

Chapter 20. 分子及其能譜

當我們進一步將原子聚在一起形成分子時，之前所用 E_f independent electron approximation 仍適用，只是此時 $V(\vec{r})$ 不再具有旋轉對稱。例如：

是 \vec{R}_i 代表原子核之位置， $V(\vec{r}) = \sum_i V(\vec{r} - \vec{R}_i)$ 是一個合理的猜想！事實上，由於原子核之質量 \gg 電子之質量，因此，原子核之運動遠比電子慢許多。

（質量守恆： $Mv_M = m_e v_e$ $v_M = \frac{m_e}{M} v_e \ll v_e$ ）
所以，在解電子之波函數時，可以先將原子核之位置視為固定，解出電子之能量 $E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ ，

再將電子之能量 $E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ 中之 $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ 視為 dynamic variable 處理（這時處理的原子核比較慢的運動），這個處理方式稱為 Born-Oppenheimer Approximation:

dynamic variable 處理（這時處理的原子核比較慢的運動），這個處理方式稱為 Born-Oppenheimer Approximation:

← electronic (fast)
 $H = H(\vec{R}, \vec{r})$

↑
nuclear coordinates (slow)

$$\left\{ \begin{aligned} \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{R}, \vec{r}) \right] u(\vec{R}, \vec{r}) &= E(\vec{R}) u(\vec{R}, \vec{r}) \\ \left(\frac{-\hbar^2}{2m_N} \nabla^2 + E(\vec{R}) \right) \Phi(\vec{R}) &= E \Phi(\vec{R}) \quad \text{各 } \vec{R} \text{ 有解} \end{aligned} \right.$$

$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) u(\vec{R}, \vec{r})$

原則上採用了同一作法，只是那電子在的電子原子時處理。
 $V(\vec{R}, \vec{r}) = V(\vec{r})$ 各 \vec{R} 無關
 $\therefore E$ 各 \vec{R} 無關且 $\Phi(\vec{R}) = e^{i\vec{p}\vec{R}/\hbar}$

在此架構下，可以推測分子的能態可分為：

(i) electronic energy: 這是造成 molecular binding (如共價鍵, 離子鍵) 之來源, 為電子之 excitation energy (即分子的運動有關)

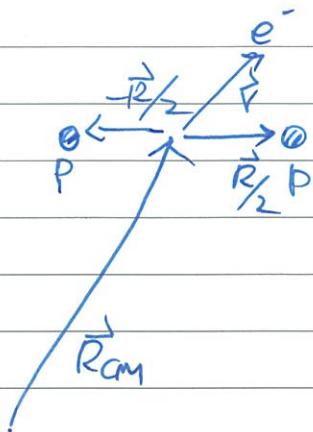
(ii) 分子的運動能
 集件 $\left\{ \begin{array}{l} \text{vibration} \leftrightarrow \text{phonon 的前身} \\ \text{rotational} \end{array} \right.$
 (分子的運動有關)

本章將以 Diatomic molecules 為例, 探討這些能態。
 (雙原子分子, 如 H_2 , NaCl , ...)

雙原子分子的電子能態 (electronic configuration)

* Born-Oppenheimer approximation for H_2^+ molecule

H_2^+ 分子為最簡單的分, 要描述 H_2^+ , 我們可以用 \vec{R}_A , \vec{R} 及 \vec{r} (如圖) 來描述。



若取 $\vec{R}_A = 0$

$$\text{則 } \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2M^*} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} + \frac{e^2}{R}$$

此處 $M^* = M_P/2$ 為 2 個 proton 之 reduce mass

∴ 完整 Schrödinger eq 為

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2M^*} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}+\vec{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{--- (1)}$$

Born-Oppenheimer approx.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}+\vec{R}/2|} \right] u(\vec{r}, \vec{R}) = E(R) u(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{--- (2)}$$

For a given \vec{R} , solve

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) \approx \Phi(R) u(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\text{(1) 式} \Rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2M^*} \nabla_R^2 \Phi(R) + \frac{e^2}{R} \Phi(R) \right] u(\vec{r}, \vec{R})$$

$$+ \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}+\vec{R}/2|} \right] u(\vec{r}, \vec{R}) \Phi(R) \approx E \Phi(R) u(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{--- (3)}$$

忽略: $\frac{-\hbar^2}{2M^*} \nabla_R^2 [\Phi(R) u(\vec{r}, \vec{R})]$ 中 $u(\vec{r}, \vec{R})$ 对 \vec{R} 之微分!

這是因為 $v_M \ll v_e$ $u(\vec{r}, \vec{R})$ 对 \vec{R} 之變化不靈敏 (sensitive) 之故
在此近似下, (3) 式 (如 $\frac{1}{M^*} \nabla_R^2 u(\vec{r}, \vec{R}) \ll \frac{1}{m} \nabla_r^2 u(\vec{r}, \vec{R})$)

$$\Rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \frac{e^2}{R} + E(R) \right] \Phi(R) = E \Phi(R) \quad \text{--- (4)}$$

因此, 原子核所感受到之等效位能為
(adiabatic potential)

$$U_{\text{eff}}(R) = E(R) + \frac{e^2}{R} \quad \text{--- (5)}$$

Molecular orbits 及 LCAO (Linear combinations of atomic orbits)

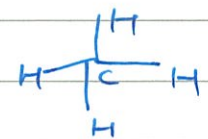
正如原子有 atomic orbit (1s, 2s, ...), ^對分子而言, independent electron approximation 仍可作為 zeroth order, 這樣所產生的軌道稱為 molecular orbits, $\psi(r)$

顯然的, 跟原子不同, 這裏每個電子所見之

$V_{eff}(r, R)$ 因為與原子核位置 R 有關, 並不是

均向的, 即其對稱性不同, 並不能以 (h.c.) 來

label! 事實上, 分子之對稱性比均向性要小, 如:

描繪 CH_4 分子,  之對稱性 = 四面體 (tetrahedron) 之對稱性

≠ 球之對稱性

描述這些對稱性之工具 \Rightarrow 羣論

LCAO (^{the} Roothaan method)

在大多數情況下, 我們假設 $\psi(r)$ 可以用 atomic orbits

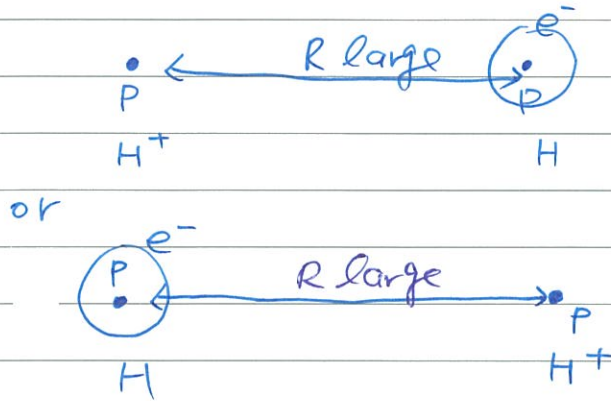
來展開, $\underbrace{\psi(r)}_{\text{molecular orbit}} = \sum C_n \underbrace{\phi_n(r)}_{\text{atomic orbits}}$, 這個展開中需滿足

分子的對稱性。

注意: ϕ_n 為 atomic orbits 並不一定以同一個原子核為中心, 所以, ϕ_n 並不一定正交 (如 $n=1s$ 可以以不同原子核為中心, 描述不同 atomic orbit)

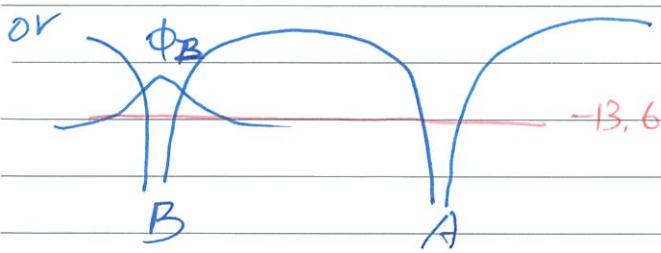
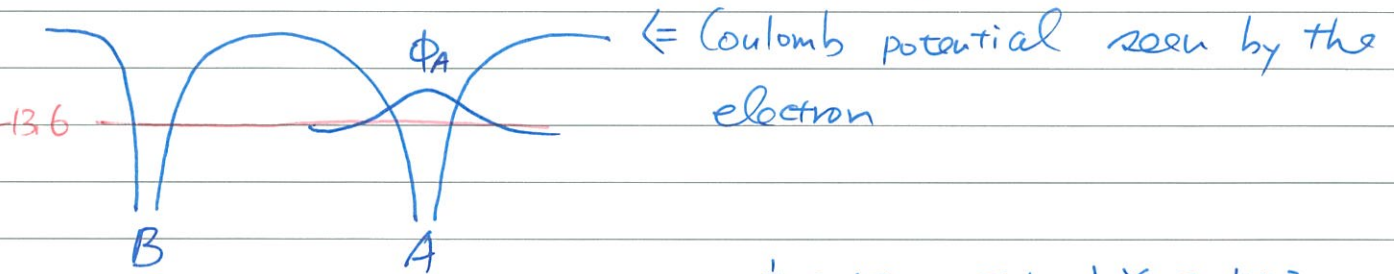
* What is $V_{eff}(R)$?

Obviously, when $R \rightarrow \infty$, 电子只能与其中一个质子形成氢原子, 其能量最低



即 $E(R \rightarrow \infty) = -13.6 eV$

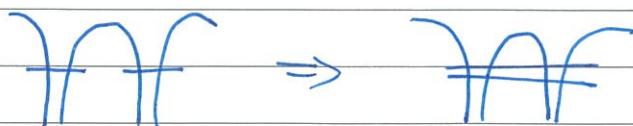
但有 degeneracy!



这个情形正如之前所谈到

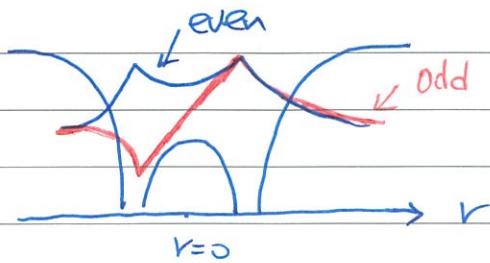
NH_3 分子, N 在 H 上或下之
问题一样,

当 R 变小时, 电子在左及右之波函数开始
有 overlap. 造成能级分裂



atomic orbitals
其中 even $\frac{\phi_A + \phi_B}{\sqrt{2}}$ 较低
odd $\frac{\phi_A - \phi_B}{\sqrt{2}}$ 较高

even 之所以能量較低 (見左下圖) 可以由 $R \rightarrow 0$ 了解。

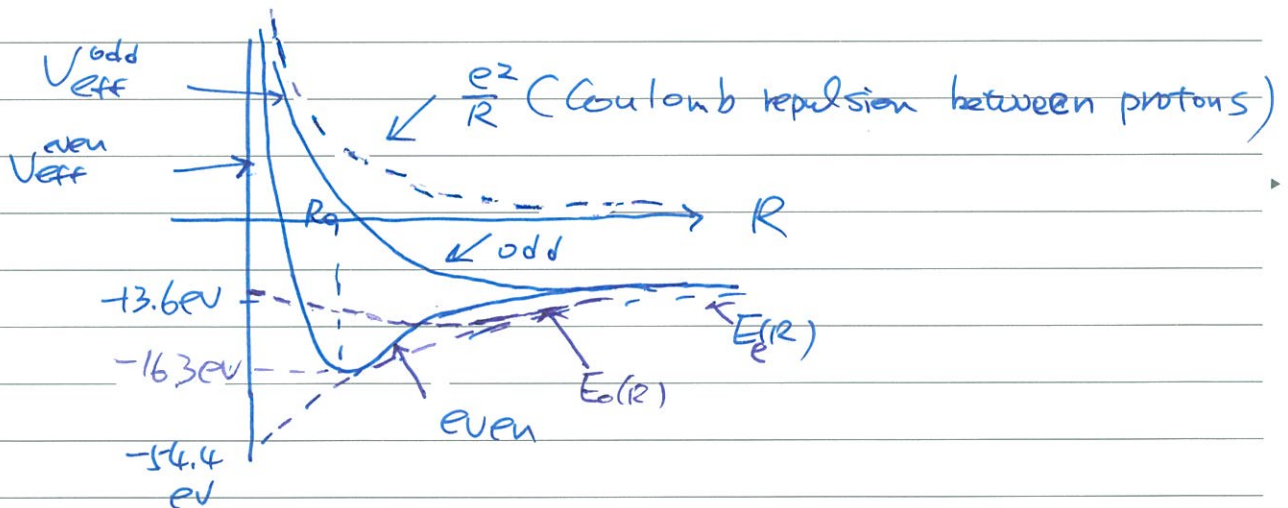


even 花在 $r=0$ 的較久。
之“時間”

而在 $r=0$ 時同時受到 = 1 個
proton 之吸力, 故可以降低能量。

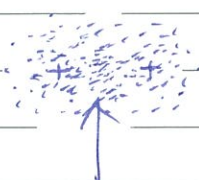
當 $R \rightarrow 0$ 時, e^- 看到之 $Z=2$, \therefore binding energy $\rightarrow -13.6 \times 4$
= -54.4 eV

因此, 可期待有以下之情形



$$R_0 \approx 1.1 \text{ \AA}$$

\therefore 可見 even 有比較低之能量, 且當 $R \approx R_0$, 能量最低, 此時



\therefore 電子較集中於中間; 是被 = 個原子核
共享!

電子共享之行為是所謂 共價鍵 (covalent bonds) 之起源

其中 odd \Rightarrow anti-bonding state, even \Rightarrow bonding state
(always repulsive)

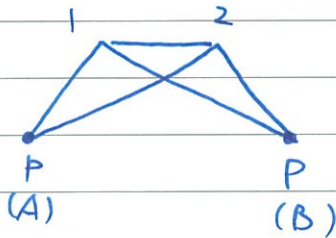
* H₂ 分子之共價鍵

H₂ 分子與 H₂⁺ 相似，只是現在多了一個電子。

∴ 二個電子中須滿足 Pauli 不相容原理，因此，

(orbital)
 { symmetric 中須配 singlet (spin)
 antisymmetric ,, triplet.

這裏有二個庫倫作用的能量：



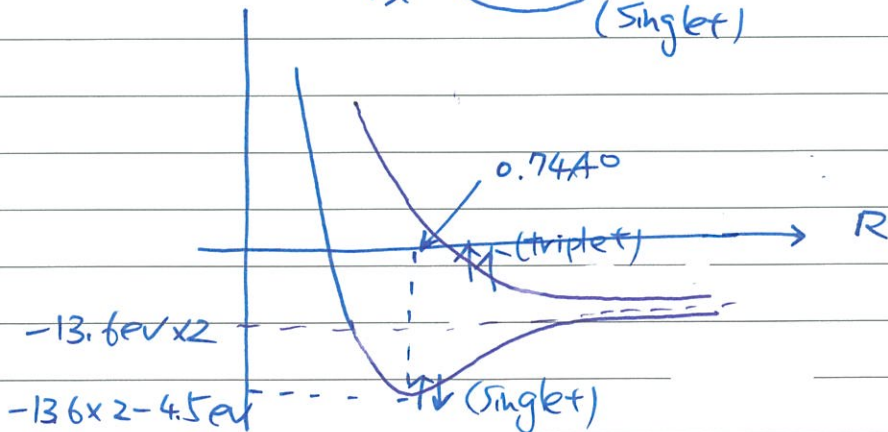
$$E_C^1 = -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}}$$

電子與原子核之相吸庫倫能

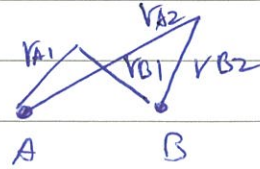
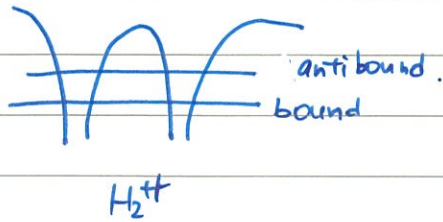
$$E_C^2 = \frac{e^2}{r_{12}} : \text{電子間之斥力}$$

當能夠形成鍵結時， E_C^1 之效果主宰一切 (即電子 (valence electrons) 之波函數要儘可能 overlap 使 E_C^1 主宰一切)。
 因此，雖然 even 之電子間斥力較大，但仍為最低之

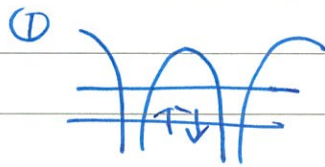
能態：這種^好 (反平行自旋) 電子對形成所謂之共價鍵 (Singlet)



H_2 可以視為 2 個 e^- 填 H_2^{++} 之例



有 3 種可能



$$\frac{\phi(r_{A1}) + \phi(r_{B1})}{\sqrt{2}}$$

$$\times \frac{\phi(r_{A2}) + \phi(r_{B2})}{\sqrt{2}}$$

$$|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \left\{ \frac{\phi_A(r_1) + \phi_B(r_1)}{\sqrt{2}} \times \frac{\phi_A(r_2) + \phi_B(r_2)}{\sqrt{2}} \right\}$$

②



$$\frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{\phi_A(r_1) - \phi_B(r_1)}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{\phi_A(r_2) - \phi_B(r_2)}{\sqrt{2}}$$

③



$$|\uparrow\uparrow\rangle \left\{ \frac{\phi_A(r_1) + \phi_B(r_1)}{\sqrt{2}} \frac{\phi_A(r_2) - \phi_B(r_2)}{\sqrt{2}} \right.$$

$$\left. - \frac{\phi_A(r_1) - \phi_B(r_1)}{\sqrt{2}} \frac{\phi_A(r_2) + \phi_B(r_2)}{\sqrt{2}} \right\}$$

$$= |\uparrow\uparrow\rangle (\phi_A(r_1)\phi_B(r_1) - \phi_A(r_1)\phi_B(r_2))$$

顯然,

$E_1 > E_3 > E_2$, 在③中並沒有 ionic bond 之

貢獻

$\therefore E_3$ 与 anti bonding orbit 有關, $\therefore E_{H+}$ 与 R

之關係也類似。(當然中核是 even 拉下之 \checkmark 不大, 才不會將 E_{H+} 也拉下!)

Ionic & Covalent molecular orbitals

如果我們以 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A(r_1) + \phi_B(r_1)) \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A(r_2) + \phi_B(r_2))$ 來
近似 orbital 部分. (A, B 交換作用) $\psi_0(r_1, r_2)$

其中 ϕ_A 為原子的軌道, 如 1s, 1p, 2s...

$$\text{顯然有 } \psi_0(r_1, r_2) \propto \phi_A(r_1)\phi_A(r_2) + \phi_B(r_1)\phi_B(r_2) \\ + \phi_A(r_1)\phi_B(r_2) + \phi_A(r_2)\phi_B(r_1) \quad (6)$$

其中 $\phi_A(r_1)\phi_A(r_2) + \phi_B(r_1)\phi_B(r_2)$ 為二個電子"同時"在
proton A 上或同時在 proton B 中, 此為所謂
的 ionic terms. (類似之後所要談的 ionic bonds
之電子分佈情形)

反之 $\phi_A(r_1)\phi_B(r_2) + \phi_A(r_2)\phi_B(r_1)$
則為 covalent terms

由於 ionic terms 中, 電子並未共享, 所以 Heitler-London
在

提出, 應該用 $\psi_0 \propto \phi_A(r_1)\phi_B(r_2) + \phi_A(r_2)\phi_B(r_1)$
(也滿足 even 之要求) 之近似.

此方法一般稱為 the Valence Bond method
或 Heitler-London method

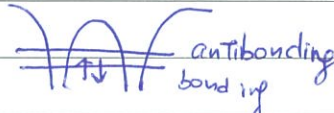
* 多电子原子形成之双原子分子

氢分子 (H_2) 為最简单之分子, 一般双原子分子所涉及之原子有許多电子, 問題是需要考慮所有 fs 电子嗎? 以及: 可以一次共享許多电子嗎?

(i) 首先, 一個共價鍵只能有一对电子.

例: H_3 無法形成:

$H_3 = H_2 + H$, \therefore Pauli 不相容原理

三个 $1s$ 电子形成 bonding states 

$\Rightarrow \therefore$ 第三個电子一定得佔在 anti-bonding state, 這即為 repulsive! \therefore 無法形成 H_3

這種情形, 又稱 H_2 之間 fs bond 為 saturated bond (沒有第三個电子之空間)
容納

(ii) 並不是所有电子都會參與鍵結, 只有

最外層 不在 closed shell 之电子 會參與。
Valence electrons 指此

就算是 valence electrons, 也只有非配對 (unpaired)

的电子也能參與

(closed shell 之电子因在深層, 不參與鍵結是可理解)

這可以理解如下：



- 對

$\uparrow\downarrow$

paired

electrons

① 若 \uparrow 与 \uparrow 互相混合交換， \therefore 自旋一樣

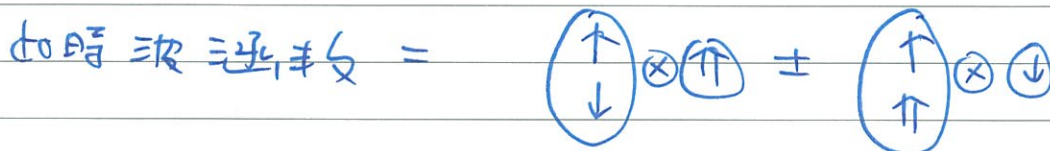
\therefore spin \Rightarrow 是 triplet，空間則為 antisymmetric!

即



由於是 antisymmetric \therefore 表示 overlap 少，形成互斥，不形成鍵結。

② \downarrow 与 \uparrow 混合，交換



電子自旋相同 (triplet)

因此，不能由同-atomic orbit 形成，能量通常較高 (如 B) 所需的

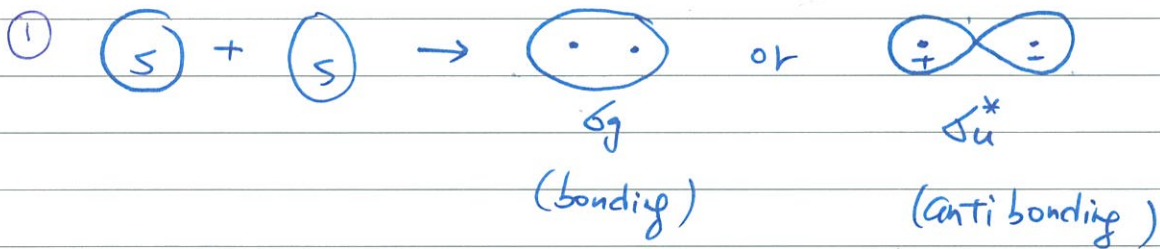
\Rightarrow 因此，也不形成鍵結

\therefore 只有非形成 $S=0$ 之電子，才能鍵結。因此，才沒有 He_2 分子的存在

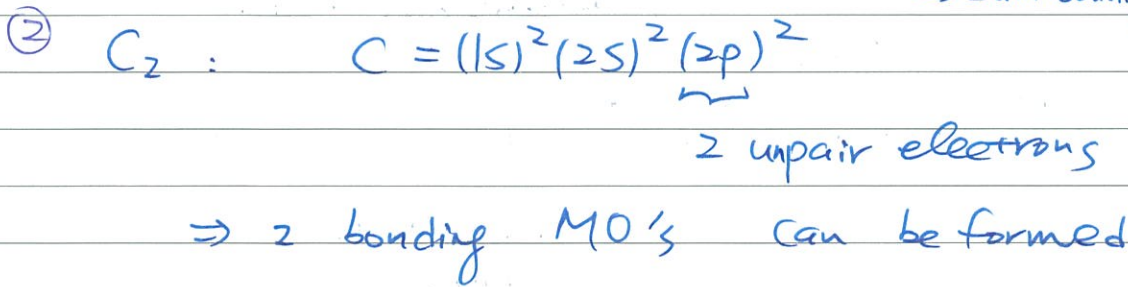
由此上的分析可知，Pairing 即為化學鍵中 saturation 的主因，因此化學鍵主要在 pair electrons，化學活性 (chemical activity) 只與元素之 未配對之電子數有關！

(原則上，未配對之電子愈遠離原子核，活性愈強)

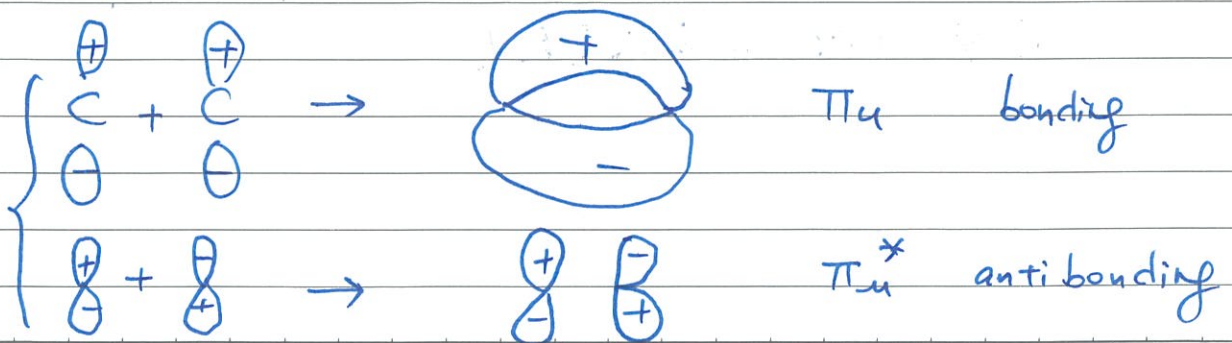
例：




如 $H_2 \Rightarrow 1s \sigma_g$ (也有用 σ_{2s} 代表 1s 或 2s 之 σ_{1s} bonding, σ_{2s}^* , σ_{1s}^* 代表 1s 及 2s 之 anti bonding orbits)



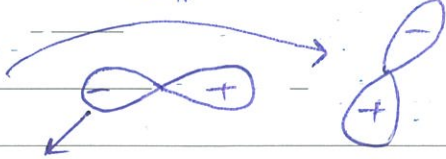
由 p 軌道形成之 MO's 有二種情形，





(見 page 212.  $Y_{1, \pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} e^{\pm i\phi} \sin\theta$ $Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \Rightarrow P_z$

$x \propto \sin\theta \cos\phi \propto Y_{1,1} - Y_{1,-1}$
 $y \propto \sin\theta \sin\phi \propto Y_{1,1} + Y_{1,-1}$



$\therefore C_2$ 中 之 MO's = $2p\sigma_g$ 及 $2p\pi_u$

(3) 同理 N_2 之 MO's = $2p\sigma_g (2p\pi_u)^2$

O_2 " " = $(2p\sigma_g) (2p\pi_u)^2 (2p\pi_u)^* \uparrow \uparrow$
 Paramagnetic

* 不同原子所組成的雙原子分子

以上談的分子，其組成原子都相同 \Rightarrow 稱為 homopolar bond.

真實的分子可以由不同的原子組成，如 CO, NO, ...

對這類分子，共享電子之密度分佈就不正好在中間為主，而會偏一方。

這個效應表現在 (6) 式中之 ionic terms!

因此，ionic terms 不能省略

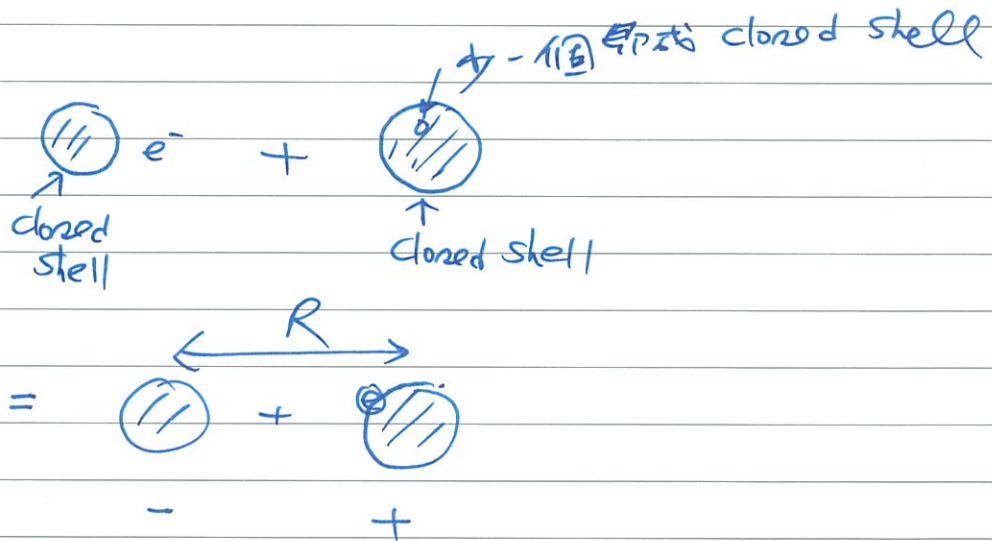
最極端電子分佈不均的情形為所謂的

離子鍵 (ionic bond)

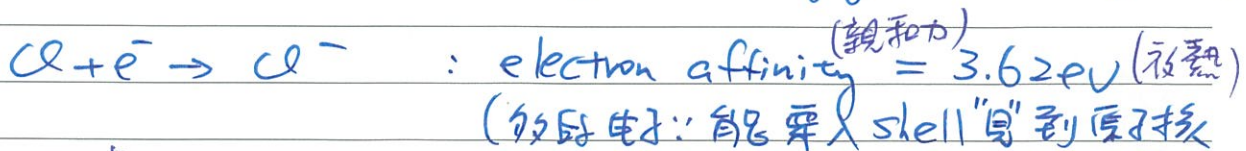
典型的離子鍵有 KCl , $NaCl$, NaF , ... 等。

這類鍵結，原子核對電子之等效吸引力。
 電子之不均分佈取決於

通常會形成一個原子幾乎得到所有的共價電子，而
 另一個原子由於吸引力較弱，而失去了電子：



例如 KCl



$\therefore (K^+ Cl^-) - (K + Cl) = 0.72 eV$

||
 E_{ion} (net ionization energy)

除了 net ionization energy 之外, 還有

(i) Coloumb 作用 $-\frac{e^2}{R}$

(ii) Core-repulsive force, 這是由於二個原子

太靠近時, 其 core electrons 由於佔同一軌道,

Pauli 不相容原理造成了斥力

如 K^+ 中有 $(3p)^6$ Cl^- 中也有 $(3p)^6$

排斥 due to Pauli exclusion principle.

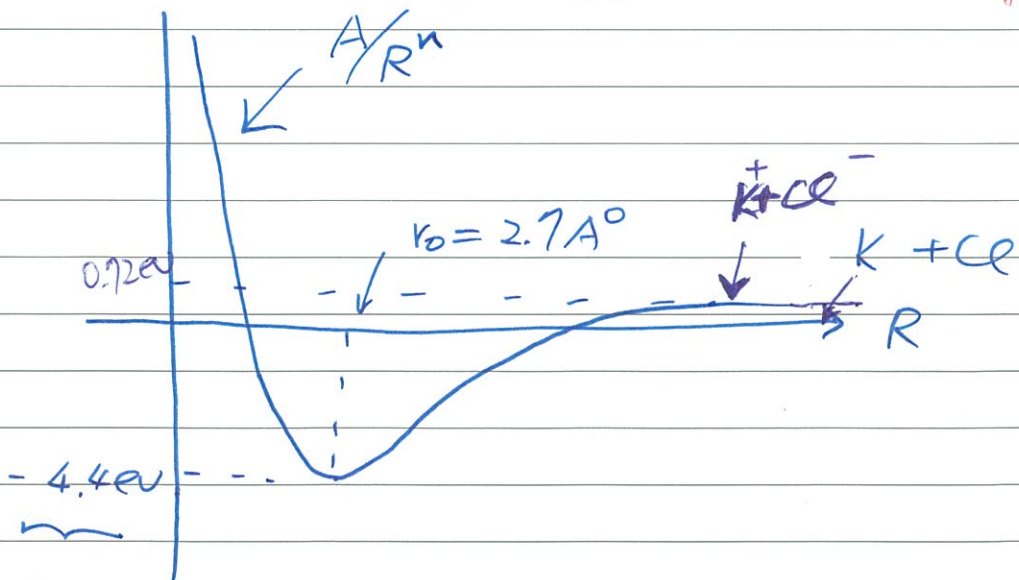
經驗上, 此斥力 = $\frac{A}{R^n}$ n, A 為常數

綜合而言,

$$\therefore V(r) = -\frac{e^2}{R} + \frac{A}{R^n} + E_{ion}$$

E_{ex} (Pauli exclusion energy)

例如



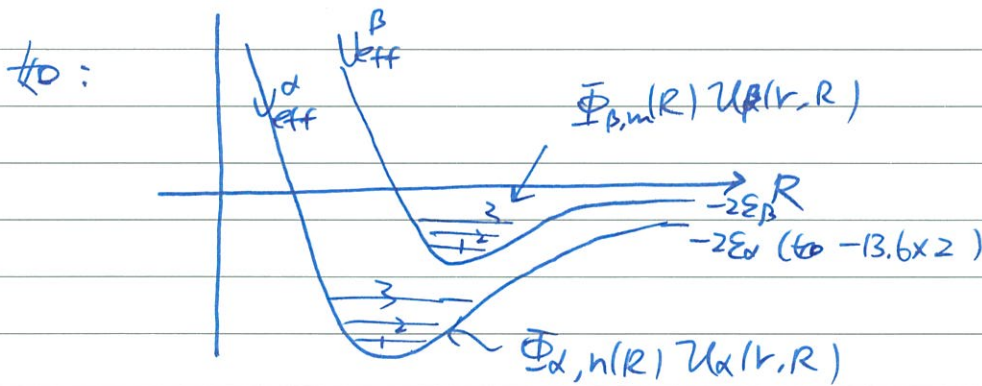
dissociation = E_d (energy to separate K & Cl)
energy (解離能)

* 双原子分子电子能态 (electronic energy) 的一般形式

上述所提的 $V_{eff}(R)$ 皆是针对在 $R \rightarrow \infty$ 时原子中之 valence electrons 在基态讨论。

例如：对 H_2 分子而言， $R \rightarrow \infty$ 时，电子在 $1s$ 轨道。

这个限制是没有必要的，∴ 也可以考虑电子在其他激发态，因此，一般而言， $V_{eff}(R)$ 不只有-一条曲线！



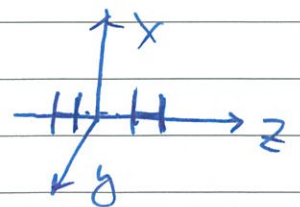
双原子分子之转动能级

给定 $V_{eff}(R)$ ，原子核的运动满足④式，即

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

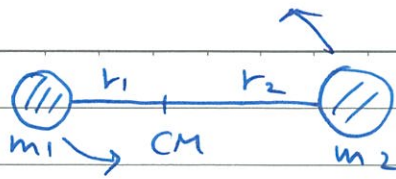
H_R

最简单的运动为转动，此时



$$H_R = \frac{L^2}{2I}, \text{ 如 } H_2 \text{ 分子}$$

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$



其中旋轉是 ω C.M. 為中心進行的

$$\therefore I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

對於 H_2 分子, $r_1 = r_2 \cong a_0$, $I = 2m_p a_0^2 = \frac{m_p}{2} \underbrace{(2a_0)^2}_{R}$

$$\therefore E_{rot} = \frac{L(L+1)\hbar^2}{2I} \sim \frac{m_e}{m_p} E_{\text{electronic}}$$

$$L = 0, 1, 2, \dots \quad (7) \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{O(eV)}}$$

$$\frac{m_e}{m_p} \sim 10^{-3}, \quad \therefore E_{rot} \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ eV}, \quad \lambda \sim 10^3 - 10^4 \text{ \AA} \sim \text{mm}$$

(如 O_2 , $E_{rot} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ eV}$ 在 millimeter wave 區間)

注意 $E_{rot} \ll k_B T \mid_{T=300\text{K}} \sim 26 \times 10^{-2} \text{ eV}$

\therefore 分子的撞擊很容易激發旋轉能!
分子的

平衡時, $\frac{N_L}{N_0} = \underbrace{(2L+1)}_{\text{degeneracy}} e^{-\frac{E_L - E_0}{k_B T}}$

$L=0$ 時, m 有 $2L+1$ 個狀態

* Homopolar 分子之旋轉, 若將原子核之 statistics 考慮進去, 則並不是所有 L 都被允許 $\Rightarrow 20-15-1$

* Transition & selection rule

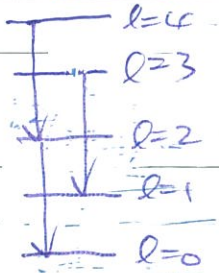
對於 homopolar molecules (如 $\text{H}_2, \text{N}_2, \dots$) \therefore 不帶 electric dipole, 所以無法以 electric dipole 與電磁波偶合

* 原子核之對稱性的影響

對於 homo polar 分子, 由於原子核為全同粒子, 必須滿足對稱性之要求:

原子核自旋

$I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$



同理

I 是對稱的, 則空間(R) 反對稱 (ortho)
 $\therefore l = 1, 3, 5, \dots$

I 是反對稱的, 空間對稱 (para)
 $\therefore l = 0, 2, 4, 6, \dots$

$I = 0, 1, 2, \dots$

I 是對稱, $l = 0, 2, 4, 6, \dots$ (ortho)

I "反" " ", $l = 1, 3, 5, \dots$ (para)

例: H_2 分子, $I = 1/2$. \therefore singlet $\Rightarrow l = 0, 2, 4, 6$
 triplet $\Rightarrow l = 1, 3, 5, \dots$

\therefore triplet 有 3 個狀態

\therefore odd l 之分子數目 = 3. even l 之分子數目 = 1

即相鄰之光譜線之強度比為 1:3.
 (Ramam 不是 electric dipole)
 因此, odd l 之 E_1 transition 之光譜強度 = 3 倍. even l 之 E_1 transition 強度

實際上可以此方法決定原子核之 spin!

例：若原子核之自旋 $I = \frac{1}{2}$ ，決定，對稱 (ortho) 的

反對稱之比

二個自旋為 I 組成之可能狀態數 = $(2I+1)(2I+1)$

$|I, m_1\rangle, |I, m_2\rangle$

$-I \leq m_1 \leq I, -I \leq m_2 \leq I$

當 $m_1 = m_2$ 時 \Rightarrow 中為對稱 \Rightarrow 有 $2I+1$ 個狀態 — ①

$\therefore m_1 \neq m_2$ 之可能狀態數 = $(2I+1)^2 - (2I+1)$
= $2I(2I+1)$

這其中可以組成之對稱數

= 反 " " "

(如 $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \leftrightarrow |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$, 符號 + 變
變成 - 即可！)

即反對稱狀態與對稱狀態有一對一對應)

\therefore 對稱數 = ① + $\frac{1}{2} \times 2I(2I+1) = (I+1)(2I+1)$

反 " " " = $\frac{1}{2} \times 2I \times (2I+1) = I(2I+1)$ $> (I+1) : I$

特例： $I = \frac{1}{2}$, $\Rightarrow 3 : 1$

因此，並不會有 rotation 的 光譜 (由 rotation 間 transition level 造成)

(但可以用其他如碰撞等手法間接觀察)
對於有 dipole 之分子，如 HCl, NaCl, 有 transition 其 selection rule (下一章討論) 為

$$\Delta l = \pm 1$$

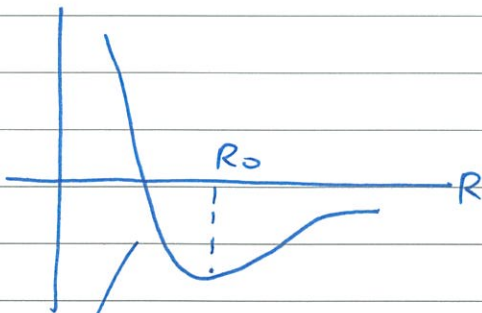
$$\Delta E_{l, l+1} = \frac{\hbar^2}{2I} \{ (l+1)(l+2) - l(l+1) \}$$

$$= \frac{(l+1)\hbar^2}{I}$$

雙原子分子的振動能階

除了轉動外，分子也可以振動，造成振動能階

$$E(R) \approx E(R_0) + \frac{1}{2} (R-R_0)^2 \underbrace{\left. \frac{d^2 E}{dR^2} \right|_{R=R_0}}_{k \text{ (彈力常數)}} + \dots$$



$$E_{vib} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{1}{\mu} \left. \frac{d^2 E}{dR^2} \right|_{R=R_0}}$$

對於 H₂ 分子而言， k 值 $\sim \frac{e^2}{R^3}$ ，以此值來估計 ($R_0 \sim 2a_0$)

$$\left. \frac{d^2 E}{dR^2} \right|_{R=R_0} \sim \frac{2e^2}{R_0^3} \therefore \hbar \omega \sim \sqrt{\frac{\hbar^2 e^2}{4\mu a_0^3}} \sim \frac{e^2}{a_0} \sqrt{\frac{\hbar^2}{4\mu a_0^2}}$$

$$a_0 \sim \frac{\hbar}{m c \alpha}$$

$$\therefore \frac{\hbar^2}{m_p e^2} \frac{1}{a_0} \sim \frac{\hbar^2}{m_p e^2} \frac{m c \alpha}{\hbar} = \frac{m e}{m_p}, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

$$\therefore \hbar \omega \sim \frac{e^2}{a_0} \sqrt{\frac{m e}{m_p}} \quad \leftrightarrow \quad \text{rotation spectrum} \sim \frac{m e}{m_p} \frac{e^2}{a_0}$$

\therefore vibrational energy $\sim \sqrt{10^3}$ electronic energy $\sqrt{10^3} \cdot 10^4 \text{ eV} \sim 10^5 \text{ eV}$
 而 rotational " $\sim 10^3$ " , 10^7 eV

若非 homo polar \Rightarrow 有 vibrational spectrum

selection rule: $\Delta n = \pm 1$

注意: vibrational energy 与原子核质量有关,
 不同的同位素, 其 ω 不同.

现在, 用 STM 已有辨別法区分不同同位素了!
 4/15/16

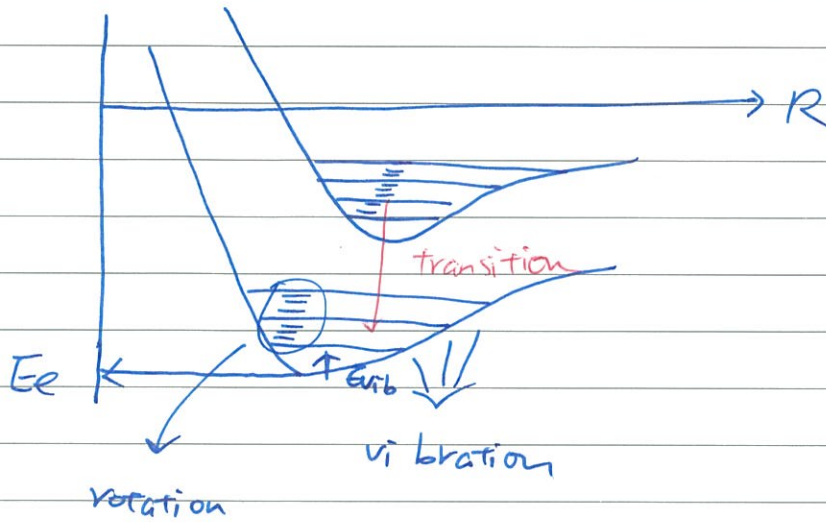
双原子分子^的能级结构

由以上分析可知, $E(R)$ 本身为 $0(\text{eV})$

而 vibration: $E_{vib} \sim 0(\sqrt{10^3} \text{ eV})$

rotation: $E_{rot} \sim 0(10^3 \text{ eV})$

整個能譜大致為



嚴格說來, rotation 及 vibration 之間 仍有耦合, 如

$Q \uparrow$, 也會將 R 拉大!

但若忽略此耦合不計, $E = E_e + E_{vib} + E_{rot}$.

Transition: $\Delta E = \Delta E_e + E_{vib}' - E_{vib}'' + E_{rot}' - E_{rot}''$

selection rule: 若 $\Delta E_e \neq 0$, $\Delta l = 0$ (allowed) ($\Delta E_e = 0$
 $\Delta l = 0$
不 allowed)
及 $\Delta l = \pm 1$

當 electron \rightarrow configuration 改變時 也不同, 是 selection rule (Franck-Condon principle) 決定, 在此不予討論。
所謂是

Terahertz

Rotation 及 vibration 的 階躍遷 所發出
的

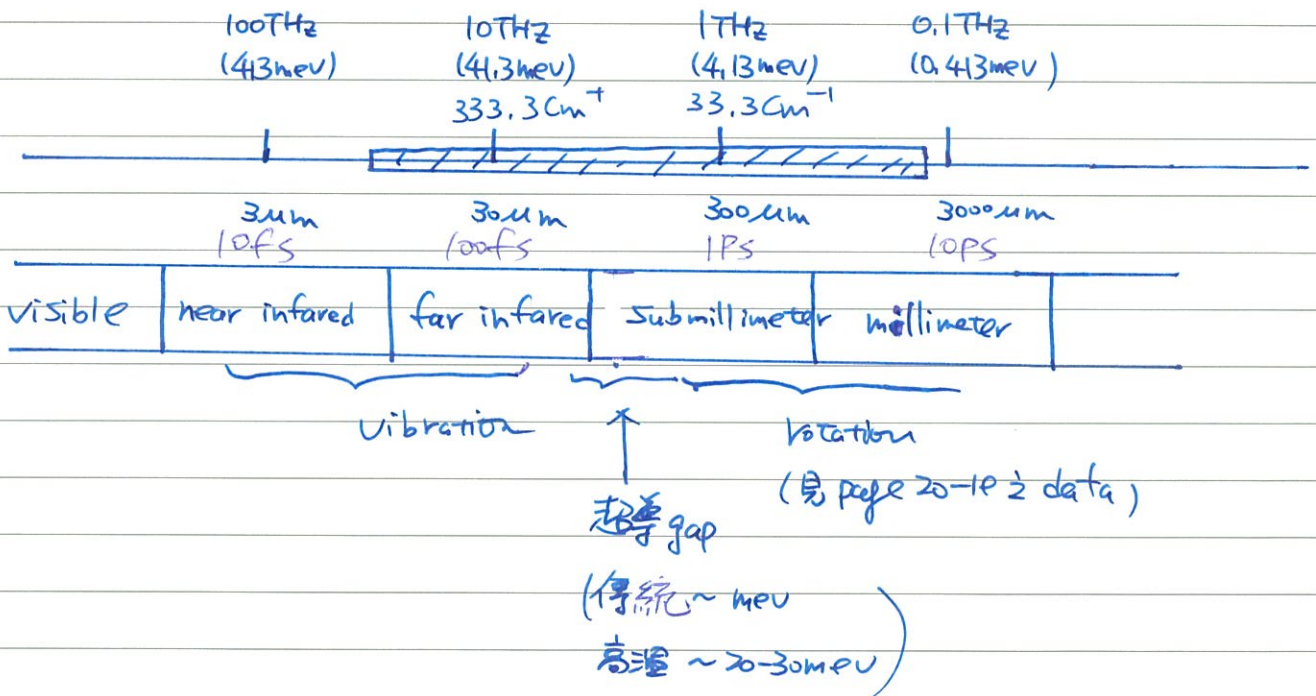
之光屬於所謂 Terahertz (THz) 範圍:

$$1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz (頻率) (PS)}$$

$$0.3 \text{ mm } (\lambda = \frac{c}{10^{12}})$$

$$4.13 \text{ meV } (E = h\nu)$$

$$33.3 \text{ cm}^{-1} \left(\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \right) \text{ (wave numbers)}$$



Hybrid orbitals (混成軌域)

以上所談的分子軌域 (molecular orbitals) 在 LCAO

之近似下, 皆由原子軌域 (atomic orbitals) 組成 $\psi(r) = \sum_n a_n \phi_n$

重要的是, 以原子核為中心之原子軌域 ϕ_n 不需要

是原先原子 $V_{eff}(r)$ 之軌道 $R_{nl} Y_{lm}(\theta, \phi)$, 這是因為

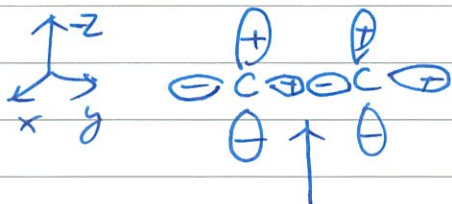
在分子中, 旋轉對稱不再成立, $V_{eff}(r) \rightarrow V_{eff}(R)$, 因

此, 必須將 Y_{lm} 甚至 $R_{nl} Y_{lm}$ 做適當組合形成

ϕ_n .

例如: 在討論 O_2 之 MO 時, $C = (1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$

2個 2p 電子



$2p \pi_u$ -bonding

是由原 $Y_{1,0}$ 鍵結

$2p \sigma_g$ 則是由 P_z 鍵結, 而 $P_z \propto Y_{1,1} + Y_{1,-1}$ 為

$Y_{lm}, m \neq 1$ 之組合

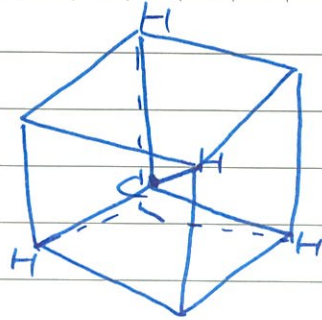
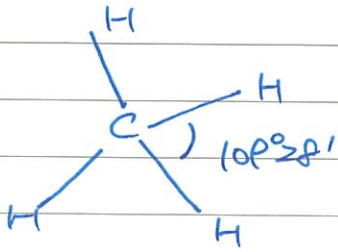
在較複雜的分子中, 我們需要更多的 s, p, d 來組合形成

$\phi_n \Rightarrow$ 形成之軌域即為 混成軌域, 過程為混成 (hybridization)

由上之例可知對稱性為形成混成軌域之主因

最有名之例子為 C 原之 sp^2 及 sp^3 混成

例: CH₄ 分子

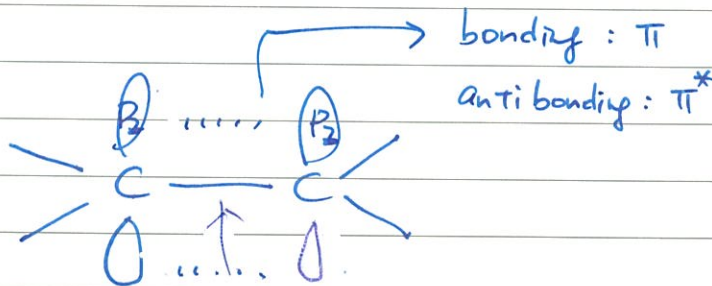


其四面体 (tetrahedron) 之对称性是由 2s 及 2p 混合
形成: (4 个方向有 4 个 orbitals)

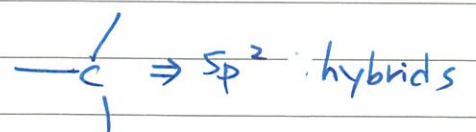
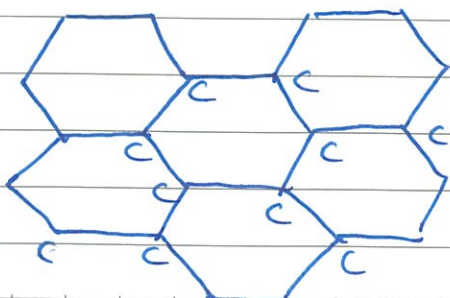
$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \\ \phi_2 &= \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z) \\ \phi_4 &= \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z) \end{aligned} \right\} \text{sp}^3 \text{ hybrids}$$

(可以将 p_x 视为 \hat{e}_x , p_y 视为 \hat{e}_y , p_z 视为 \hat{e}_z)

例 graphite sheet



sigma bonds, 由 sp² 形成



⇒ 捲起来可形成 Carbon nanotube

以下是一些有用的參數。

分子	R_0	ν (Vibration, Hz)	E_{rot} (eV)
H_2	0.74 \AA°	1.32×10^{14}	7.56×10^3
Li_2	2.67 \AA°	1.05×10^{13}	8.39×10^5
O_2	1.21 \AA°	4.74×10^{13}	1.78×10^4
LiH	1.6 \AA°	4.22×10^{13}	9.27×10^4
HCl	1.27 \AA°	8.97×10^{13}	1.32×10^3
$NaCl$	2.51 \AA°	1.14×10^{13}	2.36×10^5
KCl	2.79 \AA°	8.40×10^{12}	1.43×10^5
KBr	2.94 \AA°	6.93×10^{12}	9.1×10^6

Hybrid orbits \Rightarrow 見 20-19-1

Other bonds

除了以上的 Chemical bonds 之外，還有其他的
機制讓原子或分子相聚。以下是一些比較重要的
bonding

(i) The Hydrogen bond (氫鍵)

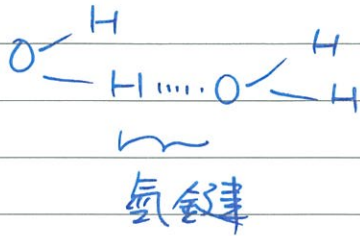
如為生物體連接大型^{有機}分子及 polymers 的主要機制
(如蛋白質及 DNA)

在氫鍵中，氫原子中之 proton 成為被享的對象。

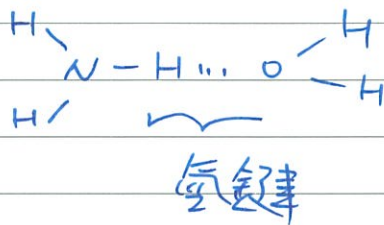
因此，有 proton donor 及 proton acceptor 之分。

如 $O-H$ 部份，電子集中於 O 上，因此 proton 可以成為 donor
在 H_2O 中 \uparrow HED

与其他 H_2O 分子之 O 形成氢键



另一例



目前, 我們並不知道
氢键有無, 一致的, 位
能確切的表示式.

(ii) dipole interactions.

中性原子或分子仍有殘餘的靜電子.

這主要是靠 dipole 的作用, 為惰性氣體作用

(除了 He 之外, He 的 zero-point energy 太大, 無法在常压下固化的)
氦液化的主要因素

另外, surface tension 及 friction 的現象也是 dipole-dipole interaction 的結果。

分子/原子分為 polar 或 non-polar. 具 polar (極性) 之分子

已有 permanent dipoles, 其作用為:

(如 H_2O , $NaCl$)

$$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \uparrow \vec{P} = qd$$



$$\vec{E} = -\frac{\vec{p}}{r^3} + \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})}{r^5} \vec{r}$$



$$V = -\vec{P}_2 \cdot \vec{E}_1 = \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{P}_1 \cdot \vec{r})(\vec{P}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}$$

$$\sim O\left(\frac{1}{r^3}\right)$$

Non-polar (非極性) 分子 則因會被電場感應

而帶 dipole moment

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}, \quad \alpha = \text{polarizability.}$$

$\therefore \vec{E}$ 來自於其他 dipole $\therefore E \propto \frac{1}{r^3}$

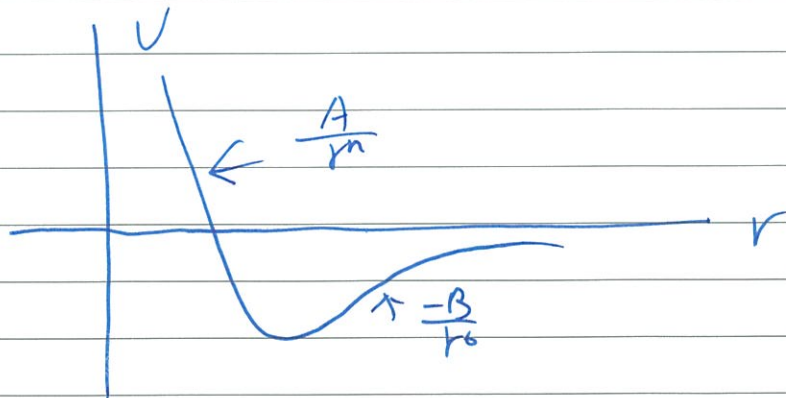
$\therefore p \propto \frac{1}{r^3}$, 因此, $V \sim \vec{p} \cdot \vec{E} \sim -\alpha E^2 \propto -\frac{1}{r^6}$

dipole-dipole ^{相吸} 作用也存在於二個非極性之分子/原子,

稱為 Van der Waals force (事實上, ^{比較完整的} force 包括了相吸及分子太近時之斥力)。

這是因為非極性分子 ^{平均} $\langle \vec{p} \rangle = 0$, 但 $\langle p^2 \rangle \neq 0$

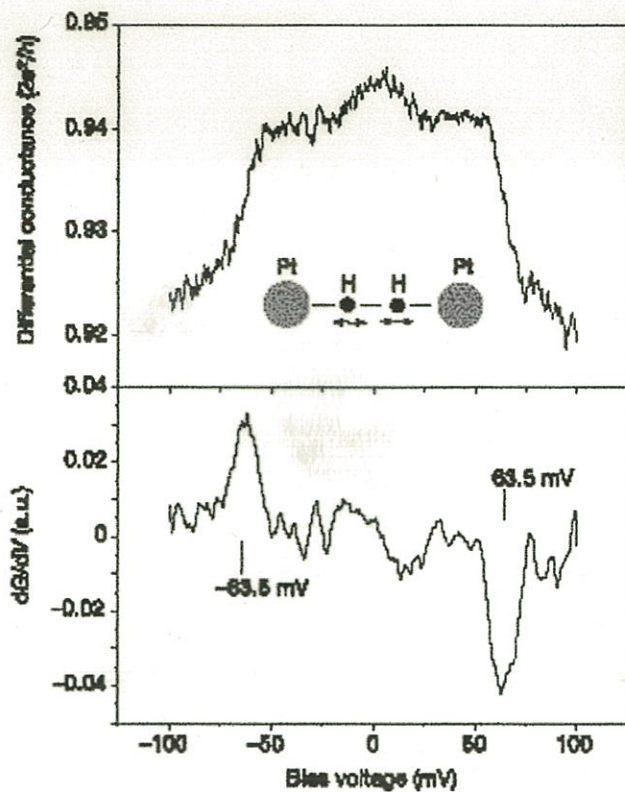
之故, 其位能 (相吸部分) 也正比於 $\frac{1}{r^6}$:



最常用 Es. $n=12$, $V = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$ 為

Lennard-Jones potential.

Vibrational Spectroscopy



inelastic tunneling
at vibrational E_0
more channels are
available for tunneling

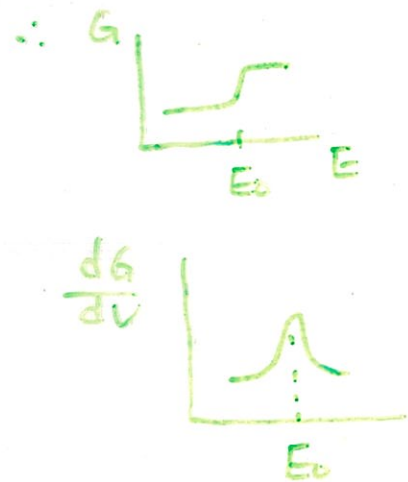
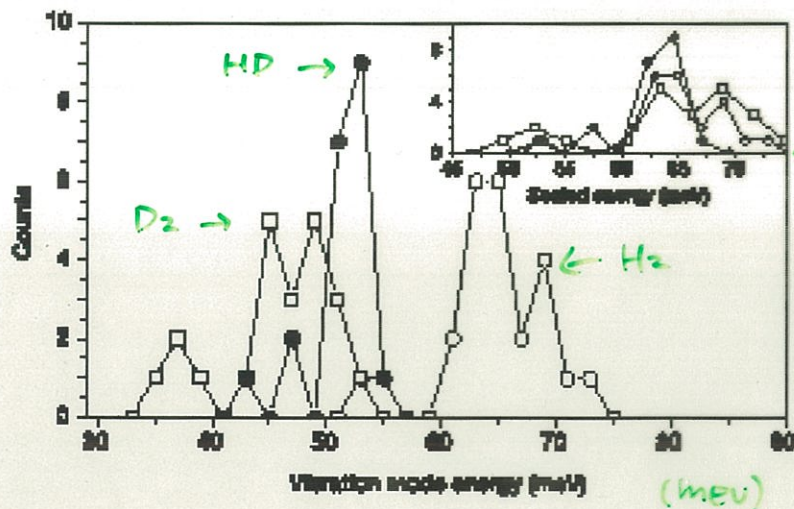


Figure 2 Differential conductance (top) and its derivative (bottom) for a Pt/H₂ contact taken at a conductance plateau close to $1G_0$. The differential conductance is recorded by a lock-in amplifier using a modulation amplitude between 0.88 and 1.5 mV_{rms} at 7 kHz and a time constant of 10 ms, and the derivative is numerically calculated. A full spectrum is recorded in 10 s.

Nature 419, 906 (2002)



rescale energy

$$\frac{\omega_{H_2}}{\omega_{D_2}} = \sqrt{\frac{m_{D_2}}{m_{H_2}}} = \sqrt{2}$$

$$\frac{\omega_{H_2}}{\omega_{HD}} = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

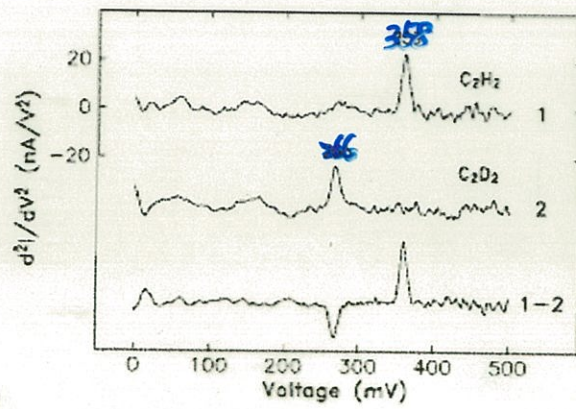
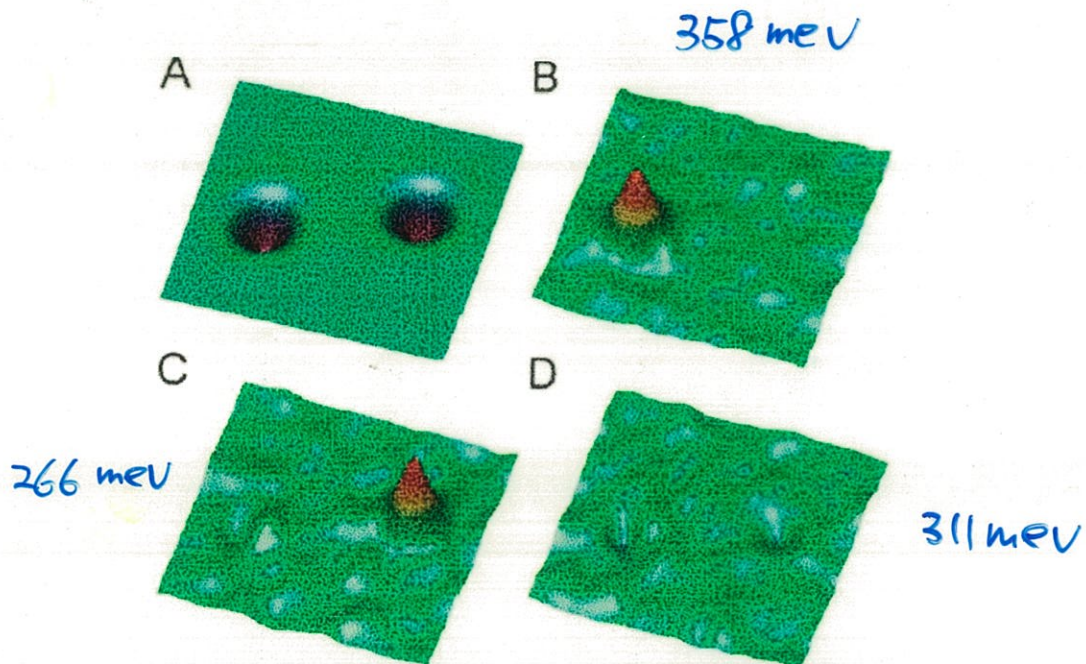


Fig. 3. Background difference d^2I/dV^2 spectra for C_2H_2 (1) and C_2D_2 (2), taken with the same STM tip, show peaks at 358 mV and 266 mV, respectively. The difference spectrum (1 - 2) yields a more complete background subtraction. For this tip, $\Delta\sigma/\sigma = 6.2\%$ and 4.5% for C_2H_2 and C_2D_2 , respectively.



Science 280, 1732(1998)

