

Chemie

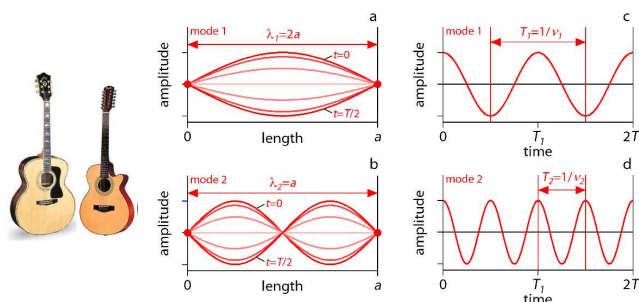
Atomen en ionen 2

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

1

Golfmechanica

Wiskundige beschrijving van staande golven



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

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

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

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

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

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

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

Golfmechanica

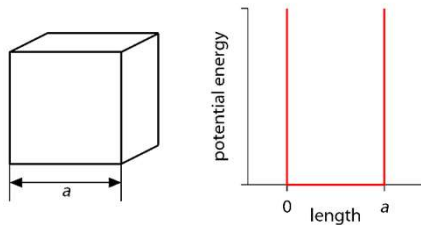
Hoe Schroedinger vergelijkingen opstellen?

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 molecuul

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

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

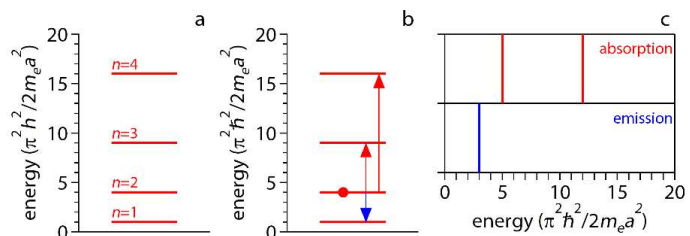
Laat slechts oplossingen toe als:

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

kwantumgetal

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

Randvoorwaarden geven discrete toestanden / staande golven



6

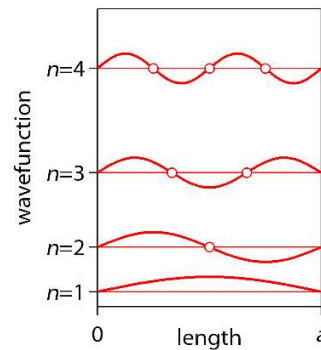
6

Het elektron-in-een-doos | een modelsysteem

Eigenfuncties en eigenenergieën

Randvoorwaarden
geven discrete
toestanden /
staande golven

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

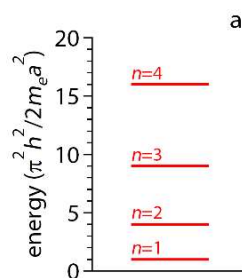


- Wiskundig equivalent aan elastische golven op een snaar
- De laagste energie-toestand heeft geen nulenergie
- Golf functies met meer nullen (nodes) hebben een hogere energie

7

Het elektron-in-een-doos | een modelsysteem

Opsluitingsenergie



$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

- Voor 1 kg object in een 1 meter grote doos:

$$\varepsilon_1 = \frac{1.05^2 \pi^2}{2 \times 1 \times 1^2} 10^{-37} \text{ [J]}$$

➤ Verwaarloosbaar

- Afmetingen elektrondoosjes met 1 eV opsluitingsenergie:

$$\varepsilon_1 = \frac{1.05^2 \pi^2}{2 \times 9.3 \times 1.6} 10^{-9} \text{ [m]} = 0.48 \text{ nm}$$

➤ Afmeting kleine moleculen

Atomen/moleculen ~ doosjes die elektronen opsluiten

8

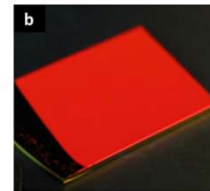
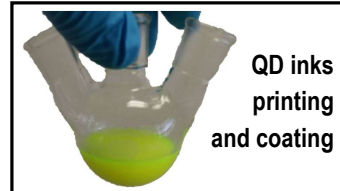
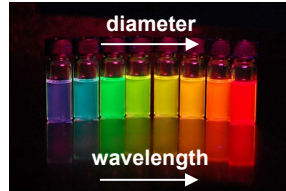
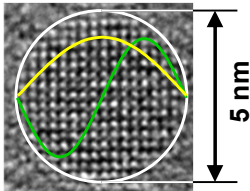
Colloidal Quantum Dots | Basics

Quantum Dots

Colloidal

Size-Tunable Optical Properties

Synthesis by wet chemistry

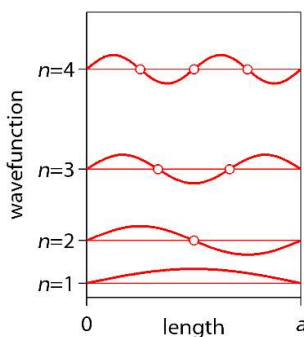


Printable semiconductors

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

De betekenis van de golffunctie

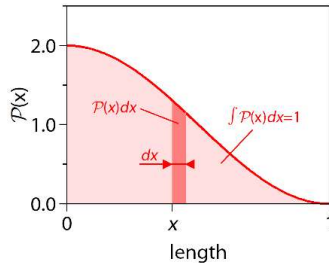
De waarschijnlijkheidsinterpretatie



- $\psi(x)$ verschilt van nul enkel daar waar electron kan zijn
MAAR
- $\psi(x)$ wisselt positieve en negatieve waarden af
DUS
- $\psi(x)$ kan **geen** ruimtelijke elektronverdeling voorstellen
ANDERZIJD
- $\psi^2(x)$ is altijd positief
ZODAT
- $\psi^2(x)$ kan **wel** een ruimtelijke elektronverdeling voorstellen

De betekenis van de golffunctie

Waarschijnlijkheidsverdeling



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

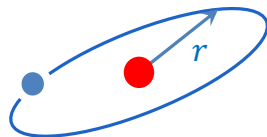
- x is een continue veranderlijke langsheen lengte ve doos
DAAROM
- kans om elektron op positie x te treffen is **nul**
MAAR
- kans $P([x, x + dx])$ om elektron in interval $[x, x + dx]$ te treffen is evenredig met dx :
 $P([x, x + dx]) = \mathcal{P}(x)dx$
- $\mathcal{P}(x) = \textbf{waarschijnlijkheidsverdeling}$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

11

Het waterstofatoom

De Schroedingervergelijking

Planetair beeld H-atoom



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

Enkel Coulomb interactie behouden

Staande elektrongolf

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

compacte notatie
kinetische energie
in 3 dimensies

Coulomb
interactie

energie van
staande golf
oplossing

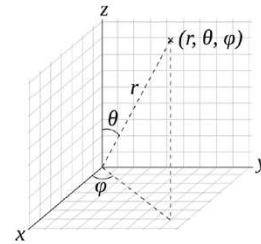
Beschreven door Schroedinger vgl.

12

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. Golf functie periodisch in polaire hoek θ
5. Golf functie periodisch in azimuthale hoek φ



- 3 voorwaarden = 3 kwantumgetallen (n, l, m_l)
- Golf functies 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 | ... |

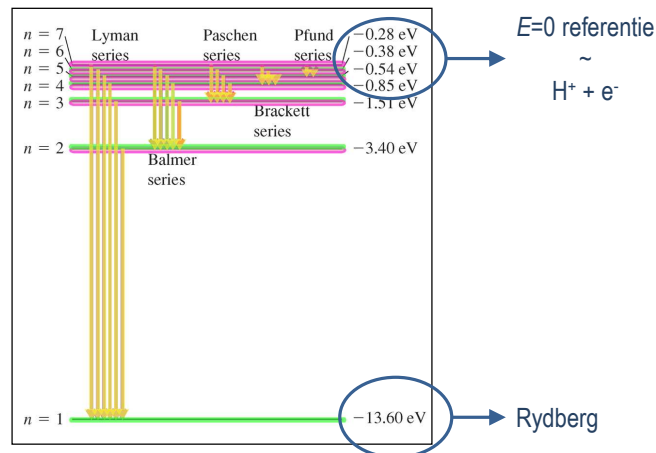
Het waterstofatoom

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 schaaft met Z^2

Identiek aan naieve modellen



15

15

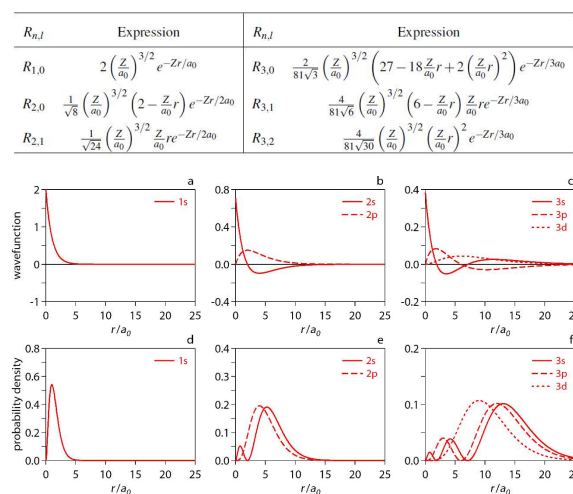
Het waterstofatoom

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



16

16

Het waterstofatoom

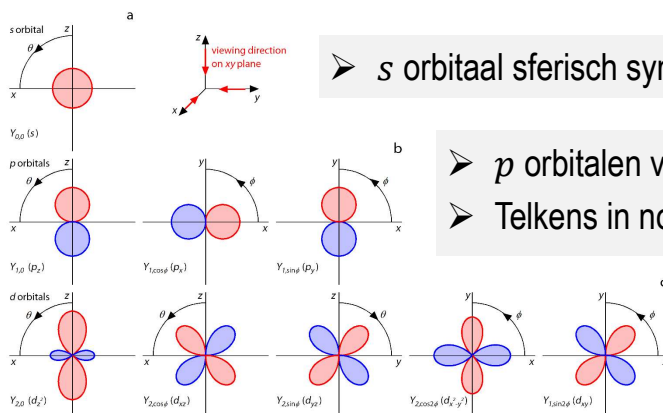
De angulaire golffuncties

| 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

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

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