

Orbitaalien havainnollistaminen lukion kemian opetuksessa

JAN LUNDELL, Kemian tieto- ja viestintäteknikan keskus (eChemicum), kemian laitos, Helsingin yliopisto, jan.lundell@helsinki.fi
MAIJA AKSELA, Kemian opettajankoulutuksen yksikkö, kemian laitos, Helsingin yliopisto, maija.aksela@helsinki.fi

Aineen rakenne ja sen ominaisuudet kuuluvat keskeisinä asioina kemian valtakunnallisten opetussuunnitelmien perusteisiin lukiossa. Kemian opetuksen tavoitteita ovat mm. kemiallisten ilmiöiden tulkitseminen ja selittäminen mallien ja rakenteiden avulla sekä ilmiöiden kuvaaminen kemian merkkielellä. Yksi merkittävä kemian käsite on orbitaali, joka liittyy läheisesti kemiallisten rakenteiden ymmärtämiseen ja enustamiseen kaikilla kemian osaluilla.

Orbitaaleja voidaan havainnollistaa eri tavoin, myös erityisesti tieto- ja viestintäteknikkaa apuna

käyttäen.

Orbitaalit ovat tutkimuksen mukaan vaikeimpia kemian asioita. Usein oppilaat ihmettelevät, miksi niitä opetetaan koulussa ja mihin niitä tarvitaan. Orbitaalit ovat abstrakteja, koska niitä ei voida kokeellisesti havaita. Ne ovat olemassa ainoastaan matemaattisena mallina, jonka avulla todellisuutta voidaan yksinkertaistaa ja jota voidaan käyttää ohjaamaan ymmärtämystä kemiallisesta maailmasta. Orbitaalien opetuksessa on tuotava esille niiden malliluonne ja mallien rajoitukset.

Orbitaalien oppimisen tueksi tarvitaan uusia välineitä ja työta-

poja. Ne voidaan tehdä ymmärrettäviksi käyttämällä kuvia ja animaatioita, joissa oppilas saa olla aktiivinen oppija. Orbitaaleja voi havainnollistaa muovisilla tai jopa ilmapalloista tehdyillä orbitaalimalleilla (Kuva 1). Erityisesti kouluihin soveltuvat mallinnusohjelmat (ks. <http://www.helsinki.fi/luma>) tuovat uuden, aineen kolmiulotteista rakennetta korostavan mielekkään lähestymistavan kemian opetukseen. Ohjelmat mahdollistavat orbitaalien havainnollistamisen kemiallisen reaktion yhteydessä auttaen ymmärtämään kemiallisten ilmiöiden fysikaalisia perusteita.

Mitä ovat orbitaalit?

Kvanttimekaanisen maailmankuvan mukaan elektronit ovat sijoittuneet ytimen ympärille pilvenomaisesti ja atomin osien vuorovaikutusta säätelee niiden sähköiset ja magneettiset ominaisuudet. Vedynkaltaisen atomin elektronien on todettu omaavan ainoastaan määrättyjä energia-arvoja, eli niiden energian sanotaan olevan kvantittuneita. Nämä energiatasot ovat kokeellisesti todennettavissa, ja laskennallisesti ne ovat Schrödingerin yhtälön ratkaisuja. Jokaisella energiatasolla elektronia voidaan kuvata aaltoyhtälön muodossa, joka kuvastaa elektronin ominaisuuksia.

Orbitaali on nimi, joka on annettu vedynkaltaisen atomin yksielektroniselle aaltofunktiolle.



Kuva 1. Atomiorbitaalien havainnollistamista ilmapalloilla Helsingin yliopiston kemian opettajankoulutuksen kurssilla.

Schrödingerin yhtälön ratkaisuna orbitaalit saavat kolmiulotteisen muotonsa neljän kvanttiluvun määrittämänä. Pääkvanttiluku n kuvaa elektronikuoren energian suuruutta ja se voi saada arvoja 1, 2, 3 jne. Sivukvanttiluku l ($=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$) kuvaa aaltofunktion avaruudellista kiertoa atomytimen ympärillä ja se määrittelee kemistien kielessä orbitaalien tyyppiä ($0=s, 1=p, 2=d, 3=f, \dots$). Magneettinen kvanttiluku m ($=1, l-1, l-2, \dots, -l$) kuvaa nimensä mukaisesti magneettikentän vaikutusta elektronin energiatasoihin. Neljäs kvanttiluku on elektronin spin, joka voidaan ymmärtää elektronin pyörimissuuntana oman akselinsa ympäri.

Orbitaaleja voidaan havainnollistaa tietokoneohjelmien avulla, jolloin oppilas pääsee itse olemaan aktiivinen oppija. Kuvassa 2 on esitetty joitakin hiiliatomin atomiorbitaaleja kvanttikemiallisen HF/6-

31G(d) laskun perusteella. Orbitaalien visualisoinnissa on käytetty HyperChem-ohjelmistoa, jossa orbitaalien visualisointi voidaan tietokoneen ruudulla yhdistää niiden energiatasojen visualisointiin.

Jokaisella orbitaalilla voi sijoitua korkeintaan kaksi elektronia, joilla on vastakkaiset spinit. Tästä johtuen tietokoneohjelmilla usein käytetään kahta eri väriä kuvaamaan aaltofunktion ratkaisuna saatavia kahta eri vaihetta. Yksinkertaisemmin voidaan sanoa, että visualisoitu orbitaali sisältää kaksi vastakkaisiin suuntiin pyörivää elektronia, jotka täyttävät kyseisen atomiorbitaalin. Molekyyylimallin ohjelmissa käytetään yleensä väriyhdistelmää sininen-punainen vaihe-eron visualisoinnissa, mutta opetuskäytössä voisi olla aiheellista muuttaa orbitaalien värikoodit yhtenäiseksi ja esittää orbitaalit ainoastaan yhdellä värillä. Tällöin vältetään mm. väärän mentaalisen

mallin muodostuminen, jonka mukaan orbitaali jakautuu kahdeksi erilliseksi osaksi tai jopa kahdeksi erilliseksi orbitaaliksi.

Orbitaaleista puhuttaessa sekoitetaan usein orbitaali ja elektronitiheys keskenään. Orbitaaleja havainnollistettaessa, oli se sitten piirroksin, muovimallein, ilmapalloon (kuten kuvassa 1) tai tietokoneen avulla, visualisointi ei itse asiassa näytä orbitaalia vaan siihen liittyvän todennäköisyyden löytää elektronit jostakin avaruuden osasta atomytimen ympäriltä.

Laskennallisesti tämä saadaan elektronia kuvaavan aaltofunktion neliönä, jonka avulla saadaan kyseisen energian omaavan elektronin esiintymistodennäköisyys eri avaruuden pisteissä. Todennäköisyyttä käytetään, koska elektronit eivät kierrä atomydintä kiinteillä radoilla ja siten niiden täsmällistä sijaintia on mahdoton määrittää. Elektronitiheys on kuitenkin kokeellisesti määritettävissä oleva aineen ominaisuus, kun taas orbitaali ei sitä ole. Yleensä esitetyt orbitaalimallit kuvaavat $n. 95\%$:n esiintymistodennäköisyyttä, mutta molekyyylimallin ohjelmat sallivat myös mallintajan omien elektronitiheyksien avaruudellisten jakaumien visualisoinnin.

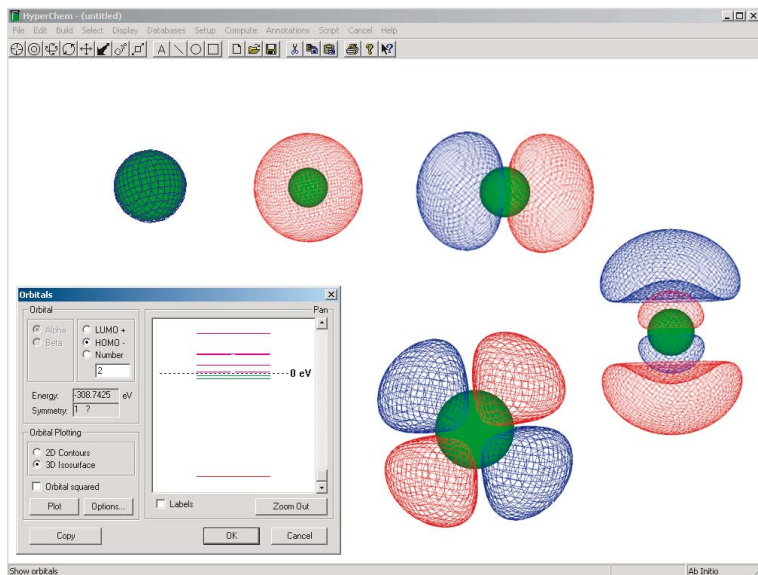
Orbitaalit molekyyliissä

Orbitaalit ovat tärkeitä kemiallisen sidoksen ymmärtämisessä. Molekyyliissä atomytimiä pitää yhdessä elektronien muodostama "liima". Tämä liima voidaan havainnollis-

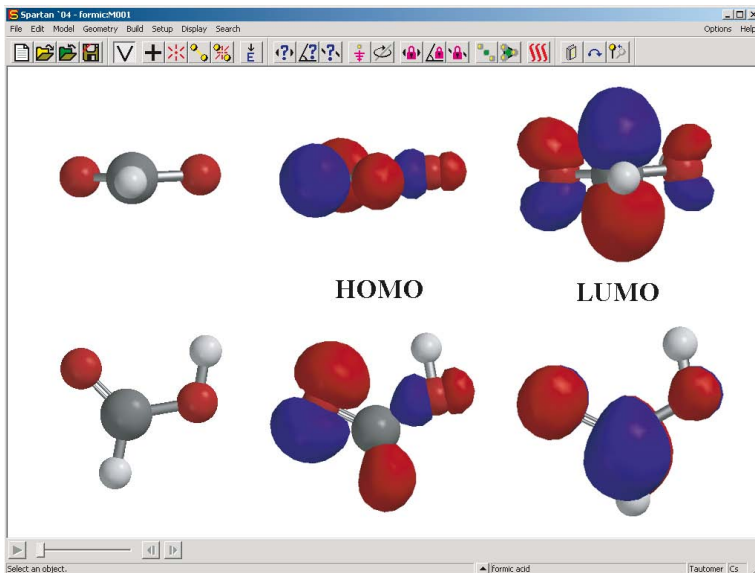
Orbitaalit internetissä

Orbitaaleista löytyy lisätietoa ja eri visualisointitapoja mm. Internetistä: www.opf.fi/etalukio/opiskelumodulit/kemia/kemia5/orbitaalit.html

- www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron/
- www.orbitals.com/orb/



Kuva 2. Hiiliatomin atomiorbitaalien havainnollistaminen HyperChem-ohjelmiston avulla. Vasemmalla näkyvän ikkunan avulla valitaan tarkasteltava orbitaali ja sen visualisointitapa sekä kuvataan tutkittava orbitaali suhteessa muihin orbitaaleihin. Www-osoitteessa <http://www.orbitals.com/orbtable.htm> on demonstroitu, miltä eri kvanttilukukombinaatioista muodostuvat atomiorbitaalit näytävät.



Kuva 3. Muurahaishapon HOMO ja LUMO-orbitaalit visualisoituna Spartan-ohjelmistolla. Molekyyliorbitaalit on laskettu HF/6-31G(d,p) laskutasolla. HOMO-orbitaali on molekyylin tasossa, kun taas LUMO-orbitaali sijaitsee molekyylin tason molemmiin puolin. Kokeellisesti onkin havaittu, että muurahaishapon ensimmäinen viritystilä on rakenteeltaan pyramidimäinen, kun taas perustilainen molekyyli on tasomainen.

taa atomien orbitaalien vuorovaikutuksena. Muodostuva kemiallinen sidos on yksittäisten atomien orbitaalien vuorovaikutuksesta syntyvä kokonaisuus. Matemaattisesti syntyvät vuorovaikutteiset orbitaalit, molekyyliorbitaalit, ovat atomiorbitaalien lineaarikombinaatioita eli vuorovaikuttavat atomiorbitaalit yhdistetään kuvaamaan kemiallisen sidoksen ominaisuuksia ja atomiorbitaaleilla olevat elektronit yhdistetään sidoksessa yhteisiksi elektroneiksi.

Elektronien avaruudellinen esiintymisalue

Mekaanisissa ja tietokoneavusteisissa malleissa käytetyt orbitaalimallit kuvaavat kemialliseen sidokseen osallistuvien elektronien todennäköisintä avaruudellista esiintymisaluetta, joka saadaan Schrödingerin yhtälön ratkaisuna. Kvanttimekaaniset laskumenetelmät soveltavat yleensä ns. molekyyli-

orbitaaliteoriaa, kun ratkotaan koko molekyylin elektronisia ominaisuuksia. Tällöin jokainen muodostettava molekyyliorbitaali kuvataan kaikkien molekyyliä esiintyvien atomien atomiorbitaalien lineaarikombinaationa.

Muurahaishappo on hyvä esimerkki orbitaaleja käsiteltäessä. Kuvassa 3 on esitetty HF/6-31G(d,p)-laskusta saadut muurahaishapon HOMO (korkein miehittynyt molekyyliorbitaali) ja LUMO (alin miehittymätön molekyyliorbitaali) orbitaalit. Nämä orbitaalit havainnollistavat molekyyliorbitaalien delokalisoitumista, sillä ne eivät ole sijoittuneet ainoastaan kahden sidosta muodostavan atomin välille. Kvanttikemiallisista laskuista saatavat molekyyliorbitaalit antavat tietoa molekyylin rakenteesta ja sen sidoslunontesta, mutta kertovat myös molekyylin elektronisista ominaisuuksista, esim. molekyylin UV-spektristä ja

Artikkelisarja molekyylihallinnuksesta

Artikkelisarjassa käsitellään molekyylihallinnuksen mahdollisuuksia kemian opetuksessa sekä konkreettisia, kouluopetukseen soveltuvia esimerkkejä. Artikkelisarja on osa Helsingin yliopiston kemian laitoksen, Suomen Kemian Seuran, sekä Tieteen tietotekniikan keskuksen (CSC) "Laskennallinen kemia kouluopetuksessa" -yhteistyöprojektia, jonka tarkoituksena on kartoittaa, helpottaa ja edesauttaa laskennallisen kemian menetelmien hyödyntämistä ja soveltamista kemian opetuksessa.

Projektiin ja tähän artikkelisarjaan liittyvää materiaalia löytyy LUMA-keskuksen [www-sivuilta](http://www.sivuilla.fi/LUMA) <http://www.helsinki.fi/LUMA>. Sivuilta löytyy myös tietoa eri mallinnusohjelmista.

fotoionisaatiosta. Kuvassa 3 esitettyjen orbitaalien laskettu energiaero on noin 450 kJ mol⁻¹, joka korreloi kokeellisten havaintojen kanssa, joiden mukaan muurahaishappo voidaan virittää elektroniselle viritystilalle 250 nm:a lyhyemmällä aallonpituuksilla. Tämä HOMO/LUMO -orbitaalien laskennallinen tarkastelu imitoi muurahaishapon $\pi^* \leftarrow n$ viritystä, joka johtaa lopulta molekyylin C–O sidoksen katkeamiseen.

Hybridisaatio

Molekyyliorbitaalimalli on laskennallisesti taloudellinen ja sitä sovelletaan lähes kaikissa kvanttikemiallisissa laskumenetelmissä. Opetuksellisenä mallina se on kuitenkin monimutkainen.

Orbitaalien opetukseen soveltuu paremmin valenssisidostamalliin perustuva kuvaus, jossa atomien parittomat elektronit muodostavat elektronipareja. Kemiallisen sidoksen muodostuessa atomiorbitaalit

osuvat toisiinsa ja orbitaalit peittävät toisiinsa. Mitä suurempi atomiorbitaalien peitto on, sitä alhaisempi muodostuvan molekyylin energia on ja sitä stabiilimpi syntyvä sidos on. Esimerkiksi vesimolekyylissä tämä malli johtaisi vedyn $1s$ -orbitaalien vuorovaikutukseen hapen $2p$ -orbitaalien kanssa, sillä atomiorbitaalien muoto ohjaa molekyyliorbitaalien muodostumista. Veden kohdalla tämä yksinkertainen malli ehdottaa vesimolekyylin taivutuskulmaksi 90° , vaikka kokeellinen arvo on lähempänä $104,5$ astetta.

Valenssisidosmallin molekyyliorbitaalikuvausta parantamaan Linus Pauling otti käyttöön hybridisaation käsitteen, joka on osoittautunut erityisen hyödylliseksi orgaanisessa kemiassa. Samalle atomille kuuluvia atomiorbitaaleja yhdistetään uusiksi orbitaaleiksi, ns. hybridiorbitaaleiksi, jotka ovat enemmän avaruudellisesti suuntautuneita ja niillä on suurempi peitto kemiallisessa sidoksessa. Esi-

merkkitapauksessamme vesimolekyylissä happiatomille voidaan muodostaa hybridiorbitaalit, joissa on 20% s -orbitaalin luonnetta ja 80% p -orbitaalin luonnetta. Hapen sp -orbitaalien muodostaessa sidokset vetyatomien s -orbitaalien kanssa malli toistaa veden kokeellisen taivutuskulman.

Matemaattien operaatio

Vaikka orgaanisessa kemiassa on totuttu käyttämään esim. sp -, sp^2 - ja sp^3 -hybridisaatiota selittämään molekyylien avaruudellista rakennetta, on hybridisaatio ainoastaan matemaattinen operaatio. Lokalisoituneet hybridiorbitaalit ovat ainoastaan approksimatiivisia elektronitiheyden verrattuna ja esimerkiksi metaanissa sp^3 -hiilen muodostamat orbitaalit ovat sidosten suuntaiset, kun taas molekyylin elektronitiheys on pallosymmetrinen. Hybridisaation avulla ei voi ennustaa molekyylin tasapainogeometriaa, vaan päinvastoin sopivi-

en hybridiorbitaalien muodostaminen perustuu ennalta tunnettuun geometriaan. Tämä lähestymistapa soveltuu kuitenkin yksinkertaisten kemiallisten sidosuonteiden tarkasteluun kuten hiilikemiaan, jossa hiilen muodostamat sidokset ja sidosvoimakkuudet ovat samankaltaisia eri molekyyleissä.

Orbitaalit liittyvät läheisesti kemiallisten rakenteiden ymmärtämiseen ja ennustamiseen kaikilla kemian osa-alueilla. Orbitaalit ovat matemaattisia malleja, joiden avulla kemiallista sidosuonnetta voidaan havainnollistaa ja ymmärtää. Molekyyliorbitaalimenetelmät mahdollistavat kemiallisten yhdisteiden monimutkaisten elektronirakenteiden laskennallisen tutkimuksen ja tulosten pedagogisen visualisoinnin. Kemiallisessa reaktiossa tapahtuvien muutosten todellisia syitä voidaan nyt kartoittaa koulumaailmassakin syvällisemmän kuin mihin aikaisemmin on totuttu.

Matemaattisten aineiden opettajien työvälinekurssi 7.-11.6. 2004

Turun yliopistossa järjestetään 7.-11.6.2003 matematiikan opettajille ja opettajaksi opiskeleville suunnattu työvälinekurssi, jonka tavoitteena on antaa yleiskuva seuraavista aiheista:

- Graafisten laskinten käyttö kouluopetuksessa ja laskinten mobiilit mittalaitteet
- Tietokone ja www matematiikan opetuksen rikasteena
- Ohjelmistoja opetusmateriaalin tuottamiseen
- Puhetekniikka ja äänenkäyttö
- Mikroluokkien ja tietokonejärjestelmien ylläpito

Kurssi laajuus on 1-2 ov ja se toteutetaan intensiiviopetuksena. Katso lisätietoja osoitteesta: <http://www.math.utu.fi/opettaja>. Kurssista kiinnostuneita pyydetään ilmoittautumaan sähköpostitse Tuomas Nurmelle osoitteeseen tuomas.nurmi@utu.fi 26.5. mennessä.