

SCPY321 Atomic and Molecular Physics

“Molecules”

Experimental Facts :

(i) มีการ “รวมตัว” ของ “atoms” เป็น “molecules”

(ii) “จำนวน atoms ที่มารวมกันเป็น molecules” ตั้งแต่ “2 atoms” ถึง “ 10^{10} atoms”

“2 atoms” → “diatomic” molecules เช่น H_2 , O_2 , N_2 , NO , CO , HCl , ...

“ 10^{10} atoms” → “molecules” ของ “deoxyribonucleic acid (DNA)”

คำถาม : ทำไม atoms จึง “รวมกัน” เป็น molecules?

คำตอบ : เพราะ เมื่อรวมกันเป็น molecules แล้ว มี “เสถียรภาพ (stability)” มากขึ้น

→ มี “พลังงาน” ลดลง ↔ มี “มวล” ลดลง

→ $E_{molecule} < \sum E_{atom}$ ↔ $m_{molecule} < \sum m_{atom}$

“Molecular Binding Energy, E_b ”

พลังงาน “ที่ต้องใช้” ในการ “แยกสลาย” molecule (แยกออกเป็น “free” atoms)

$$E_b = \sum m_{atom} c^2 - m_{molecule} c^2 = \{ \sum m_{atom} - m_{molecule} \} c^2$$

โดยทั่วไป “ระดับขนาด (order of magnitude)” ของ “ E_b ” คือ “few electronvolts”

เมื่อ “atoms” มา “รวมกัน” เป็น “molecules” เราพบว่า

มี “Molecular Bond” เกิดขึ้น (ระหว่าง atoms ที่มารวมกันเป็น molecule)
(เป็นผลจาก “การจัดเรียงตัวใหม่ของ electrons” ใน “configuration” ที่มีพลังงานลดลง)

“Molecular Bond Length”

“ระยะ” ระหว่าง “nuclei ของ atoms” (ที่มา “รวมกัน” เป็น “molecule”)

โดยทั่วไป “ระดับขนาด” ของ “molecular bond length” คือ “few angstrom”

Molecule	Formula	Bond	Length (Å)	Strength (eV)
Hydrogen	H ₂	H–H	0.75	4.5
Nitrogen	N ₂	N–N	1.10	9.8
Oxygen	O ₂	O–O	1.20	5.2
Fluorine	F ₂	F–F	1.40	1.6
Chlorine	Cl ₂	Cl–Cl	2.00	2.5
Carbon monoxide	CO	H–H	1.10	11.1
Methane	CH ₄	H–CH ₃	1.10	4.5
Water	H ₂ O	H–OH	0.96	5.2

“Classification of Molecular Bonds”

เราแบ่ง “ชนิด” ของ “molecular bonds” ตาม “ลักษณะการจัดเรียงตัวของ electrons” (type of electron configuration) ได้เป็น

(1) “Ionic Bond”: จะเกิดขึ้นเมื่อ

“atoms ที่จะมารวมกันเป็น molecule” สามารถถูก “ionized” ได้ง่าย”

(ถูกทำให้ “มีประจุ” → กลายเป็น “ions”)

โดย

“atom ชนิดหนึ่ง” พร้อมทั้งจะ “ให้ electron”

(กลายเป็น “positive-charged” ion)

ในขณะที่

“atom อีกชนิดหนึ่ง” พร้อมทั้งจะ “รับ electron”

(กลายเป็น “negative-charged” ion)

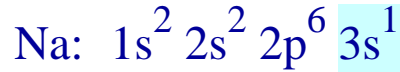
→

มี “attractive Coulomb force” ระหว่าง “positive-charged” ion

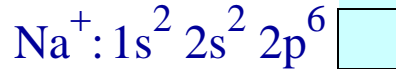
และ “negative-charged” ion

ตัวอย่าง “Sodium Chloride (NaCl)” {“Sodium (Na)” รวมกับ “Chloride (Cl)”}

→ “electron configuration” ของ “Na” ซึ่งมี “Z (atomic number) = 11” คือ



→ “Na” พร้อมทั้งจะ “ให้/เสีย 3s electron” แล้วกลายเป็น “Na⁺”



ซึ่งมี “filled (closed) electronic subshell” (ซึ่ง “เสถียรกว่า”)

→ “electron configuration” ของ “Cl” ซึ่งมี “Z (atomic number) = 17” คือ



→ “Cl” พร้อมทั้งจะ “รับ electron อีกหนึ่งตัว” กลายเป็น “Cl⁻”



ซึ่งมี “filled (closed) electronic subshell”

→ มี “attractive Coulomb force” ระหว่าง “Na⁺” และ “Cl⁻” → “NaCl”

(2) “Covalent Bond”: จะเกิดขึ้นเมื่อ

“atoms ที่จะมารวมกันเป็น molecule” “ถูก ionized” ได้ยาก
ดังนั้น จะใช้ “electrons ชั้นนอกสุด (valence electrons)” ร่วมกับ

ตัวอย่าง “Diatomic Molecules” ที่ประกอบด้วย “atoms ชนิดเดียวกัน” (เช่น H_2 , N_2 ,
และ O_2 เป็นต้น) มี “แนวโน้ม” ที่จะเกิด “covalent bond” ทั้งนี้เพราะ

ไม่มี “atom ใด” ที่มี “แนวโน้ม” ที่จะ “รับ electron”
หรือ “เสีย electron” มากกว่า “อีก atom หนึ่ง”

โดยทั่วไป “molecular bond” ใน “molecules ขนาดใหญ่” มักเป็นแบบ “covalent”

(3) “van de Waals Bond”: พบใน “ของเหลว (liquids)” และ “ของแข็ง (solids)”
ที่ “อุณหภูมิต่ำๆ” – เป็น molecular bond ที่ “ค่อนข้างอ่อน (relatively weak)”

(4) “Hydrogen Bond”: เกิดขึ้นระหว่าง “atoms” ใน “organic molecules”

(5) “Metallic Bonds”: “หลายๆ atoms” ใช้ “valence electrons” ร่วมกัน
– พบใน “โลหะ”

Type of Bonding	Physical Mechanism	Example
Ionic	Electron transfer	NaCl, HCl
Covalent	Electron sharing (highly localized)	H ₂ , N ₂ , O ₂
Van der Waals	Dipole attraction	H ₂ O
Hydrogen	Hydrogen atom link	DNA
Metallic	Electron sharing by many atoms (weakly localized)	Metal crystal

→ Most molecules are a “mixture” of “two or more” bonding types. ←

ไม่ว่า “molecular bond” ระหว่าง “atoms” ใน “molecules” จะเป็นแบบใด เราสามารถเรียนรู้เกี่ยวกับ “สมบัติ (properties)” ของ “molecules” ได้ โดยการศึกษา

การดูดกลืน (absorption)

การคาย (emission)

การกระเจิง (scattering)

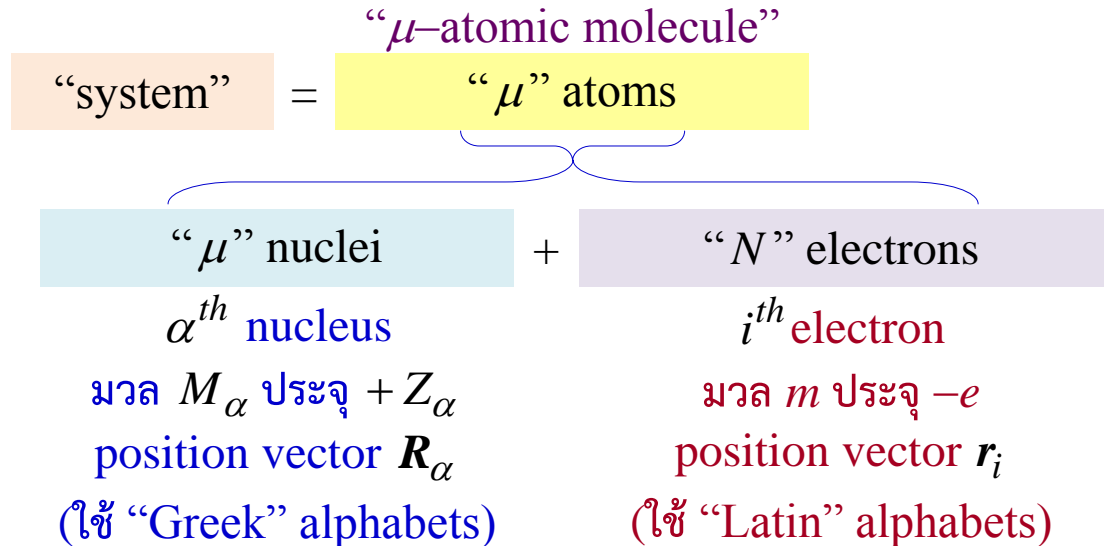
คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า
(electromagnetic waves)

ของ “molecules”



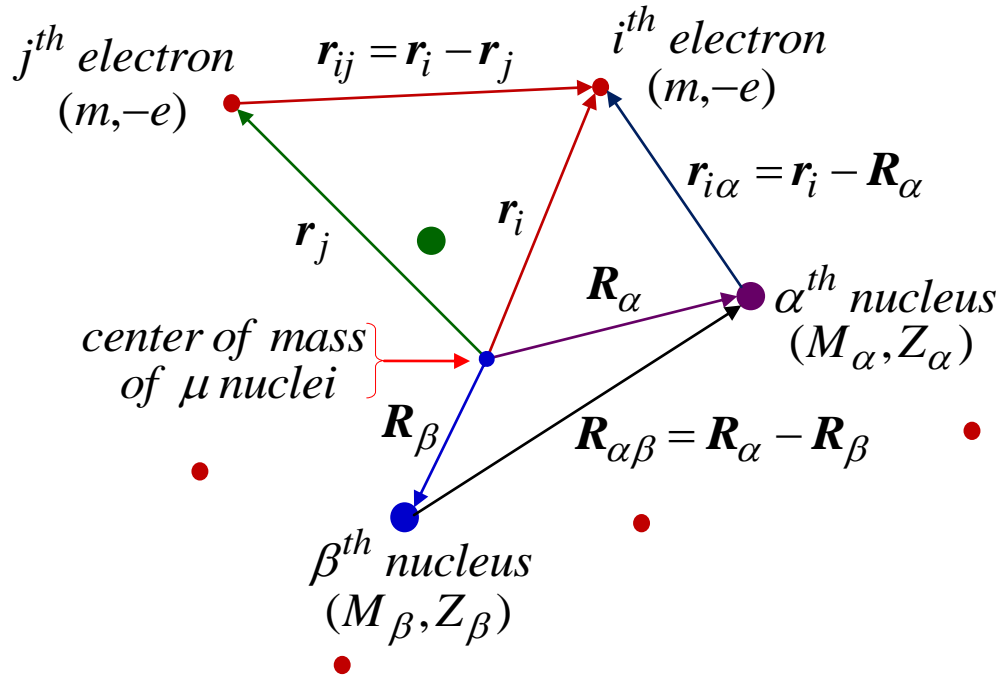
“Molecular Spectroscopy”

“Schrödinger Equation” สำหรับ “Molecule”



ในการระบุ “ตำแหน่ง ” ของ “ μ nuclei” และ “ N electrons” จะเลือกใช้ “จุดศูนย์กลางมวล (center of mass)” ของ “ μ nuclei” เป็น “จุดกำเนิด” ของ “กรอบอ้างอิง”

เนื่องจาก $M_\alpha \gg m$ (สำหรับ ทุก “ α ”) ดังนั้น ใน “การประมาณขั้นต้น” จะประมาณว่า
 ทุก nuclei ~ “ไม่เคลื่อนที่” และดังนั้น “จุดศูนย์กลางมวลของ μ nuclei” ~ อยู่กับที่



ถ้า “คิดเฉพาะ Coulomb interactions” ระหว่าง “ μ nuclei” และ “ N electrons”
 {ไม่คิด “magnetic interactions” ซึ่งมี “ขนาดเล็ก” (เป็น “relativistic corrections”)}
 จะได้ว่า “Hamiltonian” ของ “ μ -atomic molecule” จะประกอบด้วย

(1) “Kinetic Energy” ของ “ μ nuclei” :

$$K_n(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} K_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right); \quad \mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\mu}\}$$

(2) “Kinetic Energy” ของ “ N electrons” :

$$K_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N K_i = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right); \quad \mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$$

(3) “Electron–Electron” Repulsive (Coulomb) Interaction :

$$H_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i < j=1}^N \left(\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \right); \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

(4) “Electron–Nucleus” Attractive (Coulomb) Interaction :

$$H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_{\alpha} e^2}{(4\pi\epsilon_0) r_{i\alpha}} \right); \quad r_{i\alpha} = |\mathbf{r}_{i\alpha}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|$$

(5) “Nucleus–Nucleus” Repulsive (Coulomb) Interaction :

$$H_{nn}(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha < \beta = 1}^{\mu} \left(\frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{(4\pi\epsilon_0) R_{\alpha\beta}} \right); \quad R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_{\alpha\beta}| = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|$$

นั่นคือ

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = K_n(\mathbf{R}) + K_e(\mathbf{r}) + H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_{nn}(\mathbf{R})$$

และ “time-independent Schrödinger equation” ที่ต้องแก้ คือ

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$\{K_n(\mathbf{R}) + K_e(\mathbf{r}) + H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_{nn}(\mathbf{R})\} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

“Born-Oppenheimer Approximation”

เนื่องจาก $M_\alpha \gg m$ (สำหรับ ทุก “ α ”) ดังนั้น

“การเคลื่อนที่ของ nuclei” จะ “ช้ามาก” เมื่อเทียบกับ “การเคลื่อนที่ของ electrons”
ซึ่งจะเป็นผลให้ ในการศึกษา “การเคลื่อนที่ของ electrons” ในขั้นต้น สามารถประมาณว่า
ทุก nuclei “ไม่เคลื่อนที่” หรือ “อยู่กับที่ (fixed in space)”

และทำให้สามารถ

“แยก” ศึกษา “การเคลื่อนที่ของ electrons” และ “การเคลื่อนที่ของ nuclei”

ขั้นตอนของการศึกษา molecules โดยใช้ “Born-Oppenheimer Approximation”

ขั้นที่ 1 ศึกษา “การเคลื่อนที่ของ electrons” ใน “frozen nuclear configuration”

(คิดว่า/ถือว่า “nuclei อยู่กับที่” $\rightarrow \mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu\} = \text{constant}$)

ขั้นที่ 2 ศึกษา “การเคลื่อนที่ของ nuclei”

ภายใต้ “Born-Oppenheimer approximation” จะสามารถเขียน “time-independent wavefunction ของ molecule” เป็น

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu) = \psi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu) \psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu)$$

หรือ

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

เมื่อ

$$\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu) \text{ คือ “electronic” wavefunction}$$

และ

$$\psi_n(\mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu) \text{ คือ “nuclear” wavefunction}$$

ดังนั้น “time-independent Schrödinger equation ของ molecule” จะมีรูปเป็น

$$\begin{aligned} \{K_n(\mathbf{R}) + K_e(\mathbf{r}) + H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_{nn}(\mathbf{R})\} \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ = E \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned}$$

$$\{K_n + K_e + H_{ee} + H_{en} + H_{nn}\} \psi_n \psi_e = E \psi_n \psi_e$$

พิจารณาผลของ “ $K_n(\mathbf{R})$ ” {ซึ่งเกี่ยวข้องกับ “การหาอนุพันธ์ (differentiation)” เทียบกับ “ตำแหน่งของ nuclei”} ต่อ “wavefunction ของ molecule”

$$K_n(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) \psi_n \psi_e$$

$$K_n(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha \right) \bullet \{ (\nabla_\alpha \psi_n) \psi_e + \psi_n (\nabla_\alpha \psi_e) \}$$

$$K_n(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \right) \{ (\nabla_\alpha^2 \psi_n) \psi_e + (\nabla_\alpha \psi_n) (\nabla_\alpha \psi_e) + (\nabla_\alpha \psi_n) (\nabla_\alpha \psi_e) + \psi_n (\nabla_\alpha^2 \psi_e) \}$$

$$K_n(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e K_n \psi_n - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \left(\frac{\hbar^2}{M_\alpha} \right) (\nabla_\alpha \psi_n) (\nabla_\alpha \psi_e) + \psi_n K_n \psi_e$$

ภายใต้การประมาณว่า

“electrons เห็น nuclei ~ อยู่กับที่” $\{\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sim \text{ไม่เปลี่ยนกับ } \mathbf{R}\}$

จะได้ว่า

$$\nabla_{\alpha} \psi_e \approx 0 \approx \nabla_{\alpha}^2 \psi_e$$

นั่นคือ

$$K_n(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e K_n \psi_n = \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) K_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R})$$

พิจารณาผลของ “ $K_e(\mathbf{r})$ ” {ซึ่งเกี่ยวข้องกับ “การหาอนุพันธ์ (differentiation)” เทียบกับ “ตำแหน่งของ electrons”} ต่อ “wavefunction ของ molecule” จะได้

$$K_e(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{R}) K_e(\mathbf{r}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$K_e(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{R}) K_e(\mathbf{r}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n K_e \psi_e$$

ดังนั้น “time-independent Schrödinger equation” ของ “molecule” ภายใต้ “Born-Oppenheimer approximation” จะมีรูปเป็น

$$\{K_n(\mathbf{R}) + K_e(\mathbf{r}) + H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_{nn}(\mathbf{R})\} \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$



$$\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) K_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R}) + \psi_n(\mathbf{R}) K_e(\mathbf{r}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \{H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_{nn}(\mathbf{R})\} \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi_n(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$\begin{array}{ccccccccc} \textcircled{1} & & \textcircled{2} & & \textcircled{3} & & \textcircled{4} & & \textcircled{5} \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & & & & \\ \psi_e K_n \psi_n + \psi_n K_e \psi_e + H_{ee} \psi_n \psi_e + H_{en} \psi_n \psi_e + H_{nn} \psi_n \psi_e = E \psi_n \psi_e \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \textcircled{1} & & \textcircled{5} & & \textcircled{2} + \textcircled{3} + \textcircled{4} & & \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{4.5cm}} & & & & \\ \psi_e K_n \psi_n + \psi_e H_{nn} \psi_n + \psi_n \{K_e \psi_e + H_{ee} \psi_e + H_{en} \psi_e\} = E \psi_n \psi_e \end{array}$$

ถ้าพิจารณาว่า “electrons เคลื่อนที่ใน frozen nuclear configuration (nuclei อยู่กับที่)”
จะได้ว่า “electronic Hamiltonian, $H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ” คือ

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = K_e(\mathbf{r}) + H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$H_e = K_e + H_{ee} + H_{en}$$

และ “electronic” Schrödinger equation คือ

$$\{K_e(\mathbf{r}) + H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\} \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$\{K_e + H_{ee} + H_{en}\} \psi_e = E_e \psi_e$$

เมื่อ $E_e(\mathbf{R})$ คือ “electronic energy” {ขึ้นกับ “nuclear coordinates, \mathbf{R} ” ซึ่ง (ในขณะที่ทำการศึกษากฎतिकกรรมของ electrons) จะประมาณว่า “คงที่”}

ดังนั้น ภายใต้ “Born-Oppenheimer approximation” จะเขียน “time-independent Schrödinger equation ของ molecule” ในรูปของ “electronic energy, E_e ” ได้เป็น

$$\overset{\textcircled{1}}{\psi_e K_n \psi_n} + \overset{\textcircled{5}}{\psi_e H_{nn} \psi_n} + \underbrace{\overset{\textcircled{2} + \textcircled{3} + \textcircled{4}}{\psi_n \{K_e \psi_e + H_{ee} \psi_e + H_{en} \psi_e\}}}_{E_e \psi_e} = E \psi_n \psi_e$$

$$\psi_e K_n \psi_n + \psi_e H_{nn} \psi_n + \psi_n E_e \psi_e = E \psi_n \psi_e$$

หารตลอดด้วย “ ψ_e ” และ “จัดเทอม” จะได้ “nuclear” Schrödinger equation

“nuclear” Hamiltonian, $H_n(\mathbf{R})$

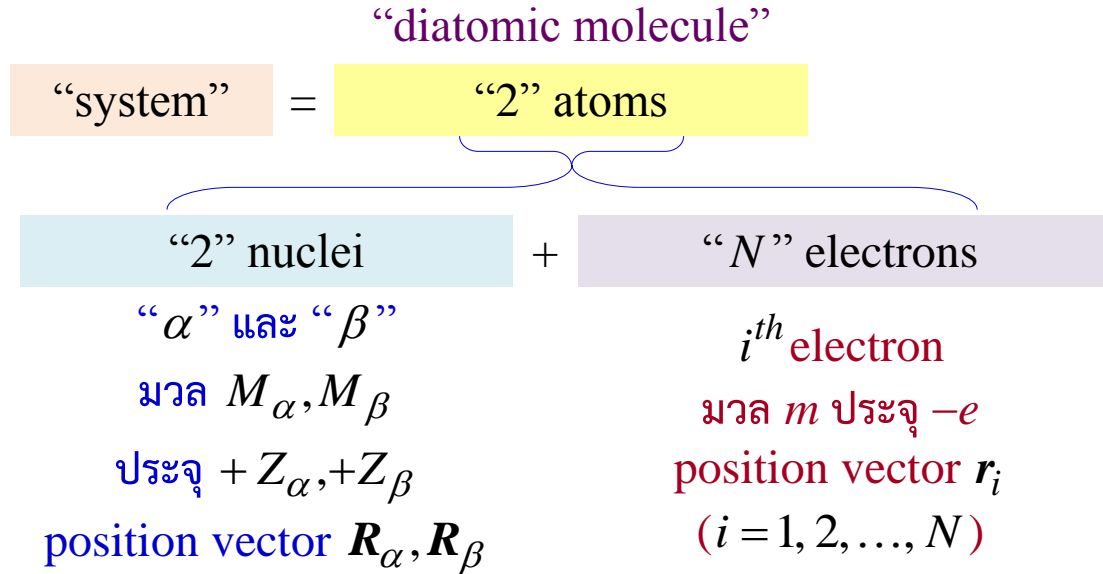
$\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu\}$

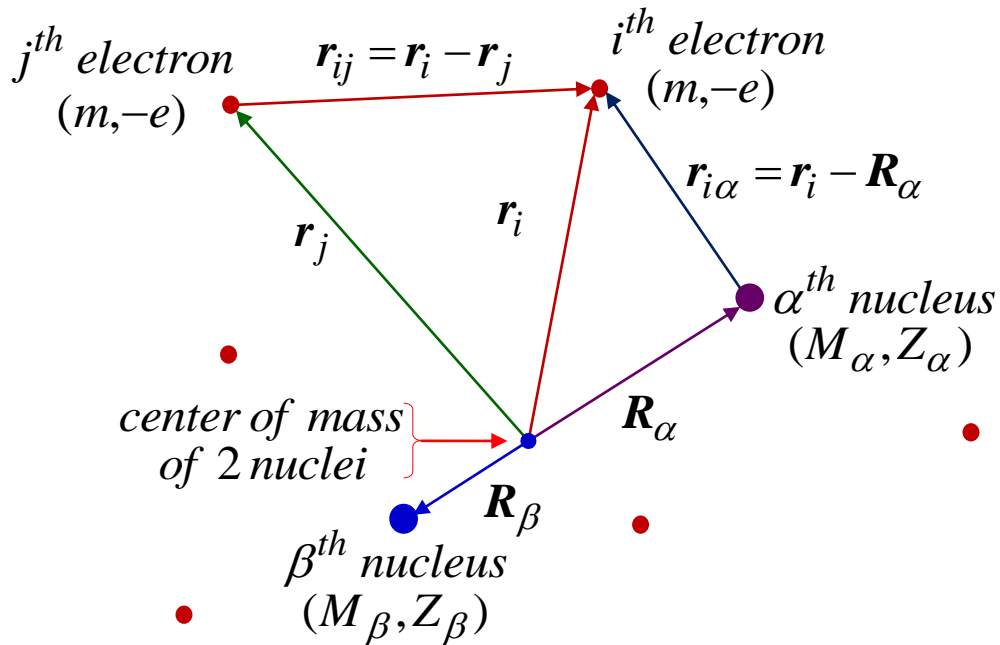
$$\{K_n(\mathbf{R}) + H_{nn}(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R})\} \psi_n(\mathbf{R}) = E \psi_n(\mathbf{R})$$

$V_{eff}(\mathbf{R})$ “total energy ของ molecule”

“Diatomic Molecules”

(The Simplest Molecule)





“Electronic” Hamiltonian :

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) = K_e(\mathbf{r}) + H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) ; \quad \mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$$

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i<j=1}^N \left(\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \right) - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{Z_\beta}{r_{i\beta}} \right)$$

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j=1}^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{Z_\beta}{r_{i\beta}} \right)$$

“Electronic” Schrödinger Equation :

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) = E_e(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta)$$

→ “ต้องแก้” เพื่อหา “ $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta)$ ” และ “ $E_e(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta)$ ” (electronic energy)

“Nuclear” Hamiltonian :

สำหรับกรณีของ “diatomic molecule”

การเคลื่อนที่ “รอบ center of mass” ของ “nucleus α ” และ “nucleus β ”



การเคลื่อนที่ “รอบจุดกำเนิด” ของ “อนุภาค” ที่มีมวลเท่ากับ “reduced mass”
โดยมี position vector เป็น “ \mathbf{R} ”

$$\mu = \frac{M_\alpha M_\beta}{M_\alpha + M_\beta}$$

$|\mathbf{R}| = R =$ ระยะทางระหว่าง “nucleus α ” กับ “nucleus β ”



$$H_n(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) \rightarrow H_n(\mathbf{R}) \quad \text{และ} \quad \psi_n(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) \rightarrow \psi_n(\mathbf{R})$$

$$H_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu) = K_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu) + H_{nn}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu) + E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu)$$



$$H_n(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) = K_n(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) + H_{nn}(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) + E_e(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta)$$



$$H_n(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\beta} \nabla_\beta^2}_{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2} + \underbrace{\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{(4\pi\epsilon_0)R} + E_e(R)}_{V_{eff}(R)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2$$

$$V_{eff}(R)$$

เป็น “Central Potential”



$$H_n(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_{eff}(R)$$

“Nuclear” Schrödinger Equation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_{eff}(R) \right] \psi_n(\mathbf{R}) = E \psi_n(\mathbf{R})$$

“total energy ของ molecule”

เนื่องจาก “ $V_{eff}(R)$ ” เป็น “central potential” ดังนั้น จะได้ว่า

nuclear “radial” wavefunction

$$\psi_n(\mathbf{R}) = \psi_n(R, \theta, \phi) = \mathfrak{R}(R) Y_{LM}(\theta, \phi)$$

“angular” wavefunction = “spherical harmonic”

$Y_{LM}(\theta, \phi)$ เป็น “simultaneous eigenfunctions” ของ L^2 และ L_z

$$L^2 Y_{LM}(\theta, \phi) = L(L+1)\hbar^2 Y_{LM}(\theta, \phi) \quad \text{และ} \quad L_z Y_{LM}(\theta, \phi) = M\hbar Y_{LM}(\theta, \phi)$$

“ L ” = “molecular” total angular momentum quantum number

“ M_L ” = “molecular” magnetic quantum number

$Y_{LM}(\theta, \phi)$ จะเกี่ยวข้องกับ “การหมุน (rotation)” ของ molecule (θ และ ϕ เปลี่ยน)

→ เรียกเป็น “rotational wavefunction”

“nuclear radial wavefunction, $\mathfrak{R}(R)$ ” จะหาได้จากการแก้สมการ

“nuclear radial Schrödinger equation”

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) + \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V_{eff}(R) \right] \mathfrak{R}(R) = E \mathfrak{R}(R)$$

$$V_{eff}(R) = \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{(4\pi\epsilon_0)R} + E_e(R)$$

$\mathfrak{R}(R)$ จะเกี่ยวข้องกับ “การสั่น (vibration)” ของ molecule (R เปลี่ยน)

→ เรียกเป็น “vibrational wavefunction”

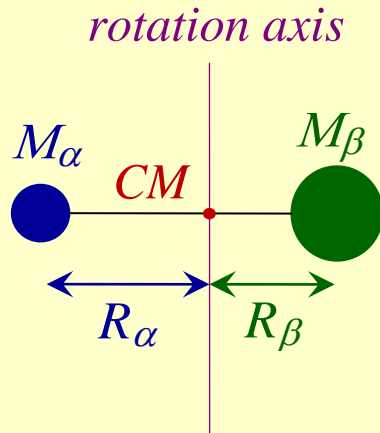
“พลังงานรวม (total energy)” ของ “diatomic molecule” จะประกอบด้วย 3 ส่วน คือ

- (1) “Electronic Energy, E_e ” : เกี่ยวข้องกับ “การจัดเรียงตัวของ electrons {ใน “ระดับพลังงานที่เป็นไปได้ (allowed energy levels)”} ใน molecule”
→ “ระดับขนาด (order of magnitude)” ของ E_e คือ eV
{พอๆ กับระดับขนาดของ “พลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเรียงตัวของ electrons ใน atoms”}
- (2) “Rotational Energy, E_{rot} ” : เกี่ยวข้องกับ “การเคลื่อนที่แบบหมุน (ของ nuclei) ของ diatomic molecule” รอบแกนที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวล
→ “ระดับขนาด (order of magnitude)” ของ E_{rot} คือ $10^{-3} - 10^{-2}$ eV
- (3) “Vibrational Energy, E_{vib} ” : เกี่ยวข้องกับ “การเคลื่อนที่แบบสั่น (ของ nuclei) ของ diatomic molecule”
→ “ระดับขนาด (order of magnitude)” ของ E_{vib} คือ 10^{-1} eV

“การเคลื่อนที่แบบหมุน” (ของ “nuclei”) ของ “diatomic molecule”

ในกรณีที่เราสนใจ “rotational motion” (ของ “nuclei”) ของ “diatomic molecule” (รอบแกนที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวล) อาจพิจารณา diatomic molecule เป็น

“ระบบ” ที่ประกอบด้วยมวล M_α และ M_β ยึดติดกันด้วย “massless rigid rod” และมี “การหมุน” รอบ “แกน” ที่ผ่าน “จุดศูนย์กลางมวล (center of mass, CM)” ของ “ระบบ”



“Classical expression” สำหรับ “rotational kinetic energy” ของ “ระบบ” คือ

$$K_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I}$$

[“rotational analog” ของ “translational kinetic energy”]

เมื่อ “ I ” คือ “โมเมนต์ของความเฉื่อย (moment of inertia)” ของ “ระบบ”

$$I = M_{\alpha} R_{\alpha}^2 + M_{\beta} R_{\beta}^2$$

[“rotational analog” ของ “mass” (ใน “translational motion”)]

“ ω ” คือ “ความถี่เชิงมุม (angular frequency)” ของ “การหมุน” $\rightarrow \omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$

[“ f ” คือ “ความถี่ (frequency)” ส่วน “ T ” คือ “คาบ (period)”]

และ “ L ” คือ “โมเมนตัมเชิงมุม (angular momentum)” $\rightarrow L = r \times p$

[“rotational analog” ของ “(linear) momentum” (ใน “translational motion”)]

จาก “Quantum Mechanics” จะได้ว่า

“(time-independent) Schrödinger equation” สำหรับ “rotational motion” คือ

$$\left(\frac{1}{2I}\right)L_{op}^2\psi(\mathbf{r}) = E_{rot}\psi(\mathbf{r})$$

จาก “Quantum Mechanics” เรารู้ว่า

(i) “eigenfunctions” ของ “ L^2 ” คือ “spherical harmonics” $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$

และ (ii) “eigenvalues” ของ “ L^2 ” คือ $l(l+1)\hbar^2$

ดังนั้น “Rotational Energy, E_{rot} ” ซึ่งเกี่ยวข้องกับ “การเคลื่อนที่แบบหมุน (ของ nuclei) ของ diatomic molecule” รอบ “แกนที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวล” จะมีค่าเป็น

$$E_{rot} \rightarrow E_{rot}(l_r) = \frac{l_r(l_r+1)\hbar^2}{2I} \quad \text{โดยที่ } l_r = 0, 1, 2, 3, \dots$$

เปลี่ยนจาก “ l ” เป็น “ l_r ” เพื่อระบุว่าเป็น “rotational quantum number”
{เกี่ยวข้องกับ “การเคลื่อนที่แบบหมุน (ของ nuclei) ของ diatomic molecule”}

จาก

$$E_{rot} \rightarrow E_{rot}(l_r) = \frac{l_r(l_r + 1)\hbar^2}{2I} \quad \text{โดยที่ } l_r = 0, 1, 2, 3, \dots$$

จะได้ว่า

ค่าต่ำสุด (zero-point energy) ของ “rotational energy” จะเป็น “ศูนย์”

“ระยะห่าง” ระหว่าง “rotational energy levels” จะ “เพิ่มขึ้น” เมื่อ “ l_r ” มีค่า “เพิ่มขึ้น”

$$l_r \quad E_{rot}$$

$$4 \text{ ————— } 10E_1$$

$$E_{rot}(l_r = 1) = \frac{\hbar^2}{I} = E_1$$

$$3 \text{ ————— } 6E_1$$

“spacing” ระหว่าง “ $l_r - 1$ ” level

กับ “ l_r ” level จะเท่ากับ

$$2 \text{ ————— } 3E_1$$

$$\frac{l_r \hbar^2}{I}$$

$$1 \text{ ————— } E_1$$

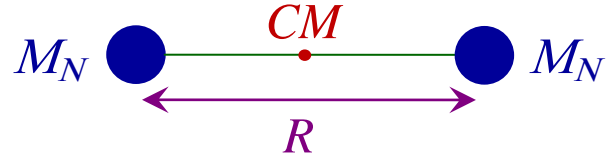
$$0 \text{ ————— } 0$$

(“เพิ่มขึ้น” เมื่อ “ l_r ” มีค่า “เพิ่มขึ้น”)

rotation energy levels

การประมาณ “ระดับขนาด” ของ “Rotational Energy, E_{rot} ” :

พิจารณากรณีของ “nitrogen molecule, N_2 ”



$$M_\alpha = M_\beta = M_N = 2.33 \times 10^{-26} \text{ kg} \text{ (“มวล” ของ “nitrogen atom”)}$$

ถ้าประมาณว่า “nitrogen atoms” เป็น “point masses” ซึ่งอยู่ห่างกัน $\sim 10^{-10} \text{ m}$ (1 \AA)

จะได้

$$I = M_\alpha R_\alpha^2 + M_\beta R_\beta^2 = 2M_N \left(\frac{R}{2} \right)^2 \approx 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

จาก $E_{rot}(\ell_r) = \frac{\ell_r(\ell_r + 1)\hbar^2}{2I}$ จะได้ $E_{rot}(\ell_r = 1) = \frac{\hbar^2}{I} \approx 10^{-22} \text{ J} \approx 10^{-3} \text{ eV}$

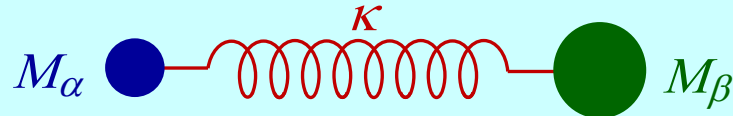
และ $E_{rot}(\ell_r = 4) = \frac{10\hbar^2}{I} \approx 10^{-21} \text{ J} \approx 10^{-2} \text{ eV}$

→ “ระดับขนาด (order of magnitude)” ของ “ E_{rot} ” คือ $10^{-3} - 10^{-2} \text{ eV}$

“การเคลื่อนที่แบบสั่น” (ของ “nuclei”) ของ “diatomic molecule”

ในกรณีที่เราสนใจ “vibrational motion” (ของ “nuclei”) ของ “diatomic molecule”
อาจพิจารณา diatomic molecule เป็น

“ระบบ” ที่ประกอบด้วยมวล M_α และ M_β ยึดติดกันด้วย “massless spring”
ที่มี “spring constant” (หรือ “force constant”) เป็น “ κ ”

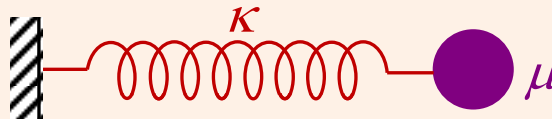


แต่ละมวลจะมีการเคลื่อนที่แบบ “simple harmonic”



การเคลื่อนที่แบบ “simple harmonic”

ของ “อนุภาคหนึ่งตัว” ที่มีมวลเท่ากับ “มวลลดทอน (reduced mass, μ)” ของ “ระบบ”



$$\mu = \frac{M_\alpha M_\beta}{M_\alpha + M_\beta}$$

จาก “Quantum Mechanics” จะได้ว่า **Vibrational Energy, E_{vib}** ซึ่งเกี่ยวข้องกับ “การเคลื่อนที่แบบ simple harmonic” (ของ nuclei) ของ diatomic molecule” คือ

$$E_{vib} \rightarrow E_{vib}(n_v) = \left(n_v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{โดยที่} \quad n_v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{และ} \quad \omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

“ n_v ” คือ “vibrational quantum number”

“ ω ” คือ “natural (classical) angular frequency” ของ “oscillator”
 ค่าต่ำสุด (zero-point energy) ของ “vibrational energy” จะ “ไม่เป็นศูนย์”
 “ระยะห่าง” ระหว่าง “vibrational energy levels” จะ “คงที่” เท่ากับ “ $\hbar\omega$ ”

n_v	—————	E_{vib}
3	—————	3.5 $\hbar\omega$
2	—————	2.5 $\hbar\omega$
1	—————	1.5 $\hbar\omega$
0	—————	0.5 $\hbar\omega$ ← “zero-point energy”

การประมาณ “ระดับขนาด” ของ “Vibrational Energy, E_{vib} ”

ถ้าประมาณว่า (i) “atoms” ที่มารวมกันเป็น diatomic molecule เป็น “point masses” ซึ่งอยู่ห่างกัน “ R ” (ii) “แรง” ที่ยึด atoms ไว้ด้วยกัน คือ “Coulomb force” และ (iii) “molecular bond” ระหว่าง atoms เป็นแบบ “purely ionic” (โดยที่ “atom หนึ่ง” เสีย electron 1 ตัว ทำให้มีประจุเป็น “ $+e$ ” ส่วน “อีก atom หนึ่ง” รับ electron 1 ตัว ทำให้มีประจุเป็น “ $-e$ ”) จะได้ว่า “ขนาด” ของ “แรงที่ยึด atoms ไว้ด้วยกัน” คือ

$$F = |F| = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)R^2}$$

และ “effective” force constant คือ

$$k \approx \left| \frac{dF}{dR} \right| = \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)R^3} = \frac{e^2}{(2\pi\epsilon_0)R^3}$$

{ “เปรียบเทียบ” กับกรณีของ “spring force”: $F = kx \rightarrow k = \frac{F}{x} = \frac{dF}{dx} = \left| \frac{dF}{dx} \right| }$

ดังนั้น

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \approx \sqrt{\frac{e^2}{(2\pi\epsilon_0)\mu R^3}}$$

ถ้าใช้ $\mu \sim 10^{-26}$ kg และ $R \sim 10^{-10}$ m (1 Å) จะได้

$$\kappa \approx \frac{e^2}{(2\pi\epsilon_0)R^3} \approx 460 \text{ N/m}$$

$$\omega \approx \sqrt{\frac{e^2}{(2\pi\epsilon_0)\mu R^3}} \approx 2.0 \times 10^{14} \text{ rad/s}$$

→

$$f \approx \frac{\omega}{2\pi} \approx 3.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

และ

$$E_{vib}(n_v = 1) = \left(\frac{3}{2}\right) \hbar\omega \approx 0.2 \text{ eV}$$

→ “ระดับขนาด (order of magnitude)” ของ E_{vib} คือ 10^{-1} eV

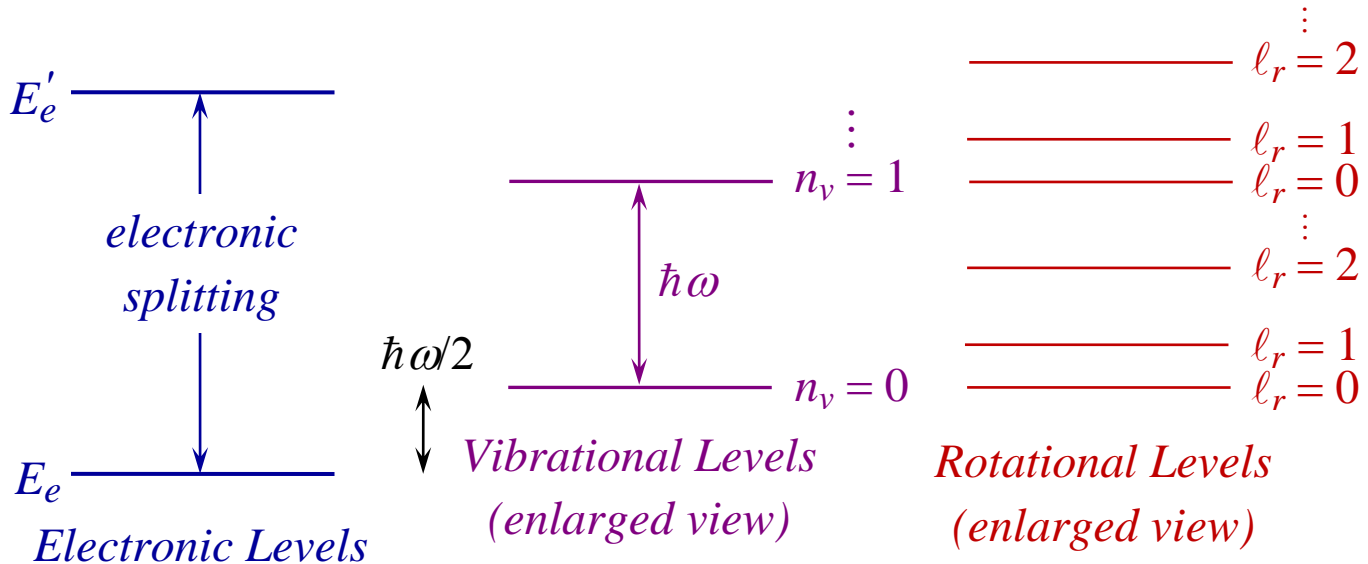
“Energy Level Diagram” ของ “Diatomic Molecule”

เนื่องจาก

$$E_e \text{ (eV)} > E_{vib} (10^{-1} \text{ eV}) > E_{rot} (10^{-3} - 10^{-2} \text{ eV})$$

ดังนั้น

“Energy Level Diagram” ของ “Diatomic Molecule” จะมีลักษณะดังแสดงในรูป



$$E_{diatomic} = E_e \text{ (eV)} + E_{vib} (10^{-1} \text{ eV}) + E_{rot} (10^{-3} - 10^{-2} \text{ eV})$$

ที่ “อุณหภูมิห้อง (room temperature)” [ประมาณ 300 K หรือ 27°C] จะได้ว่า

$$\text{“Thermal Energy”} : E_{thermal} = k_B T \approx 2.58 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\{ \text{Boltzmann's Constant} : k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \}$$

เนื่องจาก “rotational levels” จะมีระดับพลังงาน “ใกล้เคียงกันมาก”

(โดยเฉพาะ “rotational levels” ที่มี “rotational quantum numbers (l_r)” ค่าต่างๆ)
ดังนั้น จะได้ว่า ที่ “อุณหภูมิห้อง (room temperature)”

“molecules ส่วนใหญ่” จะอยู่ใน

“lowest” vibrational level ($n_v = 0$) ของ “ground” electronic level

โดยจะ “กระจาย” อยู่ใน “หลาย” rotational levels

[ที่ “เกี่ยวข้อง (associate)” กับ “lowest” vibrational level]

“Vibrational-Rotational Molecular (Absorption) Spectra”

โดยการ “ให้พลังงาน” (ในรูปของ “electromagnetic waves”) ที่มีค่าเหมาะสม จะสามารถ “กระตุ้น” ให้เกิด “transitions” ระหว่าง “vibrational-rotational levels” ที่เกี่ยวข้องกับ “electronic level” เดียวกัน

“transitions” ระหว่าง “vibrational-rotational levels” (ที่เกี่ยวข้องกับ “electronic level” เดียวกัน) ที่สามารถ “เกิดขึ้นได้” จะต้องเป็นไปตาม “Selection Rules”

$$\Delta n_v = \pm 1$$

และ

$$\Delta l_r = \pm 1$$

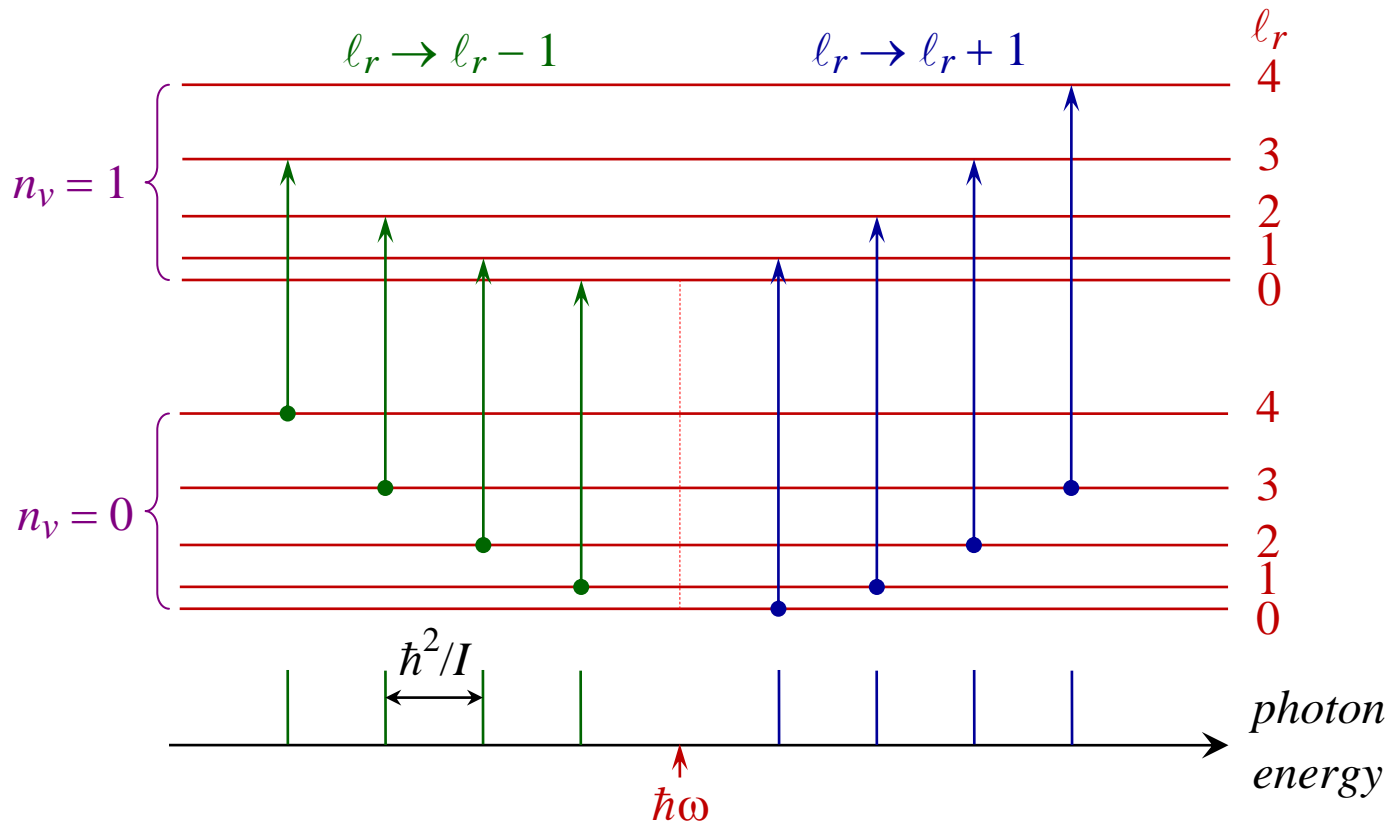


“Vibrational-Rotational Molecular (Absorption) Spectra” จะประกอบด้วย “ชุดของ spectral lines” จำนวน “2 ชุด” ซึ่งเป็นไปตาม “ $\Delta l_r = \pm 1$ selection rules

โดยที่ “ระยะห่าง” ระหว่าง “ชุดของ spectral lines” จะเท่ากับ “ $2\hbar^2/I$ ”

{เนื่องจาก “ $\Delta l_r = 0$ ” transitions จะ “เกิดขึ้นได้ไม่ได้ (forbidden)”}

ในขณะที่ “ระยะห่าง” ระหว่าง “spectral lines ภายในแต่ละชุด” จะเท่ากับ “ \hbar^2/I ”



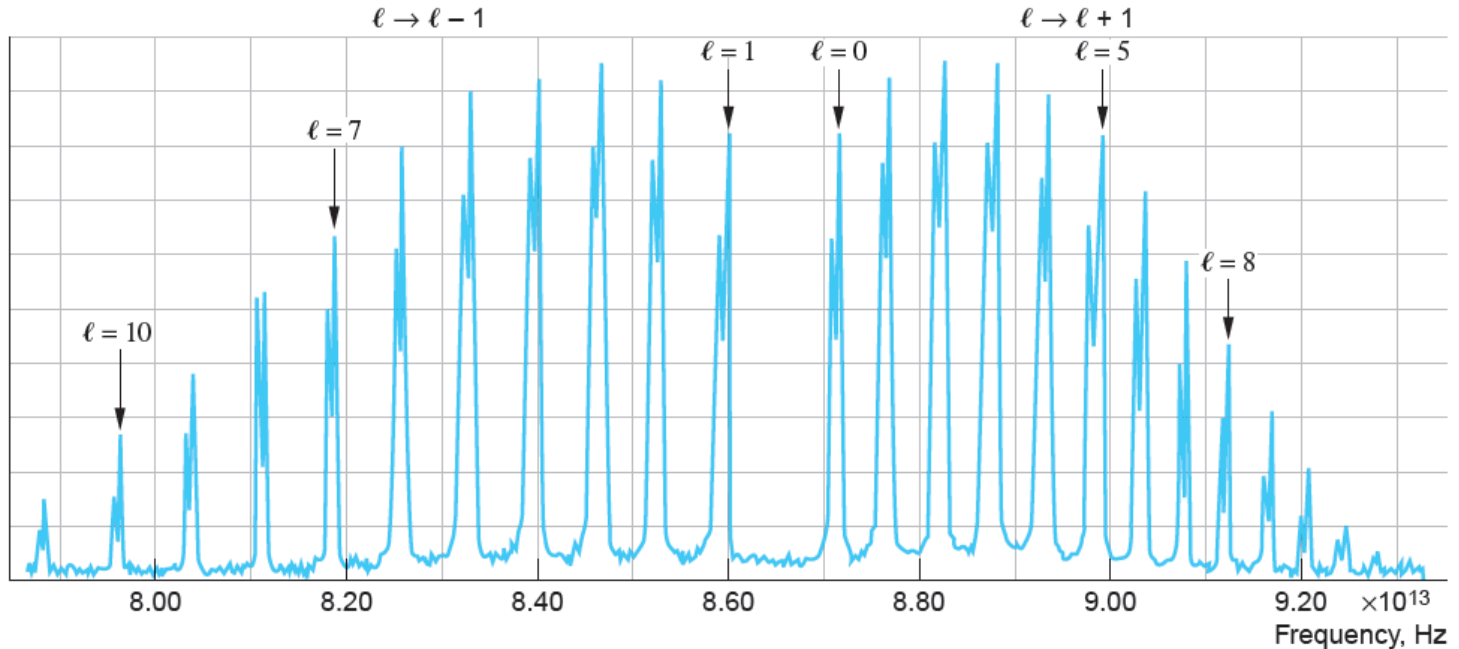


FIGURE 9-30 Absorption spectrum of the diatomic molecule HCl. The double-peak structure results from the two isotopes of chlorine, ^{35}Cl (abundance 75.5 percent) and ^{37}Cl (abundance 24.5 percent). The intensities of the peaks vary because the population of the initial state depends on ℓ .

Determination of “Electronic Energy, $E_e(\mathbf{R})$ ”

ได้จากการแก้ “electronic” Schrödinger equation

$$\{K_e(\mathbf{r}) + H_{ee}(\mathbf{r}) + H_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\} \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$\{K_e + H_{ee} + H_{en}\} \psi_e = E_e \psi_e$$

ซึ่งจะให้ทั้ง “electronic wavefunction, $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ” และ “electronic energy, $E_e(\mathbf{R})$ ” (ถ้า “แก้ได้”)

ทั้ง $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ และ $E_e(\mathbf{R})$ จะขึ้นกับ “nuclear coordinates, \mathbf{R} ” (ซึ่งในขณะที่ทำการศึกษาพฤติกรรมของ electrons จะประมาณว่า “คงที่”) หรือขึ้นกับ “nuclear configuration” ต้องแก้ “electronic” Schrödinger equation สำหรับแต่ละ “nuclear configuration” เพื่อที่จะได้รู้ว่า $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ และ $E_e(\mathbf{R})$ ขึ้นกับ “nuclear coordinates, \mathbf{R} ” อย่างไร

เราต้องใช้ “ $E_e(\mathbf{R})$ ” ในการศึกษา “การเคลื่อนที่” ของ “nuclei” ซึ่งบรรยายโดย “nuclear” Schrödinger equation

“nuclear” Hamiltonian, $H_n(\mathbf{R})$

$\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\mu\}$

$$\{K_n(\mathbf{R}) + H_{nn}(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R})\} \psi_n(\mathbf{R}) = E \psi_n(\mathbf{R})$$

$V_{eff}(\mathbf{R})$ “total energy ของ molecule”

→ “ $E_e(\mathbf{R})$ ” จะทำหน้าที่เสมือนเป็น “กาว (glue)” ยึด “atoms” ไว้ด้วยกัน (keeps the atoms together)

โดยทั่วไป “ $E_e(\mathbf{R})$ ” จะเป็น complicated function ของ “nuclear coordinates, \mathbf{R} ” (“ไม่” สามารถเขียนในรูป “ผลรวม” ของ “two-body contributions”)

การที่ “atoms” สามารถมารวมกันเป็น “molecule” ได้ แสดงว่า

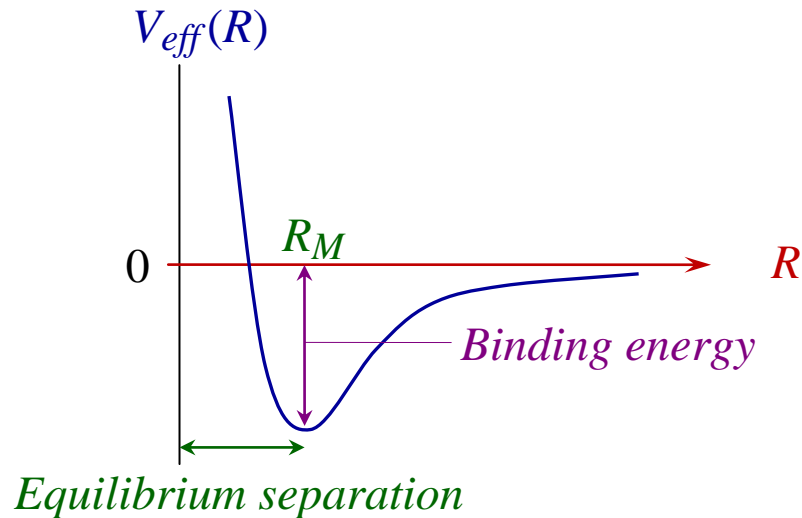
$V_{eff}(\mathbf{R}) = H_{nn}(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R})$ จะต้อง มี “well-defined minimum”

ในกรณีของ “diatomic molecules” จะได้ว่า

$$V_{eff}(\mathbf{R}) = H_{nn}(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) \rightarrow V_{eff}(R) = H_{nn}(R) + E_e(R)$$

นั่นคือ

“ V_{eff} ” จะขึ้นกับ “ระยะทาง” ระหว่าง “2 nuclei” (R)



การหา “electronic energies” ของ (“electrons” ใน) “molecules” จะ “ยากกว่า”
กรณีของ “atoms” (ซึ่งก็ยากอยู่แล้ว) ทั้งนี้เพราะ

“electron แต่ละตัว” (ใน “molecule”) จะเคลื่อนที่ภายใต้
“repulsive Coulomb fields” ของ “electrons ตัวอื่นๆ” (ใน “molecule”)
และภายใต้ “attractive Coulomb fields” ของ “หลาย nuclei”
(ในกรณีของ “atoms” จะมี “หลาย electrons” แต่จะมี “nucleus เดียว”)

จะพิจารณาเฉพาะ “diatomic molecules” เริ่มจาก “simplest diatomic molecule”
ซึ่งก็คือ “hydrogen molecular ion, H_2^+ ”

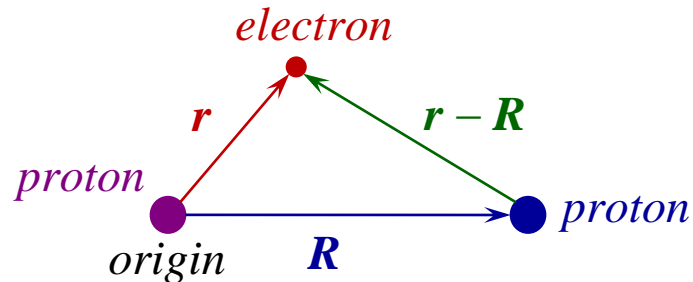
“Hydrogen Molecular Ion, H_2^+ ”

mass “ m ”, charge “ $-e$ ”

เป็น “simplest” molecule ประกอบด้วย “2 protons” และ “1 electron”

mass “ M ”, charge “ $+e$ ”

$$(M_\alpha = M_\beta = M \text{ และ } Z_\alpha = Z_\beta = 1)$$



เลือกให้ “จุดกำเนิด (origin)” อยู่ที่ “ตำแหน่ง” (ของจุดศูนย์กลาง) ของ “proton ตัวหนึ่ง”

ถึงแม้ว่า

“hydrogen molecular ion, H_2^+ ” จะเป็น
“only problem” ใน “molecular physics” ที่ “มี exact solutions”*

แต่

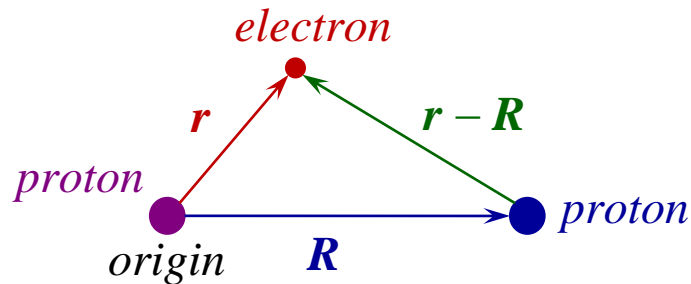
ผลที่ได้ “ไม่” สามารถนำไปใช้ต่อ ในการศึกษา “complicated molecules”

(“แตกต่างจาก” ในกรณีของ “hydrogen atom” ซึ่งเป็น “only problem” ใน “atomic physics” ที่มี “exact solutions” ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการศึกษา “complex atoms”)

→ จะ “ไม่ศึกษา exact solutions” ของ “hydrogen molecular ion, H_2^+ ”

* ผู้สนใจ ดูรายละเอียดได้ใน

J. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*,
Vol. 1, Appendix 1



“electronic” Hamiltonian ของ H_2^+ (คิดเฉพาะ Coulomb interactions) คือ

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}$$

“electronic” Schrödinger equation ของ H_2^+ คือ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

“electronic wavefunctions” (“wavefunctions” ของ “electron”)

สำหรับ “hydrogen molecular ion, H_2^+ ”

(1) “United Atom Limit ($R \rightarrow 0$)” :

- “protons ทั้ง 2 ตัว” จะมา “รวมกัน” อยู่ที่ “ตำแหน่งเดียวกัน”
- “ประจุ” ใน “nucleus ใหม่” จะเท่ากับ “ประจุ” ของ “helium nucleus” (แต่จะมีมวลต่างกัน)
- “allowed” electronic energies และ electronic wavefunctions จะ “เหมือนกับ” กรณีของ “hydrogenic atom” ที่มี “ $Z = 2$ ”
- $E(\text{ground state}) = -54.4 \text{ eV}$ และ $E(1^{\text{st}} \text{ excited state}) = -13.6 \text{ eV}$

(2) “Separated Atom Limit ($R \rightarrow \infty$)”:

- “protons ทั้ง 2 ตัว” จะอยู่ “ห่างกันมากๆ”
- “electron” จะ “interact” กับ “proton ตัวใดตัวหนึ่ง” เพียงตัวเดียว
- “allowed” electronic energies และ electronic wavefunctions จะ “เหมือนกับ” กรณีของ “hydrogen atom” (มี “ $Z = 1$ ”)
- $E(\text{ground state}) = -13.6 \text{ eV}$ และ $E(1^{\text{st}} \text{ excited state}) = -3.4 \text{ eV}$
- เนื่องจาก
 - มี “protons 2 ตัว” ที่ “electron” สามารถเลือก “interact” ได้
 - ดังนั้น
 - ทุก electronic levels ใน “separated atom limit” จะมี “extra two-fold degeneracy”

(3) “Intermediate Values of R ”: จาก “สมมาตร” ของ “ระบบที่กำลังศึกษา” (H_2^+)

→ “electron” ควรจะใช้ “เวลาเท่าๆ กัน” รอบ “proton แต่ละตัว”

→ “electronic wavefunction” ของ (“electron” ใน) “ H_2^+ ” ควรจะเป็น

“equal mixture” ของ “atomic-like wavefunctions”

ที่มี “จุดศูนย์กลาง” อยู่ที่ “แต่ละ proton”



“symmetric” combination

$$\psi_S(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_+(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = N_+ \{ \psi_\alpha(\mathbf{r}) + \psi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \}$$

“antisymmetric” combination

$$\psi_A(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_-(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = N_- \{ \psi_\alpha(\mathbf{r}) - \psi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \}$$

“ N_+ ” และ “ N_- ” คือ “proper” normalization factors

{เนื่องจาก มี “การซ้อนทับ (overlap)” ของ $\psi_+(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ และ $\psi_-(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ }

“ α ” \equiv “ชุด” ของ “quantum numbers” ที่จำเป็นในการระบุ “atomic state”

{เช่น สำหรับ ground state ของ atomic hydrogen $\rightarrow \alpha = (n = 1, \ell = 0, m_\ell = 0)$ }

“Normalization condition” สำหรับ $\psi_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = N_{\pm} \{ \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \pm \psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \}$ คือ

$$\begin{aligned} & \int dV \psi_{\pm}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= |N_{\pm}|^2 \int dV \{ \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \pm \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \} \{ \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \pm \psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \} \\ &= |N_{\pm}|^2 \int dV \{ \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \pm \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \\ &\quad \pm \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \} \\ &= |N_{\pm}|^2 \{ 2 \pm (\Delta_1 + \Delta_2) \} = 1 \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$N_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm (\Delta_1 + \Delta_2)}}$$

{ เนื่องจาก $\int dV \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \int dV \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = 1$

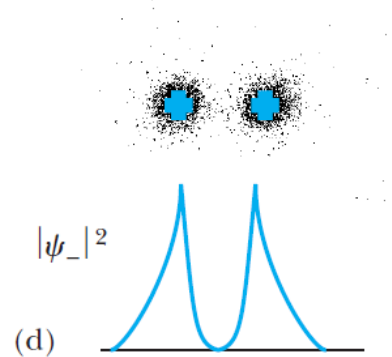
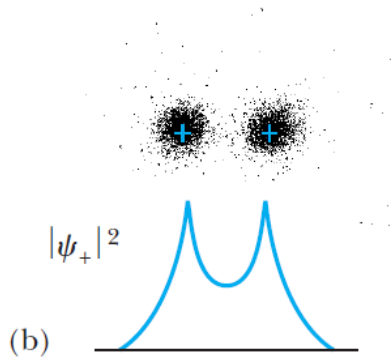
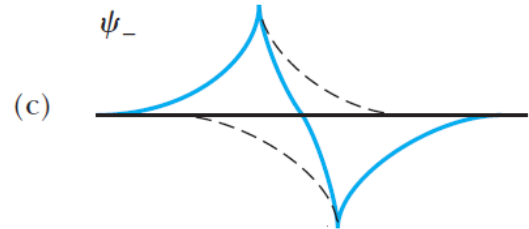
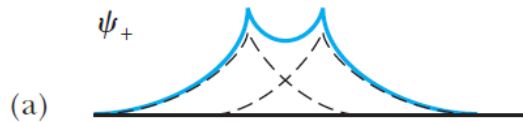
$$\Delta_1 \equiv \int dV \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad \text{และ} \quad \Delta_2 \equiv \int dV \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

[เป็น special cases ของ “overlap integrals”: $\Delta = \int dV \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$] }

สำหรับ “ground state” → “electron” อยู่ในชั้น 1s รอบ “1st proton” หรือ “2nd proton”

“symmetric” และ “antisymmetric” electronic wavefunctions และ
“probability distributions” ที่เกี่ยวข้อง จะมีลักษณะเป็นดังรูป

$$\{\text{ระลึกว่า } \psi_{1s}(\mathbf{r}) = \psi_{100}(r) \propto \exp(-r/a_0)\}$$



ถึงแม้ว่า ทั้ง $\psi_+(r, \mathbf{R})$ และ $\psi_-(r, \mathbf{R})$ จะให้ “symmetric” probability distributions

แต่ “energy” ของ “corresponding states” จะ “ต่างกัน”

โดยที่ “ $\psi_-(r, \mathbf{R})$ ” จะมี “พลังงานสูงกว่า” เทียบกับ “ $\psi_+(r, \mathbf{R})$ ”

ทั้งนี้เพราะ “electron” ใน “antisymmetric state”

จะ “ถูกกัก” อยู่ใน “บริเวณ” ที่ “จำกัดกว่า” (is more confined) [ดูรูป (b) เทียบกับ (d)]

→ “ Δx ” มีขนาด “เล็กกว่า” → “ Δp ” มีขนาด “โตกว่า” → มีพลังงาน “สูงกว่า”
(ระลึกว่า $\Delta x \Delta p \geq \hbar$)

จากรูป (b) จะเห็นได้ว่า

“electron” ใน “symmetric state” จะใช้ “เวลาด่วนใหญ่” อยู่ “ระหว่าง protons 2 ตัว”

→ ทำตัวเสมือนเป็น “กาว (glue)” ยึด “atoms” ไว้ด้วยกัน (เป็น “molecule”)

เรียก “symmetric state, $\psi_+(r, \mathbf{R})$ ” ซึ่งมี “พลังงานต่ำกว่า” ว่า “bonding orbital”

เรียก “antisymmetric state, $\psi_-(r, \mathbf{R})$ ” (พลังงานสูงกว่า) ว่า “antibonding orbital”

การประมาณ “ระดับพลังงาน” ของ “bonding orbital” ใน “ H_2^+ ”
(Estimation of the energy of the bonding orbital in H_2^+)

จาก “electronic” Schrödinger equation ของ H_2^+

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

จะได้

$$\int \psi_e^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dV = E_e(\mathbf{R})$$

ถ้า “ $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ” คือ “true” molecular wavefunction

จะได้ว่า “สมการข้างบน” จะให้ “exact value” ของ “electronic energy”
ใน “state” ที่บรรยายโดย “ $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ”

เราสามารถประมาณ “พลังงาน” ของ “ground-state bonding orbital” ใน “ H_2^+ ” ได้จาก

$$E_+(\mathbf{R}) = \int \psi_+^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \psi_+(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dV$$

โดยที่

$$\psi_+(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = N_+ \{ \psi_{100}(\mathbf{r}) + \psi_{100}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \}$$

เมื่อ “ $\psi_{100}(\mathbf{r})$ ” คือ “ground-state wavefunction” ของ “atomic hydrogen”

$$\psi_{100}(\mathbf{r}) = \psi_{100}(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

“ a_0 ” คือ “Bohr’s radius”

$$a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2}$$

และ

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + (\Delta_1 + \Delta_2)}} = \frac{1}{\sqrt{2 + 2\Delta}}$$

เมื่อ “ Δ ” คือ “overlap integral” ของ “ground-state hydrogen wavefunction”*

$$\Delta = \int dV \psi_{100}^*(\mathbf{r}) \psi_{100}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \int dV \psi_{100}(\mathbf{r}) \psi_{100}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}$$

ซึ่งจะได้ว่า “พลังงาน” ของ “ground-state bonding orbital” ใน “ H_2^+ ” คือ*

$$E_+(R) = -1 - \frac{2}{1 + \Delta} \left\{ \frac{1}{R} - \left(\frac{1 + R}{R} \right) e^{-2R} + (1 + R) e^{-R} \right\}$$

* สมการสำหรับ “ Δ ” และ “ E_+ ” เขียนโดยเลือกใช้ “Bohr’s radius, a_0 ” เป็น “หน่วยของระยะทาง” (ซึ่งทำให้ “ r/a_0 ” \rightarrow “ r ”) และเลือกใช้ “Rydberg” เป็น “หน่วยของพลังงาน”

$$1 \text{ Ry} = \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)a_0} = 13.6 \text{ eV}$$

(ดูรายละเอียดใน Raymond A. Serway, Clement J. Moses, and Curt A. Moyer, *Modern Physics*, 3rd Edition, Chapter 11 Web Appendix)

เมื่อคำนึงถึง “repulsive Coulomb interaction” ระหว่าง “2 protons” ซึ่งอยู่ห่างกัน “ R ”

→ จะมี “repulsive Coulomb potential energy”

$$E_p(R) = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)R} = \frac{2}{R}$$

{ วัด “ระยะทาง” ในหน่วย “ a_0 ” และ “พลังงาน” ในหน่วย “Rydberg (Ry)” }

$$\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)R} = \left(\frac{2}{2}\right) \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)R \left(\frac{a_0}{a_0}\right)} = \left(\frac{R}{a_0}\right) \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)a_0} = \frac{2}{R}$$

จะได้ว่า “total molecular energy” สำหรับ “ground-state bonding orbital”

ใน “hydrogen molecular ion, H_2^+ ” คือ

$$E_+^{total}(R) = \frac{2}{R} - 1 - \frac{2}{1+\Delta} \left\{ \frac{1}{R} - \left(\frac{1+R}{R}\right) e^{-2R} + (1+R) e^{-R} \right\}$$

การประมาณ “ระดับพลังงาน” ของ “antibonding orbital” ใน “ H_2^+ ”
(Estimation of the energy of the antibonding orbital in H_2^+)

“พลังงาน” ของ “ground-state antibonding orbital” ใน “ H_2^+ ” สามารถประมาณจาก

$$E_-(\mathbf{R}) = \int \psi_-^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \psi_-(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dV$$

โดยที่

$$\psi_-(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = N_- \{ \psi_{100}(\mathbf{r}) - \psi_{100}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \}$$

เมื่อ “ $\psi_{100}(\mathbf{r})$ ” คือ “ground-state wavefunction” ของ “atomic hydrogen”

$$\psi_{100}(\mathbf{r}) = \psi_{100}(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

“ a_0 ” คือ “Bohr’s radius”

$$a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2}$$

และ

$$N_- = \frac{1}{\sqrt{2 - (\Delta_1 + \Delta_2)}} = \frac{1}{\sqrt{2 - 2\Delta}}$$

เมื่อ “ Δ ” คือ “overlap integral” ของ “ground-state hydrogen wavefunction”

$$\Delta = \int dV \psi_{100}^*(\mathbf{r}) \psi_{100}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \int dV \psi_{100}(\mathbf{r}) \psi_{100}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}$$

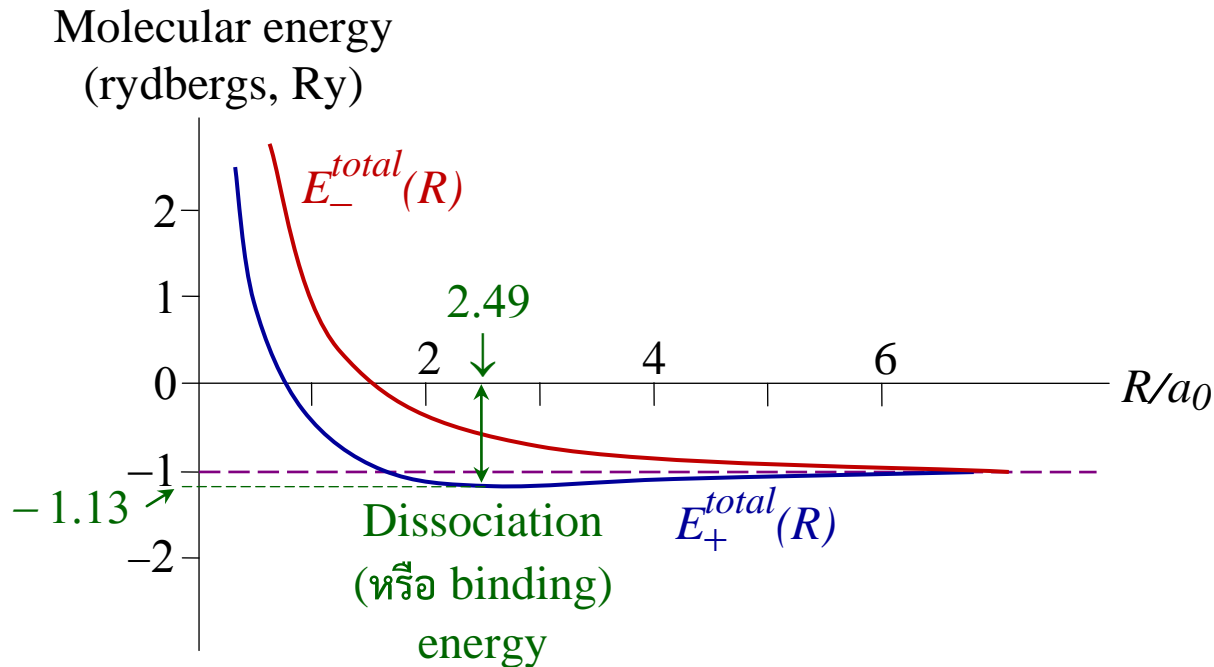
ซึ่งจะได้ว่า “พลังงาน” ของ “ground-state antibonding orbital” ใน “ H_2^+ ” คือ

$$E_-(R) = -1 - \frac{2}{1 - \Delta} \left\{ \frac{1}{R} - \left(\frac{1 + R}{R} \right) e^{-2R} - (1 + R) e^{-R} \right\}$$

จะได้ว่า “total molecular energy” สำหรับ “ground-state antibonding orbital” ใน “hydrogen molecular ion, H_2^+ ” คือ

$$E_-^{total}(R) = \frac{2}{R} - 1 - \frac{2}{1 - \Delta} \left\{ \frac{1}{R} - \left(\frac{1 + R}{R} \right) e^{-2R} - (1 + R) e^{-R} \right\}$$

“กราฟ” ระหว่าง “ $E_+^{total}(R)$ ” และ “ $E_-^{total}(R)$ ” กับ “nuclear separation, R ”
 สำหรับ “hydrogen molecular ion, H_2^+ ”



“Dissociation energy” หรือ “Binding energy”

“พลังงานที่ต้องใช้” ในการ “แยกสลาย” ระบบ ออกเป็น “องค์ประกอบย่อย”

ในกรณีของ “hydrogen molecular ion, H_2^+ ” \rightarrow “2 protons” และ “1 electron”

จาก “กราฟ” ระหว่าง “ $E_+^{total}(R)$ ” กับ “nuclear separation, R ” จะได้ว่า

“Dissociation energy” ของ “ H_2^+ ” คือ “1.13 Ry” หรือ “15.37 eV”

(“ค่าจากการทดลอง” คือ “16.3 eV”)

“Bond energy” = “พลังงานที่ต้องใช้” ในการ “แยก” molecule ออกเป็น “atoms”

ในกรณีของ “hydrogen molecular ion, H_2^+ ” \rightarrow แยกออกเป็น “ H ” กับ “ $H^+ (= p)$ ”

“Bond energy” จะมีค่าเท่ากับ “ผลต่าง” ระหว่าง “molecular energy เมื่อ $R \rightarrow \infty$ (separated atoms)” กับ “molecular energy ที่ตำแหน่ง equilibrium”

“Bond energy” ของ “ H_2^+ ” คือ “-13.6 eV” - “-15.37 eV” = “1.77 eV”

(“ค่าจากการทดลอง” คือ “2.65 eV”)

Molecular energy
(rydbergs, Ry)

