskimääräistä energiaa ja etäisyyttä ytimestä. Toisin sanoen: samalla energiatasolla olevilla elektroneilla on kutakuinkin sama energia.



Orbitaalien energiasuhteet.

Pääenergiatasot jakaantuvat alatasoihin.

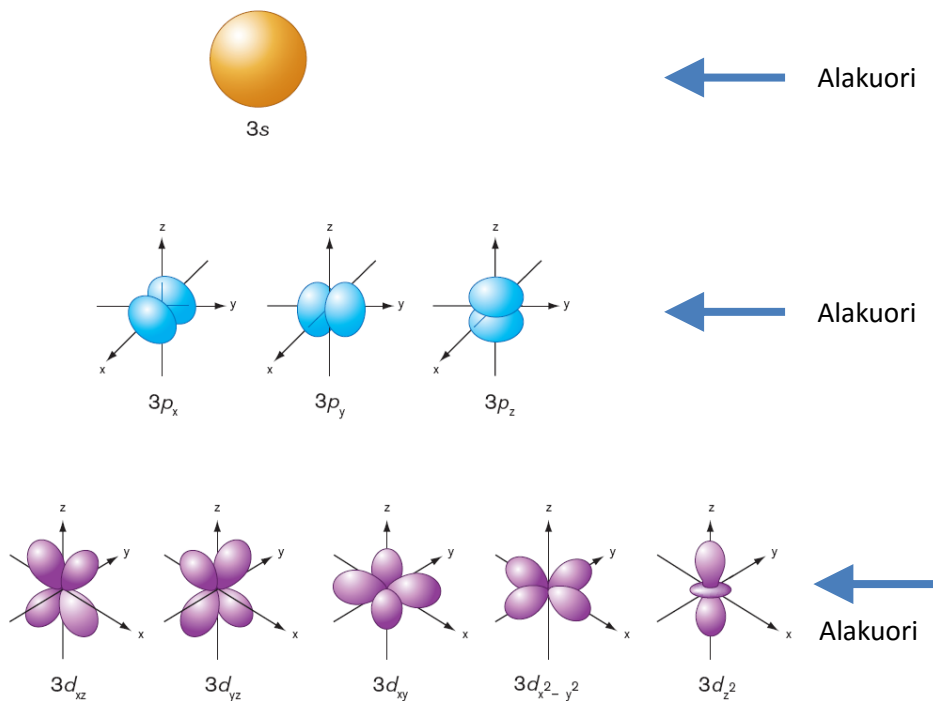
Sivukvanttiluku (l) kuvaa yhdessä **magneettisen kvanttiluvun (m)** kanssa atomiorbitaalin muotoa. Sivukvanttiluku ilmoitetaan yleisesti kirjaimin siten, että sivukvanttilukua 0 vastaa kirjaintunnus s , 1:stä p , 2:sta d ja kolmesta f . Sivukvanttiluku saa arvoja $0, 1, \dots, n - 1$, eli se riippuu pääkvanttiluvusta n .

Atomiorbitaalit, joilla on sama pää- ja sivukvanttiluku muodostavat elektroni-kuoren *alakuoren*.

Magneettinen kvanttiluku saa arvoja $0, \pm 1, \dots, \pm l$, eli se riippuu sivukvanttiluvusta l . Tällä kvanttiluvulla kuvataan elektronin avaruudellista sijaintia ytimen ympärillä ja sen energiaa magneettikentässä. Se merkitään atomiorbitaalien kirjaintunnuksiin alaindeksillä, esim.

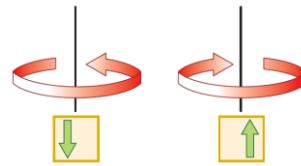
$$p_x, \quad p_y, \quad p_z, \quad d_{xz}, \quad \dots$$

Magneettisen kvanttiluvun perusteella määräytyy myös se, kuinka monta orbitaalia tietyllä alakuorella on.



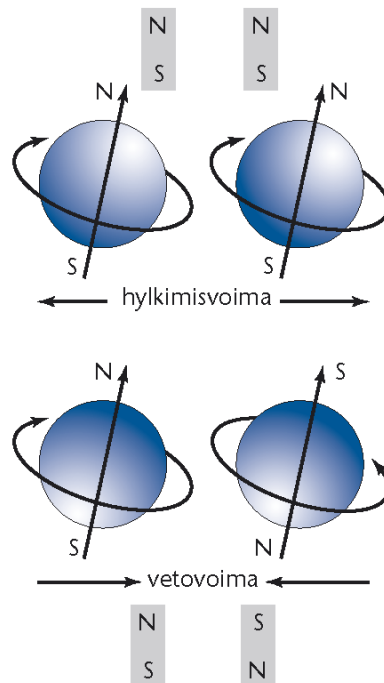
NELJÄN ENSIMMÄISEN ELEKTRONIKUOREN KVANTTILUVUT n, l JA m_l					
Pääkvanttiluku (n)	Sivukvanttiluku (l) $0, 1, 2, \dots, n - 1$	Alakuorien merkinnät	Magneettinen kvanttiluku (m_l) $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	Orbitaalien lukumäärä alakuorilla	Orbitaalien kokonaismäärä elektronikuorella (n^2)
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	-1, 0, 1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	-1, 0, 1	3	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	-1, 0, 1	3	
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	

Neljäs ja viimeinen kvanttiluku, **spinquanttiluku**, kertoo elektronin spinin eli pyörimissuunnan. *Yhdellä orbitaalilla voi olla vain kaksi elektronia*, joten ne ovat vastakkaismerkkisin spinein. Näin ollen *s*-orbitaalille menee aina vain kaksi elektronia, kolmelle *p*-orbitaalille 6 elektronia, viidelle *d*-orbitaalille 10 ja seitsemälle *f*-orbitaalille 14 elektronia.



Elektroni ajatellaan negatiivisen sähkövarauksen omaavaksi akselinsa ympäri pyöriväksi palloksi.

Se toimiikin samalla tavalla kuin magneetti. Jos samalla orbitaalilla on kaksi elektronia, niiden spinit ovat vastakkaisuuntaiset ($+\frac{1}{2}$ ja $-\frac{1}{2}$) ja elektronien välillä on vetovoima



ORBITAALIEN JA ELEKTRONIEN LUKUMÄÄRÄT KVANTTIMEKAANISEN ATOMIMALLIN MUKAAN				
Pääkuoren numero (n)	Erilaisia orbitaaleja (n)	Eri orbitaalien merkinnät ja kokonaismäärät	Elektronien lukumäärä eri orbitaaleilla	Elektronien kokonaismäärä ($2n^2$)
1	1 (s)	1s (1 kpl)	2	2
2	2 (s,p)	2s (1 kpl) 2p (3 kpl) } 4 kpl	2 6	8
3	3 (s,p,d)	3s (1 kpl) 3p (3 kpl) 3d (5 kpl) } 9 kpl	2 6 10	18
4	4 (s,p,d,f)	4s (1 kpl) 4p (3 kpl) 4d (5 kpl) 4f (7 kpl) } 16 kpl	2 6 10 14	32

- Pääkuoren (pääenergiatason) numero n, n = 1, 2, 3 ... n.
- Alatasojen lukumäärä kuorella n on n.
- Alatasojen täyttymisjärjestys on samalla niiden energioiden järjestys:
1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p...
- Orbitaalien lukumäärä kuorella n on n^2 .
- Elektronien maksimimäärä kuorella n on $2n^2$.

Huomautus Kaiken tämän lisäksi on syytä pitää mielessä se, että alkuaineatomin sähkövaraus on (ulospäin) nolla, eli atomin orbitaaleilla on yhtä monta elektronia kuin sen ytimessä on protoneja.

→ Kun atomista tulee ioni, elektronien määrä muuttuu, mutta protonien pysyy samana!

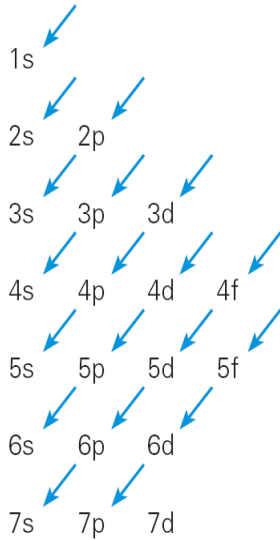
4 N	4f		$2 \cdot 7 = 14$
	4d		$2 \cdot 5 = 10$
	4p		$2 \cdot 3 = 6$
	4s		$2 \cdot 1 = 2$
3 M	3d		$2 \cdot 5 = 10$
	3p		$2 \cdot 3 = 6$
	3s		$2 \cdot 1 = 2$
2 L	2p		$2 \cdot 3 = 6$
	2s		$2 \cdot 1 = 2$
1 K	1s		$2 \cdot 1 = 2$
päätaso	alataso	orbitaalit	alatasolla olevien elektronien lukumäärä

Elektronirakenteiden kirjoittaminen kvanttimekaanisen atomimallin mukaan

Kvanttimekaanisen atomimallin mukainen elektronirakenne kullekin alkuaineelle kirjoitetaan seuraavien sääntöjen mukaan:

1. Elektronit sijoitetaan orbitaaleille **energiaminimiperiaatteen** mukaisesti. Eli elektronit ovat atomiytimen ympärillä siten, että niiden energia on mahdollisimman pieni. Tätä sanotaan myös **täyttymisjärjestykseksi**.
2. Jos täyttyvillä orbitaaleilla on sama energia, kullekin orbitaalille sijoitetaan ensin yksi elektroni, joilla kaikilla on sama spini. Tätä kutsutaan **Hundin säännöksi**.
3. Samalla orbitaalilla voi olla enintään kaksi elektronia, joilla on eri spinit. Tätä kutsutaan **Paulin kielto­säännöksi**.

Eri alkuaineiden elektronirakenteet kirjoitetaan soveltamalla edellisiä sääntöjä. Apuna tässä voidaan käyttää taulukkokirjoja, joista löytyy eri alkuaineiden elektronien lukumäärä kullakin alakuorella.

Orbitaalien
täyttymisjärjestys

Hundin sääntö

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
₆ C	↑↓	↑↓	↑	↑	
₇ N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
₈ O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
₉ F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
₁₀ Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

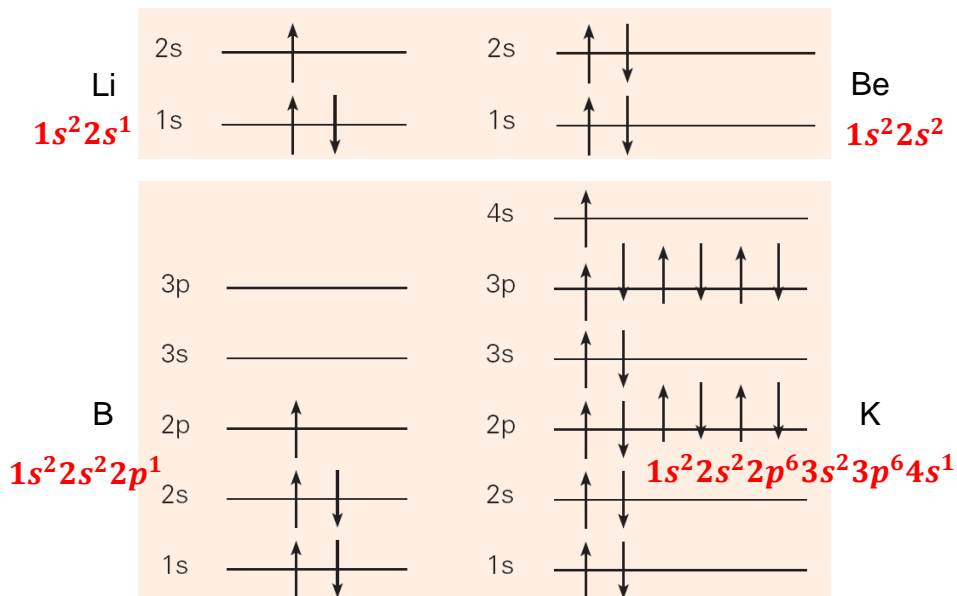
■ viimeiseksi tullut elektroni

■ pariton elektroni

Elektronirakenne siis ilmaistaan jonona pää- ja sivu-
kvanttiluvuista. Yläindeksi kuvaa elektronien luku-
määrää ko. orbitaalilla. Esimerkiksi hiili:



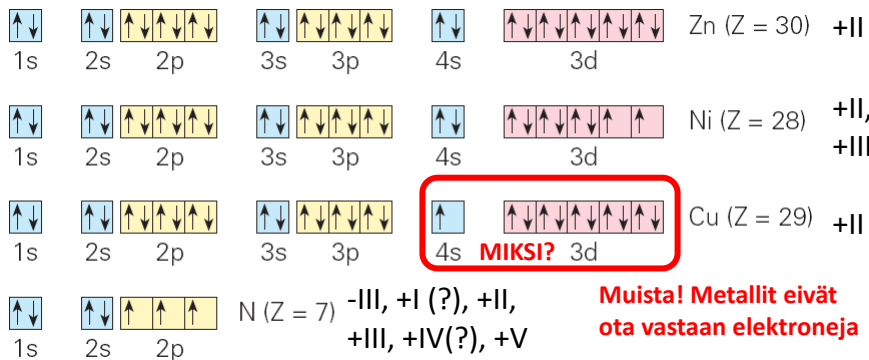
Esimerkki: Tarkastellaan litiumin, *Li*, berylliumin, *Be*, boorin, *B* ja kali-
umin, *K*, elektronirakenteita.



Mitä hyötyä on tutkia elektronirakenteita? Niiden avulla voidaan päätellä mm. hapetus-/pelkistyslukuja, perustella ionisaatioenergioiden suuruutta tai pienuutta, jne.

Niin sanotulla laatikkomallilla (on jo kerran ollut esillä) voidaan havainnollistaa Hundin sääntöä ja Paulin kieltosääntöä. Tässä mallissa laatikko kuvaa yhtä orbitaalia ja siihen merkityt nuolet elektroneja

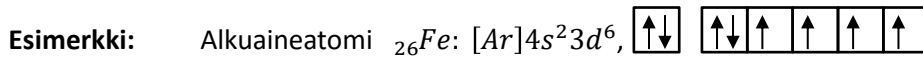
Esimerkki: Esitä sinkin, nikkelin, kuparin ja typen elektronirakenteet laatikkomallin mukaisesti ja päättele tyypillisimmät hapetus-/pelkistysluvut.



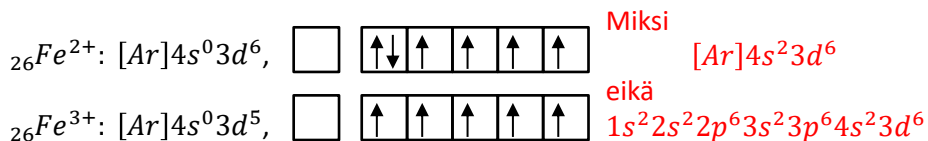
Määritelmä, siirtymäalkuaine:

Siirtymäalkuaineeksi sanotaan alkuainetta, jos sen atomilla tai ionilla on vajaa *d*- tai *f*-taso.

Siirtymäalkuaineet ovat metalleja ja yleensä siirtymäalkuaineet eivät voi luovuttaa niin paljon elektroneja, että ne saavuttaisivat jalokaasun elektronirakenteen. Ioneja muodostaessaan ne luovuttavat ensin uloimmat *s*-elektroninsa ja sen jälkeen uloimpia *d*-elektroneja.



Joten ionien elektronikonfiguraatio (elektronirakenne) on



Elektronikonfiguraatiosta voidaan päätellä, että Fe^{3+} -ioni on pysyvämpi, koska ne orbitaalit, jotka ovat tyhjiä, puoliksi täyttyneitä tai täysiä, ovat pysyvämpiä ja energialtaan edullisempia.

Jäikö mieleen? A

- Millainen elektroni on kvanttimekaanisen mallin mukaan?
- Mikä on orbitaali?
- Mitä kvantittuminen tarkoittaa?
- Mikä on Paulin kieltoääntö?
- Montako alatasoa on kullakin pääenergiatasolla?
- Mitkä alatasot ovat pääkuorella a) 1 (K), b) 2 (L), c) 3 (M)?
- Kuinka monta a) p-orbitaalia on kullakin p-alatasolla, b) d-orbitaalia on kullakin d-alatasolla?
- Montako elektronia mahtuu yhdelle orbitaalille?
- Minkä muotoinen on a) s-orbitaali, b) p-orbitaali?
- Miten orbitaalilla olevat elektronit eroavat toisistaan?
- Mikä on spini?

Jäikö mieleen? B

- Missä järjestyksessä päätason orbitaalit täyttyvät?
- Miksi täyttymisjärjestyksessä on epäsäännöllisyyttä?
- Mitä tarkoittaa esimerkiksi merkintä $1s^2$?
- Miten Hundin sääntö ilmenee?
- Missä päin jaksollista järjestelmää ovat alkuaineet, joilla on täyttymässä tai juuri täyttynyt a) s-orbitaali, b) p-orbitaali, c) d-orbitaali, d) f-orbitaali?
- Mitä ovat siirtymäalkuaineet?