

Chemie

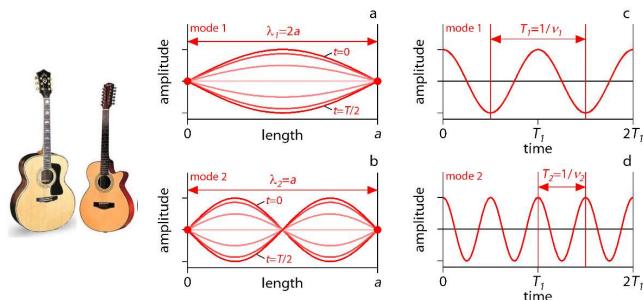
Atomen en ionen 2

prof. Zeger Hens | zeger.hens@ugent.be | www.nano.ugent.be

1

Golfmechanica

Wiskundige beschrijving van staande golven



$$A(x, t) = A_x(x)A_t(t) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \sin(2\pi v t)$$

Ruimtelijk profiel verschilt voor verschillende staande golven

$$A_x(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$\frac{d^2 A_x}{dx^2} = -A \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$\frac{d^2 A_x}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A_x$$

Algemene vergelijking om ruimtelijke staande-golf profielen te bepalen

2

2

Golfmechanica

Staande golven voor deeltjes

golf-deeltje relatie

$$p = \frac{h}{\lambda} \text{ (de Broglie)}$$

Schroedinger vergelijking voor staande deeltjesgolven

Basis voor begrijpen atomaire en moleculaire structuur

Ruimtelijk profiel voor staande deeltjesgolven

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 p_x^2 \psi(x)$$

$$(\varepsilon_{kin} = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{p_x^2}{2m})$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_{kin} \psi(x)$$

$$(\varepsilon = \varepsilon_{kin} + \varepsilon_{pot})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = \varepsilon \psi(x)$$



3

3

Golfmechanica

Hoe Schroedinger vergelijkingen opstellen?

1. Schrijf de *kinetische energieterm* neer (steeds dezelfde)
2. Voeg de geschikte *potentiële energieterm* toe (verschillend voor verschillende kwantumsystemen)
3. Vind *golffuncties* $\psi(x)$ als functies die door manipulaties in het linkerlid omgezet worden in een veelvoud van zichzelf
4. Interpreteer de evenredigheidscoëfficiënt als de *energie* van het kwantumsysteem

Combinatie van golffunctie en energie karakteriseert een toestand van een atoom of molecule



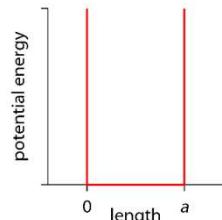
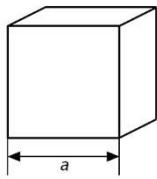
4

4

2

Het elektron-in-een-doos | een modelsysteem

Golfmechanische beschrijving



Opgesloten elektron

- Geen krachten op elektron in de doos
- Maar – elektron kan niet uit de doos
- Randen ~ oneindig hoge energiebarrières



Schroedinger vergelijking in de doos ($V(x) = 0$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \varepsilon \psi(x)$$

heeft als oplossingen

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} x\right)$$

Maar voorwaarde op randen van de doos:

$$\psi(0) = 0 \quad \text{en} \quad \psi(a) = 0$$

5

5

Het elektron-in-een-doos | een modelsysteem

Eigenfuncties en eigenenergieën

Oplossingen:

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} x\right)$$

Maar voorwaarde op randen

$$\psi(0) = 0 \quad \text{en} \quad \psi(a) = 0$$

Laat slechts oplossingen toe als:

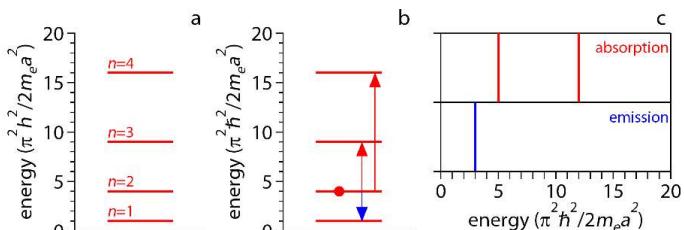
$$\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} a = n\pi$$



kwantumgetal

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$$

Randvoorwaarden geven discrete toestanden / staande golven



6

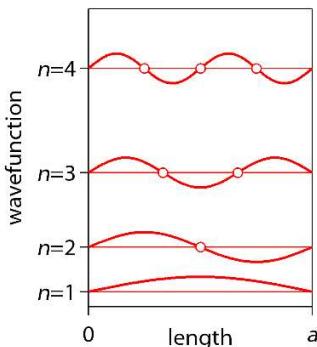
6

Het elektron-in-een-doos | een modelsysteem

Eigenfuncties en eigenenergieën

Randvoorwaarden geven discrete toestanden / staande golven

$$\psi_n = A_n \sin \frac{n\pi}{a} x$$



- Wiskundig equivalent aan elastische golven op een snaar
- De laagste energie-toestand heeft geen nulenergie
- Golffuncties met meer nullen (nodes) hebben een hogere energie

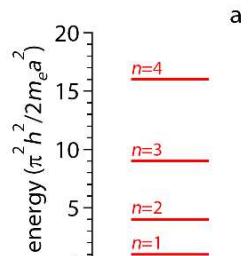


7

7

Het elektron-in-een-doos | een modelsysteem

Opsluitingsenergie



$$\epsilon_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

- Voor 1 kg object in een 1 meter grote doos:
 - $\epsilon_1 = \frac{1.05^2 \pi^2}{2 \times 1 \times 1^2} 10^{-37}$ [J]
 - Verwaarloosbaar
- Afmetingen elektrondoosjes met 1 eV opluitingsenergie:
 - $a = \frac{1.05\pi}{\sqrt{2 \times 9.3 \times 1.6}} 10^{-9}$ [m] = 0.48 nm
 - Afmeting kleine moleculen

Atomen/molecule ~ doosjes die elektronen opluiten



8

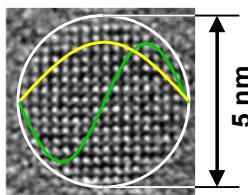
8

Colloidal Quantum Dots | Basics

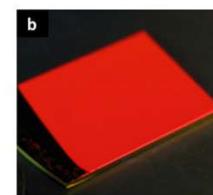
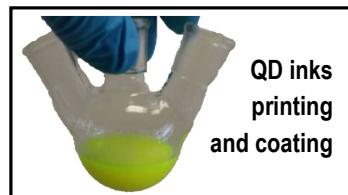
Quantum Dots

Colloidal

Size-Tunable Optical Properties



Synthesis by wet chemistry



Printable semiconductors



extensive materials library / advanced shape control
complex heterostructures / versatile processing

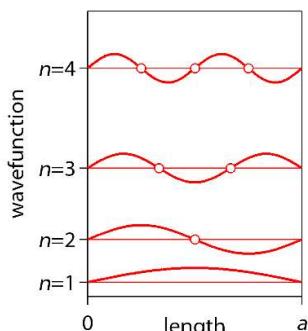
9

9

De betekenis van de golffunctie

De waarschijnlijkheidsinterpretatie

- $\psi(x)$ verschilt van nul enkel daar waar elektron kan zijn
MAAR



- $\psi(x)$ wisselt positieve en negatieve waarden af
DUS

- $\psi(x)$ kan **geen** ruimtelijke elektronverdeling voorstellen
ANDERZIJDS

- $\psi^2(x)$ is altijd positief
ZODAT

- $\psi^2(x)$ kan **wel** een ruimtelijke elektronverdeling voorstellen

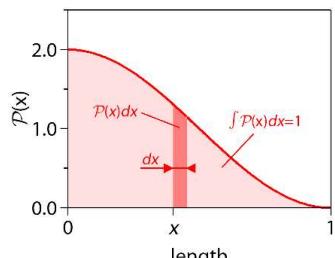


10

10

De betekenis van de golffunctie

Waarschijnlijkheidsverdeling



$$\mathcal{P}(x) = \psi^2(x)$$

- x is een continue veranderlijke langsheen lengte ve doos
DAAROM
- kans om elektron op positie x te treffen is **nul**
MAAR
- kans $\mathcal{P}([x, x + dx])$ om elektron in interval $[x, x + dx]$ te treffen is evenredig met dx :

$$\mathcal{P}([x, x + dx]) = \mathcal{P}(x)dx$$
- $\mathcal{P}(x) = \text{waarschijnlijkheidsverdeling}$ van het elektron



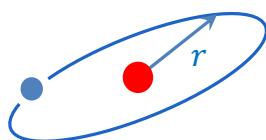
11

11

Het waterstofatoom

De Schroedinger vergelijking

Planetair beeld H-atoom



$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Enkel Coulomb interactie behouden

Staande elektrongolf

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|} \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r})$$

compacte notatie
kinetische energie
in 3 dimensies

Coulomb
interactie

energie van
staande golf
oplossing

Beschreven door Schroedinger vgl.



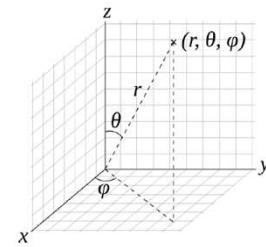
12

12

Het waterstofatoom

De eigentoestanden

1. Sferisch symmetrisch probleem, opgelost in **bolcoördinaten**
2. Zowel $\psi(\mathbf{r})$ als afgeleiden moeten continue functies zijn
3. Voor $r \rightarrow \infty$ moet $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow 0$
4. Golffunctie periodisch in polaire hoek θ
5. Golffunctie periodisch in azimutale hoek φ



- 3 voorwaarden = 3 kwantumgetallen (n, l, m_l)
- Golffuncties product van afstandsafhankelijk- en hoekafhankelijk deel

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

Het waterstofatoom

De kwantumgetallen

Symbool	Naam	Mogelijke waarden
n	Hoofdkwantumgetal	1,2,3, ...
l	Nevenkwantumgetal	0,1,2, ..., $n - 1$
m_l	Magnetisch kwantumgetal	$-l, -l + 1, \dots, l - 1, l$

Kwantum getal	Naam	0	1	2	3	4	...
n	Schil	—	K	L	M	N	...
l	Subschil	s	p	d	f	g	...

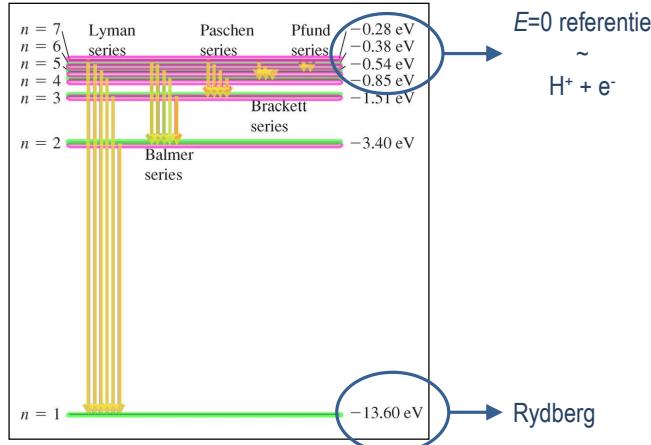
Het waterstofatoom

Het energiespectrum

$$\varepsilon_n = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \frac{1}{n^2}$$

- Discrete toestanden enkel gekenmerkt door hoofdkwantumgetal n
- Energie schaalt met Z^2

Identiek aan naieve modellen



15

15

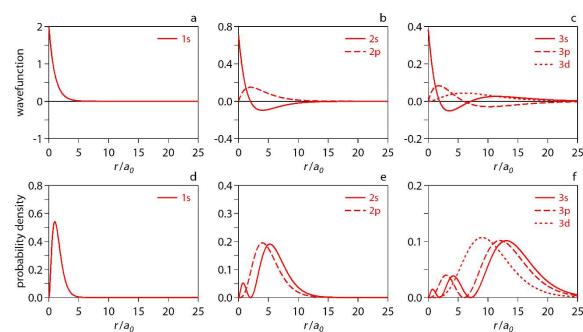
Het waterstofatoom

De radiale golffuncties

- Bohrstraal meet radiale voetafdruk
$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.05 \text{ nm}$$
- Orbitalen functie van Z
- Orbitalen meer omvangrijk in hogere schillen
- Meer nullen naarmate n stijgt
- s orbitalen niet-nul in de oorsprong
- p en d orbitalen nul in de oorsprong



$R_{n,l}$	Expression	$R_{n,l}$	Expression
$R_{1,0}$	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	$R_{3,0}$	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Z}{a_0} r + 2 \left(\frac{Z}{a_0} r \right)^2 \right) e^{-Zr/3a_0}$
$R_{2,0}$	$\frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r \right) e^{-Zr/2a_0}$	$R_{3,1}$	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Z}{a_0} r \right) \frac{Z}{a_0} r e^{-Zr/3a_0}$
$R_{2,1}$	$\frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} r e^{-Zr/2a_0}$	$R_{3,2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{a_0} r \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$



16

16

Het waterstofatoom

De angulaire golffuncties

Y_{l,m_l}	Expression	Y_{l,m_l}	Expression
$Y_{0,0} (s)$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$Y_{0,0} (s)$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$Y_{1,0} (p_0)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$Y_{1,0} (p_z)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
$Y_{1,1} (p_1)$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos \theta e^{i\phi}$	$Y_{1,\cos\phi} (p_x)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \cos \phi$
$Y_{1,-1} (p_{-1})$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos \theta e^{-i\phi}$	$Y_{1,\sin\phi} (p_y)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \sin \phi$
$Y_{2,0} (d_0)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$Y_{2,0} (d_{z^2})$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$Y_{2,1} (d_1)$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{i\phi}$	$Y_{2,\cos\phi} (d_{xz})$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$
$Y_{2,-1} (d_{-1})$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{-i\phi}$	$Y_{2,\sin\phi} (d_{yz})$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$
$Y_{2,2} (d_2)$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$	$Y_{2,\cos 2\phi} (d_{x^2-y^2})$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
$Y_{2,-2} (d_{-2})$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$	$Y_{2,\sin 2\phi} (d_{xy})$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

- Angulaire golffuncties bij kwantumgetallen (l, m_l) zijn complexe functies
- Chemici gebruiken reële functies die lineaire combinaties zijn
- Angulaire golffuncties identiek voor elk sferisch symmetrisch kwantumsysteem

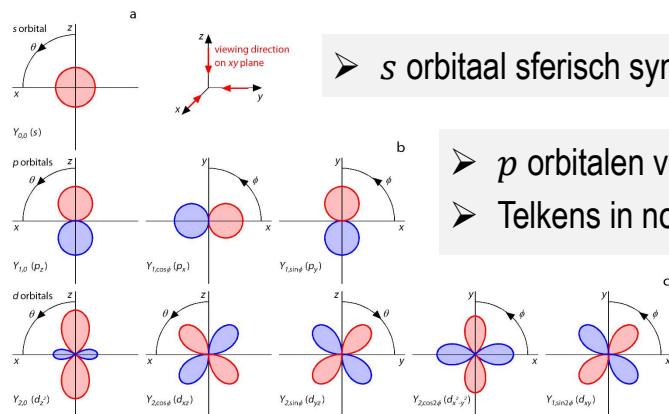


17

17

Het waterstofatoom

De angulaire golffuncties



➤ s orbitaal sferisch symmetrisch

➤ p orbitalen verschillen in oriëntatie
➤ Telkens in nodaal vlak en +/- lobe

➤ d orbitalen meer ingewikkeld
➤ 2 nodale vlakken en +/- lobes



18

18

Het waterstofatoom

Het belang van de kwantum mechanica van het H-atoom

1. Elementen met hoger atoomgetal behouden de orbitaalstructuur van waterstof
2. Opbouw van moleculen wordt begrepen op basis van de orbitaalstructuur van de samenstellende atomen
3. Opbouw van vaste stoffen wordt begrepen op basis van de orbitaalstructuur van de samenstellende atomen



19