

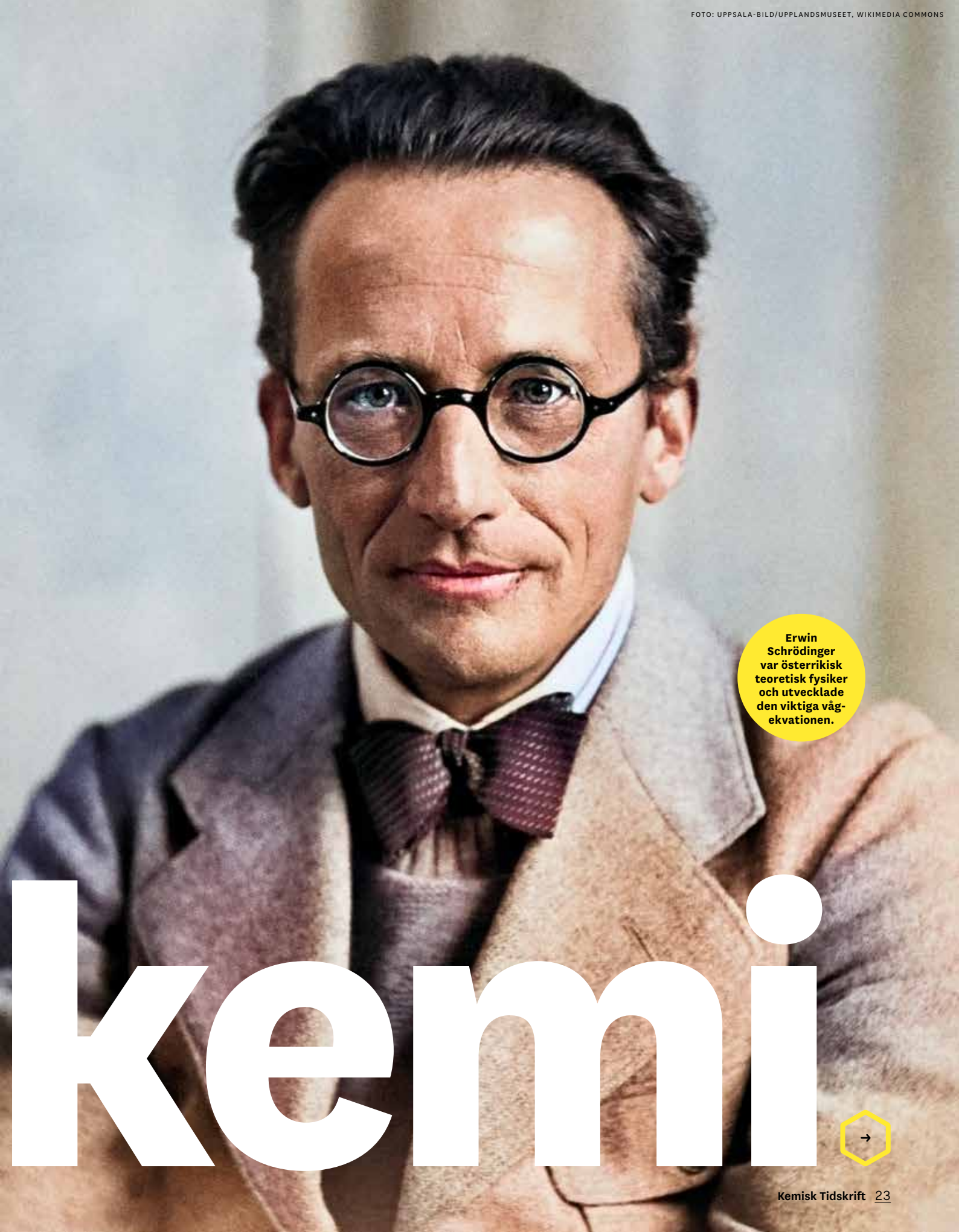
En föreläsning på Kvantkemiska institutionen vid Uppsala universitet 1960.

I år är det jubileum för det pyttelilla som lett till stora genombrott.

Text: Gunnar Nyman

Hundra år av kvant

FOTO: UPPSALA-BILD/UPPLANDSMUSEET, WIKIMEDIA COMMONS



Erwin Schrödinger var österrikisk teoretisk fysiker och utvecklade den viktiga våg-ekvationen.

kemi

För 100 år sedan publicerades Erwin Schrödingers vågekvation, som la grunden till kvantkemin. I dag används kvantkemi inom allt från läkemedelsdesign till materialvetenskap, skriver professor GUNNAR NYMAN i en historisk odyssé.

VANTMEKANIKENS UTVECKLING innebar en enorm intellektuell omvälvning och ett stort framsteg kom 1926 då Erwin Schrödingers vågekvation publicerades. Den ledde till Nobelpriset i fysik 1933, vilket han delade med Paul Dirac.

Redan 1927 kom den första kvantmekaniska beskrivningen av en kemisk bindning när Walter Heitler och Fritz London utifrån kvantmekaniska principer beskrev H_2-molekylens kovalenta bindning. Därmed kunde kvantkemin anses vara född. Samma år publicerade Max Born och Robert Oppenheimer ett arbete som blev känt som Born–Oppenheimerapproximationen. Approximationen bygger på att atomkärnorna rör sig så mycket långsammare än de lätta elektronerna att kärnorna kan anses som stillaliggande. Detta möjliggör konceptet potentialenergiyta och är en grundbult inom kvantkemin.

LINUS PAULING, som erhöll Nobelpris i kemi 1954 och i fred 1962, skapade den moderna valensbindningsteorin genom att bygga vidare på G. N. Lewis Lewisstrukturer och på Heitler och Londons arbete. I valensbindningsteorin ses bindningar som lokaliserade elektronpar mellan två atomkärnor.

Samtidigt talade Robert Mulliken, som tilldelades Nobelpriset i kemi 1966, om atomorbitaler och molekylorbitaler. En atomorbital beskrivs med tre kvanttal – huvudkvanttalet, bikvanttalet och det magnetiska kvanttalet. Bikvanttalets värde avgör en atomorbitals geometri. Orbitalerna benämns till exempel s-, p- eller d-orbitaler beroende på elektronens sannolikhetsfördelning runt kärnan. Varje orbital har plats för en elektron med uppspinn och en med nedspinn.

Molekylorbitaler bildas vanligen genom en linjärkombination av atomorbitaler, vilket ger akronymen MO-LCAO som står för molecular orbital – linear combination of atomic orbitals. Atomorbitaler skapas genom att approximativt lösa Schrödingerekvationen för elektronerna i fältet från kärnan. De molekylorbitaler som man sedan bildar från atomorbitalerna är bindande om de har en lägre energi än atomorbitalerna från vilka de bildades. Molekylorbitalerna är antibindande om de har en energi som är högre än atomorbitalerna de bildades från, och icke-bindande om de har samma energi som de ursprungliga atomorbitalerna.

FÖR ATT BERÄKNA orbitalerna används ofta Hartree–Fock-teori (HF) där man beräknar en vald elektrons orbital i medelfältet från de övriga elektronerna, med kärnorna låsta i valda positioner. Sedan görs processen om för andra elektroners orbitaler, och allteftersom läggs den senast beräknade elektronens orbital i uppdaterade indata. Processen upprepas till dess att atomens eller molekylens energi inte längre ändras nämnvärt. Man itererar sig således fram till självkonsistens – self consistent field, förkortat SCF. I dessa beräkningar används bas-set som består av ett antal väl valda matematiska funktioner. Är bas-setet tillräckligt stort kan det beskriva vilken vågfunktion som helst och därmed ge den lägsta möjliga energin inom HF-teorin.

UPPSALAFORSKAREN PER-OLOF LÖWDIN definierade 1959 elektronkorrelationsenergin som energiskillnaden mellan den exakta lösningen till Schrödingerekvationen (som är icke-relativistisk till skillnad från Diracekvationen) och den lägsta energin som kan fås med HF-teori. Löwdin blev 1960 Sveriges första professor i kvantkemi vid Uppsala universitet. Han organiserade bland annat internationella sommarskolor i ämnet som kom att utbilda en hel generation av kvantkemister.

Korrelationsenergin uppkommer av att elektronernas rörelse är korrelerad, alltså samvarierad. Således blir det en approximation att använda ett medelfält som i HF-teorin. Fortsättningen av kvantkemins utveckling har i mångt och mycket handlat om att komma åt korrelationsenergin, och många metoder har utvecklats för att beräkna den. Metoderna har blivit allt bättre, mer sofistikerade och samtidigt alltmer beräkningsintensiva. Detta har gått hand i hand med den enastående utvecklingen på datorområdet.

SAMTIDA MED LÖWDIN var Inga Fischer-Hjalmars vid Stockholms universitet. Hon blev 1963 Sveriges första kvinnliga professor i teoretisk fysik och utvecklade avancerade modeller för elektronkonfigurationer i små molekyler. Hennes insatser gjorde kvantkemi till ett accepterat och respekterat ämne i svensk kemiutbildning, och hon blev en förebild för generationer av kvinnliga forskare i området.

Datorutvecklingen har lett till att det i dag finns åtskilliga datorprogram för att göra kvantkemiska beräkningar. John Pople och hans grupp utvecklade programmet Gaussian som använder gaussiska basfunktioner, vilket revolutionerade dessa beräkningar. Wilfried Meyer och Peter Pulay utvecklade det som blev Molpro med högklassiga korrelationsmetoder.

Inga Fischer-Hjalmars doktorand Björn Roos, som blev professor i Lund 1983, låg bakom utvecklingen av Molcas och var en internationellt ledande kraft inom metodutveckling. Han introducerade direkt CI-metoden och, framför allt, den världsledande CASSCF-metoden (complete active space SCF). Tillsammans med CASPT2-metoden (introducerad i hans forskargrupp) har dessa metoder blivit standardverktyg för att studera bland annat exciterade tillstånd, övergångsmetaller och fotokemi.

Under 1990-talet fick densitetsfunktionalteorin, DFT, sitt stora genombrott.

”Kvantkemin är i dag en av de mest centrala och tvärvetenskapliga delarna av modern kemi.”

Här är elektrontätheten i rummet det centrala begreppet, vilken beskrivs av endast tre koordinater. Detta till skillnad från Schrödingers vågfunktionsbeskrivningar där varje ingående partikel beskrivs i tre dimensioner. Eftersom även enkla molekyler kan ha många elektroner ger detta ett beräkningsmässigt mycket mer tidskrävande problem.

Svårigheten med DFT ligger i att hitta bra funktionaler. Numera finns en uppsjö att välja på och vilken som passar bäst beror på vad som ska beräknas. Walter Kohns Nobelpris i kemi redan 1998 (delat med John Pople) markerade betydelsen av DFT, vilken i dag är den dominerande beräkningsmetoden inom kvantkemi.

KVANTKEMI ANVÄNDS NU brett inom kemin – till exempel inom läkemedelsdesign, katalys, materialvetenskap, atmosfärkemi, spektroskopi och nanoteknik – och har blivit ett centralt verktyg i modern kemisk forskning.

En välkänd framgångssaga är etablerad kvantmekanisk förståelse av molekylers UV-absorption och reaktivitet. Denna utgjorde en nödvändig grund för förståelsen av hur det antarktiska ozonhålet uppkom på 1980-talet. Det i sin tur bidrog till Montrealprotokollet 1987 där utsläpp av klorofluorokolföreningar (CFC) fasades ut globalt. Därefter har en tydlig återhämtning av stratosfärens ozonlager observerats och Nobelpris i kemi gavs till Molina, Rowland och Crutzen 1995.

Sedan den första molekylen, CH, identifierades i det interstellära mediet 1937 har omkring 350 distinkta molekyler upptäckts i rymden genom astronomisk spektroskopi. Antalet växer stadigt med hjälp av förbättrade teleskop och kvantkemiska beräkningar som många gånger varit avgörande för identifieringen av molekyler, exempelvis HCO^+.

2013 ÅRS NOBELPRIS belönade utvecklingen av multiskalmodeller – särskilt den så kallade QM/MM-metodiken, alltså kvantmekanik kombinerad med klassisk molekylmekanik. Metoden används bland annat för rationell läkemedelsdesign och förståelse av enzymers aktiva centra.

Upptäckten och utvecklingen av kvantprickar ledde till 2023 års Nobelpris i kemi där en viktig tillämpning är QLED bildteknik. Andra tillämpningar är inriktade på forskning och kliniskt bruk, som tumörvisualisering och fluorescensstyrd kirurgi.

I vissa tillämpningar ingår också kvantdynamiska studier där atomrörelsen behandlas kvantmekaniskt. Det innebär att även kärnorna rör sig, och kvantmekaniska effekter såsom tunnling kan hanteras för kemiska reaktioner. Det ger möjlighet till mycket hög precision i beräkningar av kemiska reaktionshastigheter – förutsatt att tillräckligt välbestämda potentialenergiytor finns tillgängliga. Sådana beräkningar av reaktionshastigheter är dock endast möjliga för små molekyler. Dagens kvantkemi drar stor nytta av maskininlärning, till exempel för att skapa potentialenergiytor. Det ska också nämnas att kvantdatorer testas för små molekyler, men området är ännu i ett tidigt stadium.

KVANTKEMIN ÄR I DAG en av de mest centrala och tvärvetenskapliga delarna av modern kemi. Kvantkemister fortsätter att driva både metodutveckling och nya tillämpningar vidare mot nya horisonter. Det första seklet har medfört fantastiska framsteg. Hur långt nästa sekel kommer att ta oss är svårt att sia om.

Gunnar Nyman är professor i fysikalisk kemi vid Göteborgs universitet.



En matematikmaskin vid Kvantkemiska laboratoriet på Uppsala universitet 1958. Vem mannen på bilden är framgår inte – men kanske vet läsarna av Kemisk Tidskrift?

FOTO: UPPSALA-BILD/UPPLANDSMUSEET