บรรยาย 15 โมเลกุล

SCPY152, ฟิสิกส์-คณะวิทย์-มหิดล, ภาคปลาย 2564-65

อุดม รอบคอบ

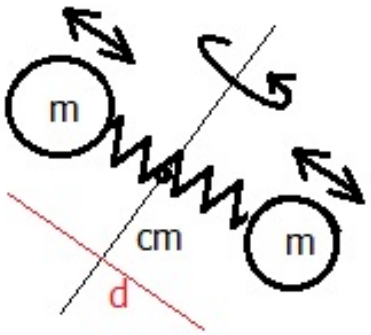
22 มีนาคม 2565

หัวข้อ

- โมเลกุลอะตอมคู่
- ออร์บิทัลโมเลกุล
- โมเลกุลหลายอะตอม
- sp-hybridization

โมเลกุลอะตอมคู่

- เราจะเริ่มต้นศึกษาฟิสิกส์ควอนตัมของโมเลกุล โดยเริ่มจากโมเลกุลง่ายๆ เช่น โมเลกุลอะตอมคู่ ที่มีอะตอมเหมือนกัน (homonuclear diatomoc molecules) เช่น H_2, N_2, O_2
- โครงสร้างพลังงานของอะตอมจะมี 2 ระดับ คือจากพลศาสตร์ของไอออน และจากพลศาสตร์ของอิเล็กตรอนในแต่ละอะตอมที่มีส่วนในการสร้างเป็นโมเลกุล (สร้างพันธะ หรือ bonding)
- สำหรับโมเลกุลอะตอมคู่ พลศาสตร์ของไอออน จะแระกอบด้วยการแกว่งกวัด ในแนวพันธะ และการหมุนรอบแกนสมมาตรที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวล



- สำหรับการแกว่งกวัดอย่างง่าย เมื่อพิจารณษจากจุดศูนย์กลางมวล พบว่าความถี่เชิงมุมของการแกว่งกวัด จะมีค่าดังนี้

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}},\ \mu = \frac{m}{2}$$

โดยที่ μ คือมวลลดทอน และ k คือค่าความแข็งแรงของพันธ์ (N/m)

- พลังงานควอนตัมของการแกว่งกวัดของโมเลกุล (ตัวสั่นฮาร์มอนิก (harmonic oscillator)) จะมีค่าเป็น

$$E_n^{vib} = (n + 1/2)\hbar\omega,\ \ n = 0, 1, 2, ...$$

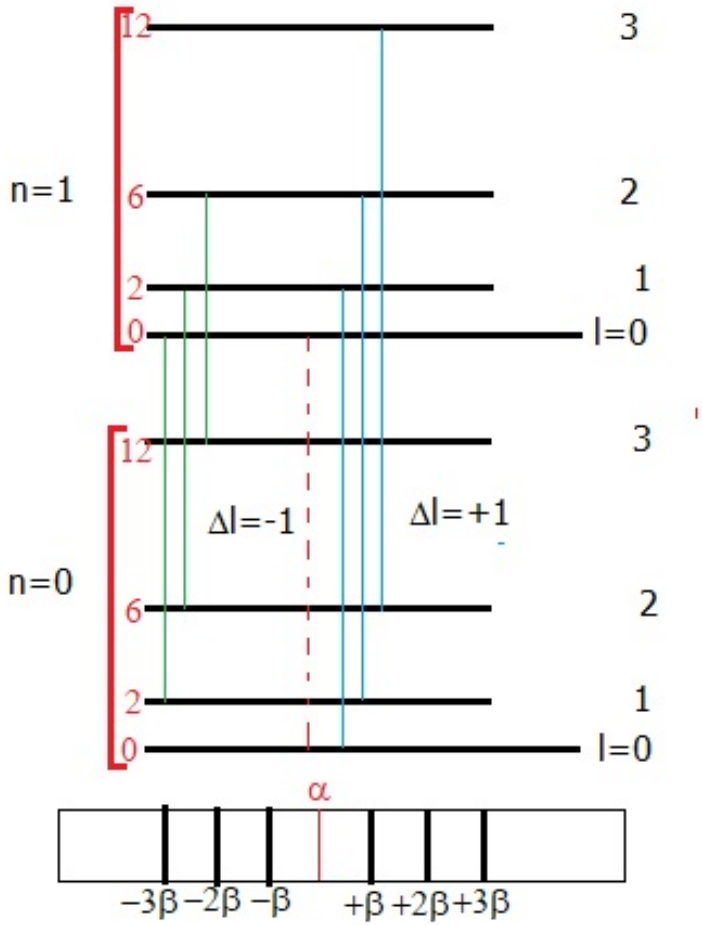
- พลังงานควอนตัมจากการหมุนของโมเลกุล (ตัวหมุนแข็ง (rigid rotator)) จะมีค่าเป็น

$$E_l^{rot} = l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I_0}, l = 0, 1, 2, ...$$

เมื่อ $I_0 = \mu d^2/2$ คือค่าโมเมนต์ความเฉื่อย

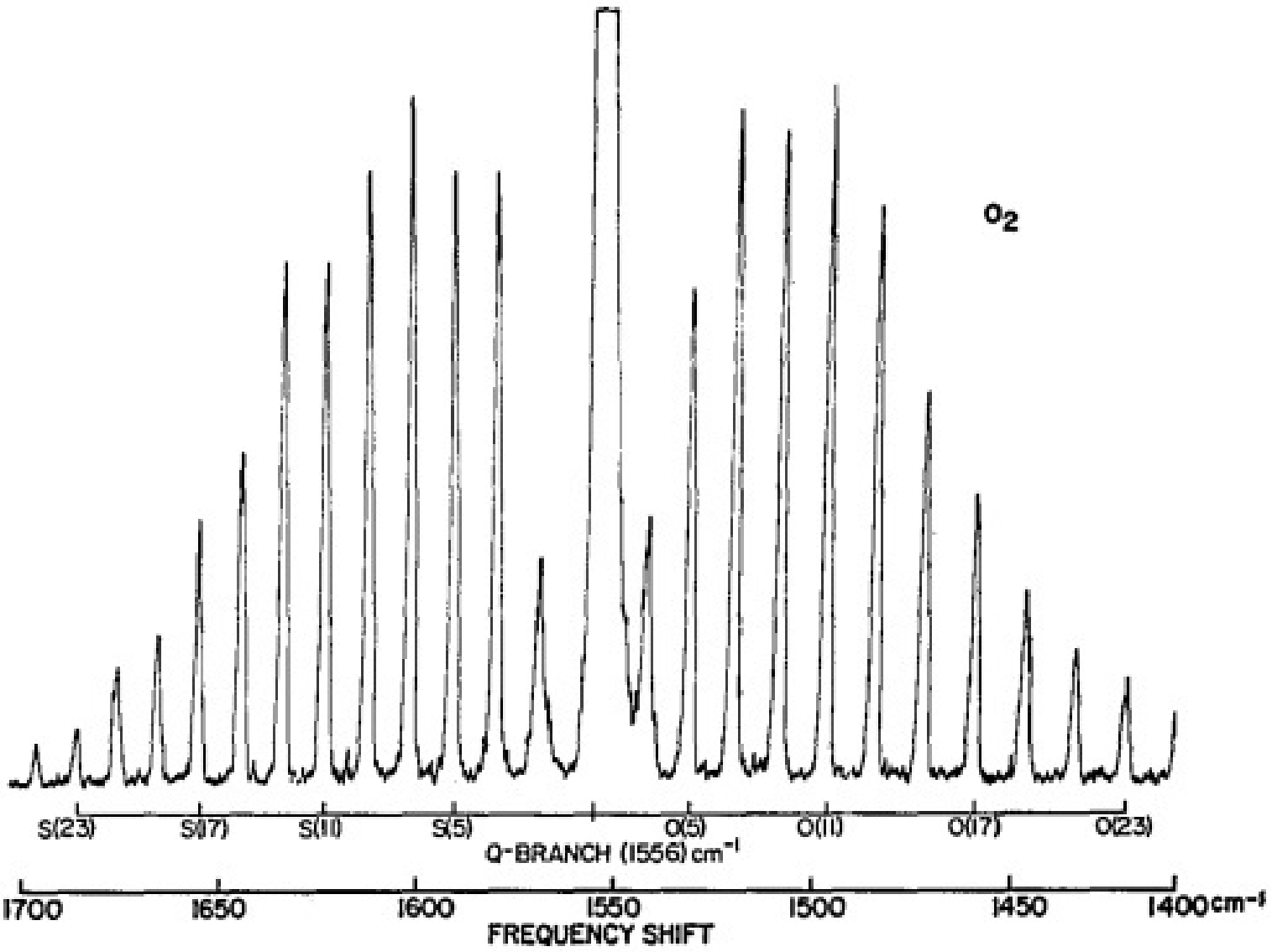
- พลังงานรวมจากพลศาสตร์ของไอออน คือ

$$E_{n,l} = (n + 1/2)\hbar\omega + l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I_0}$$

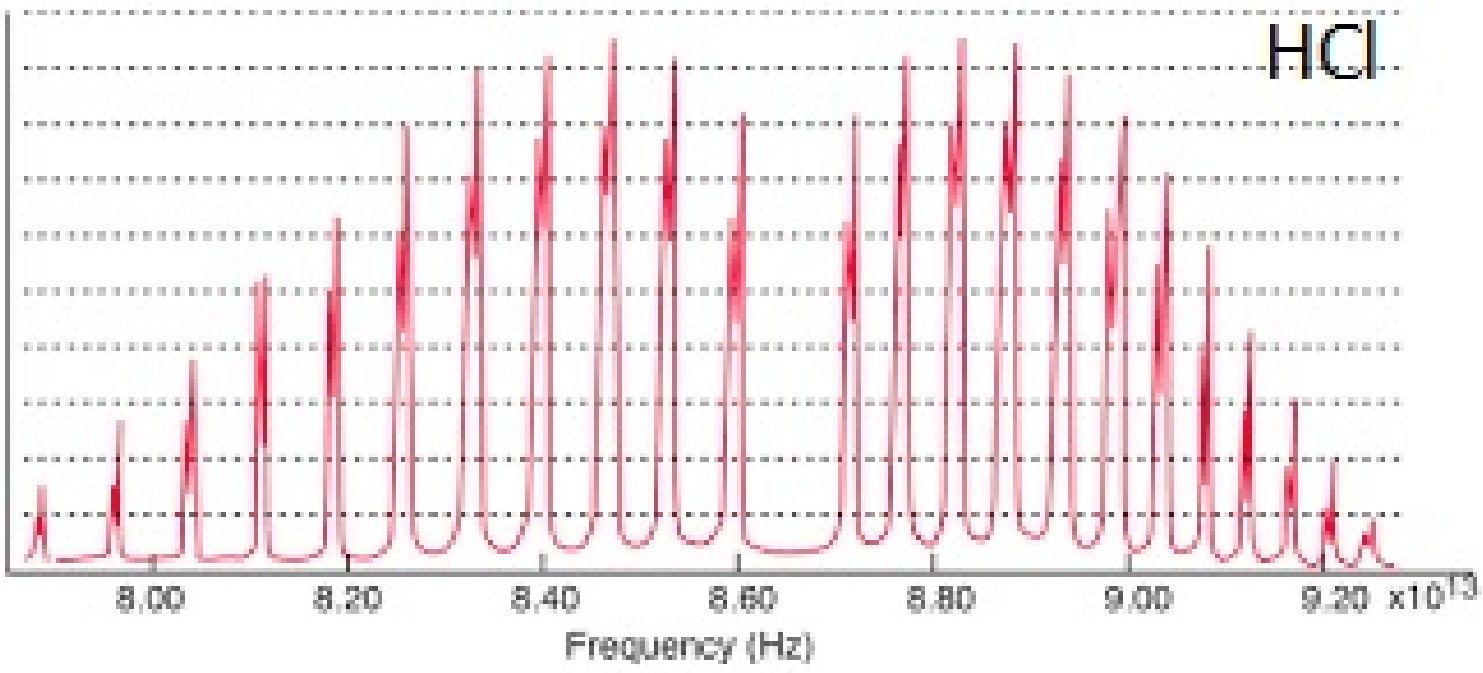


เมื่อ $\alpha = \hbar\omega,\ \beta = \hbar^2/I_0$

กรณีตัวอย่างของ O_2



- ในกรณีของโมเลกุลอะตอมคู่ ที่อะตอมไม่เหมือนกัน (heteronuclear diatomic molecules) ก็สามารถบรรยายโครงสร้างพลังงานควอนตัมของโมเลกุลจากพลศาสตร์ของไอออนได้เช่นเดียวกัน ผิดกันแค่ตำหน่งจุดศูนย์กลางมวลเท่านั้น เช่น กรณีของ HCl



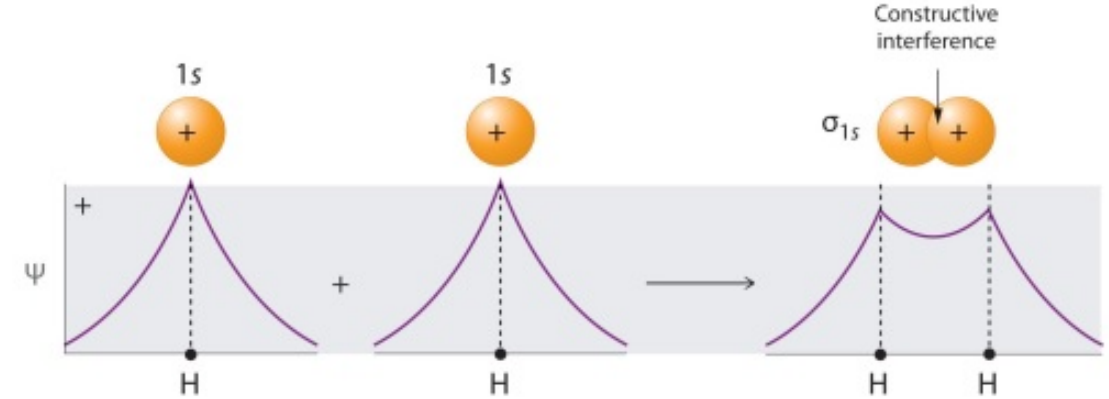
ออร์บิทัลโมเลกุล

- ออร์บิทัลโมเลกุล (molecular orbital (MO))
  เกิดจากการซ้อนทับของ ออร์บิทัลอะตอม ของอิเล็กตรอนชั้นนอก (valence) ที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะ (bonding)
- การซ้อนทับของออร์บิทัลอะตอม
  สามารถบรรยายตามหลักคณิตศาสตร์ ได้ด้วยการรวมเชิงเส้น (linear combination)

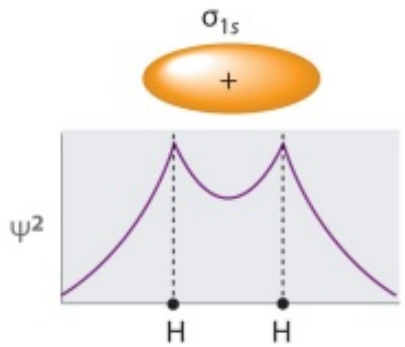
$$MO_{ab}^{\pm} = AO_a \pm AO_b$$

เช่น กรณีของ σ_s-MO

$$\sigma_{ns} = \psi_{ns}(1) + \psi_{ns}(2), \;\; \sigma_{ns}^{*} = \psi_{ns}(1) - \psi_{ns}(2)$$

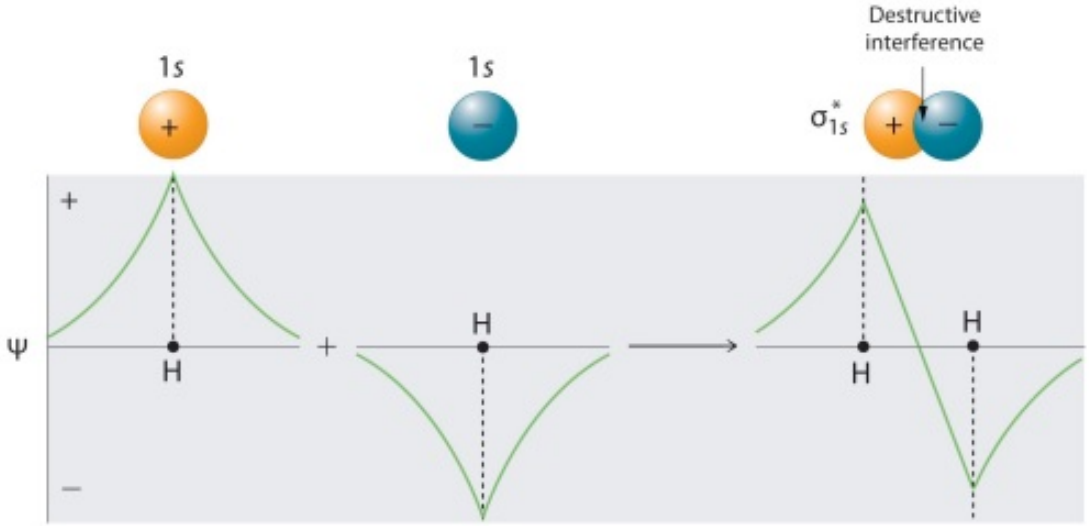


(a) Wave functions combined for σ_{1s}

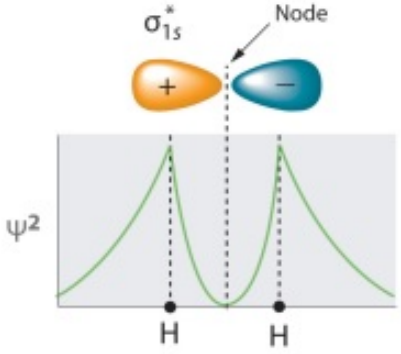


bonding

(b) Bonding probability density



(c) Wave functions combined for σ^*_{1s}



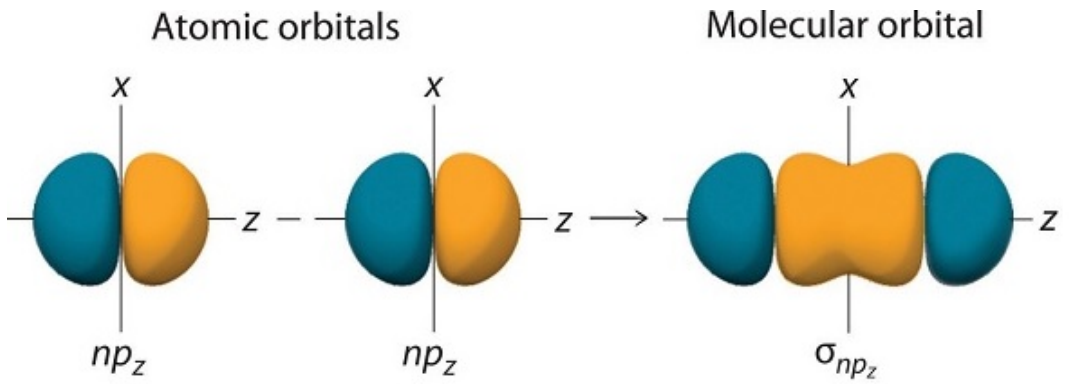
anti-bonding

(d) Antibonding probability density

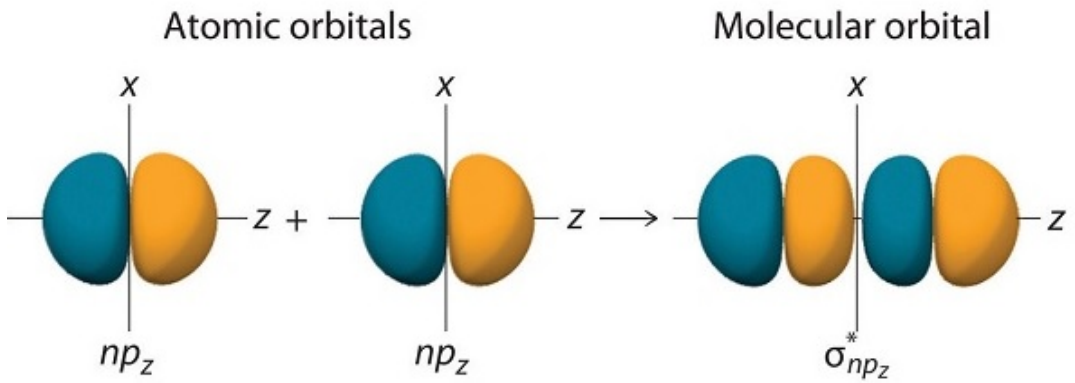
- ในกรณีของ σ_p, π_p-MO

$$\sigma_{np_z} = \psi_{npZ}(1) + \pi_{npZ}(2),\ \ \sigma^*_{np} = \psi_{np_z}(1) - \psi_{np_z}(2)$$

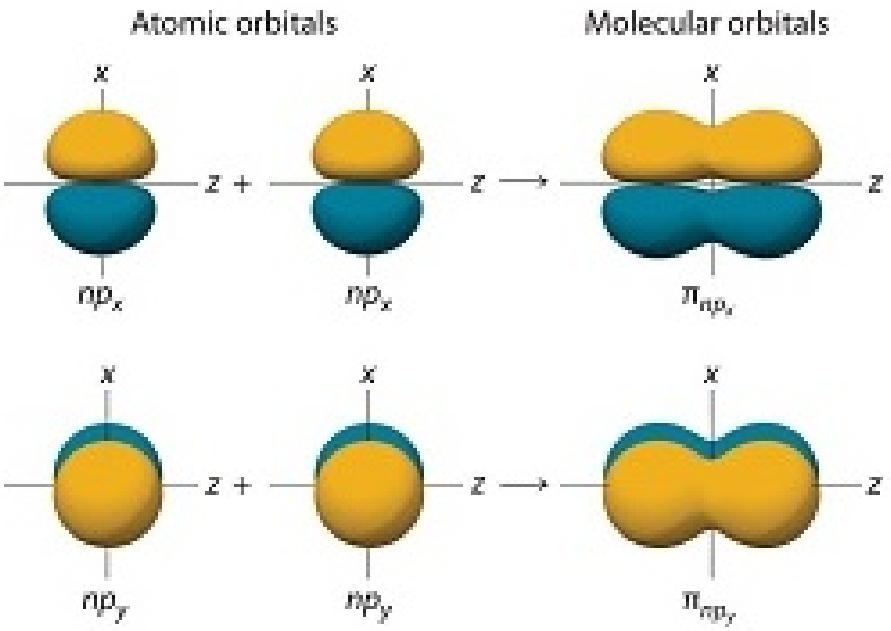
$$\pi_{np_{x,y}} = \psi_{npx,y}(1) + \psi_{np_{x,y}}(2),\ \ \psi^*_{np_{x,y}}(1) - \psi_{np_{x,y}}(2)$$



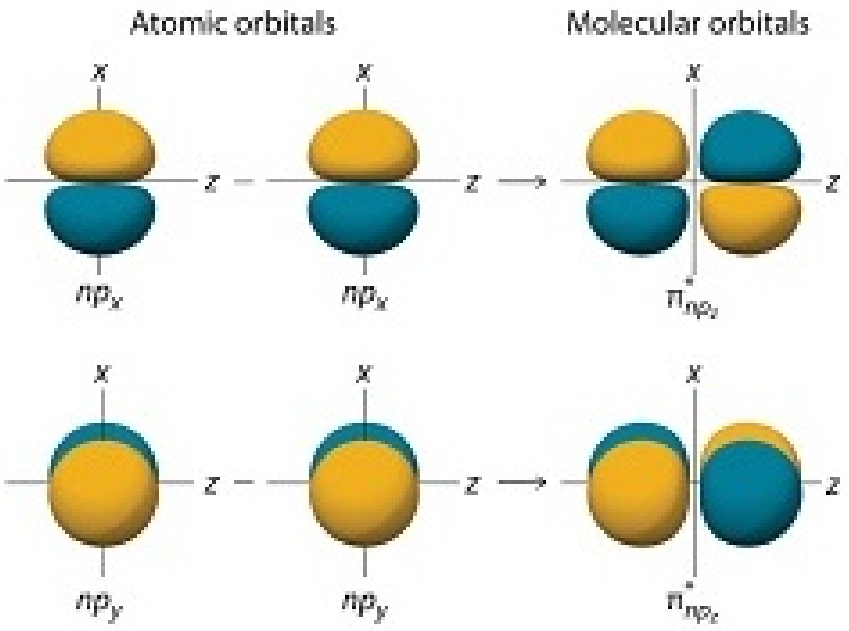
(a) Bonding



(b) Antibonding

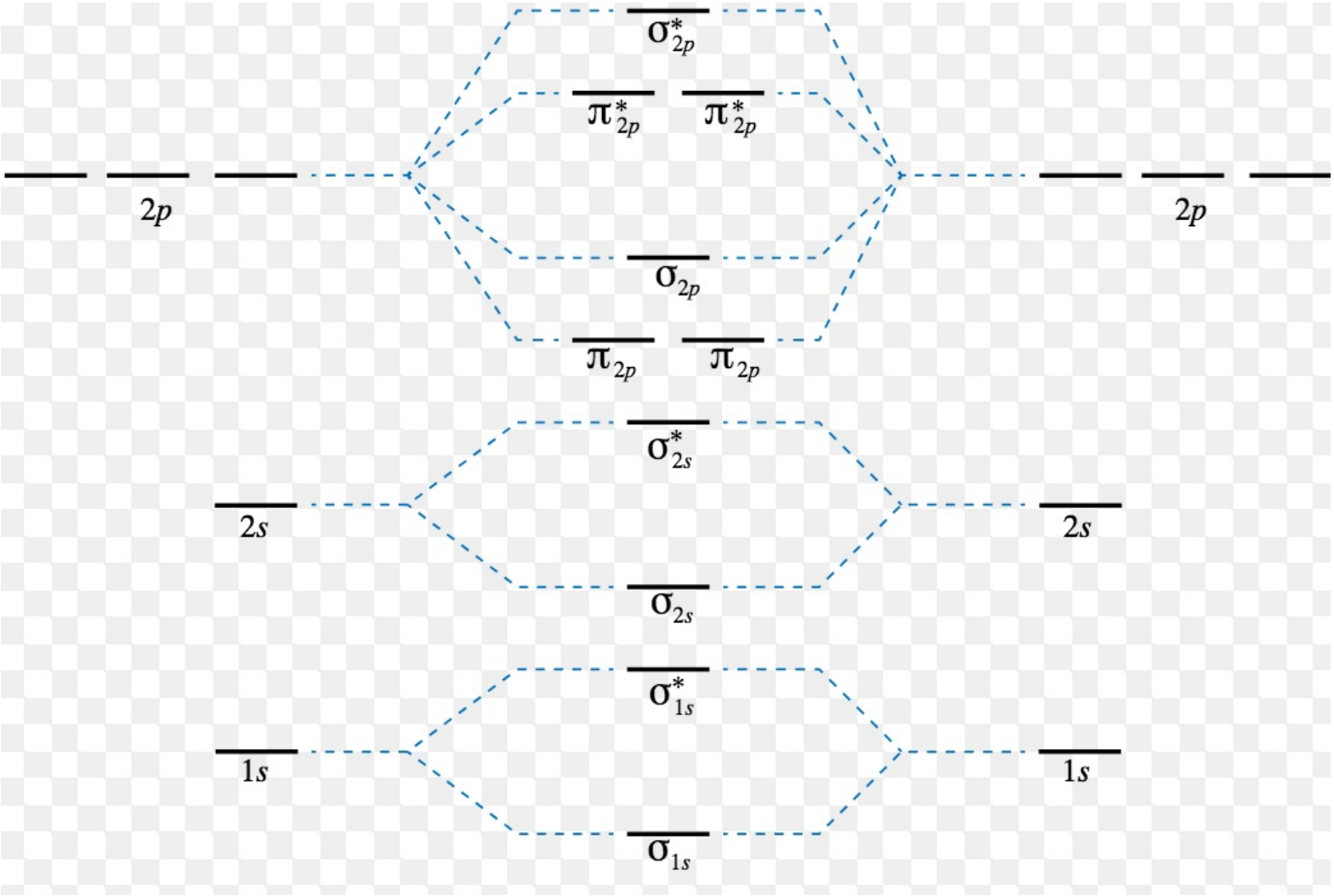


(a) Bonding



(b) Antibonding

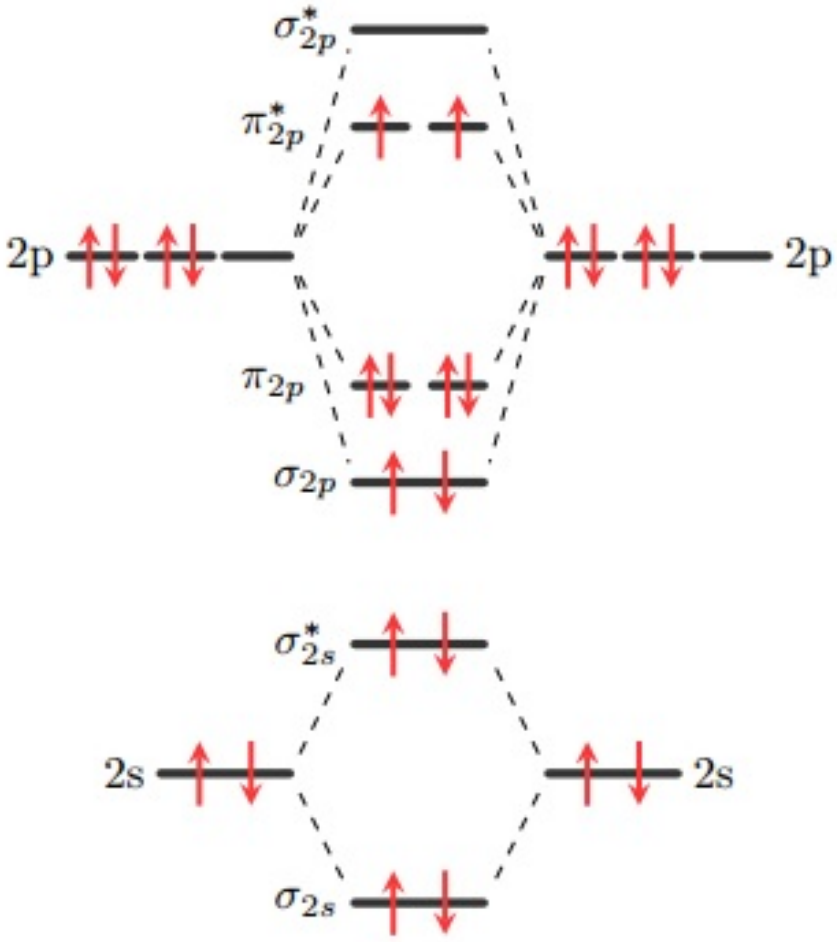
- แผนผังระดับพลังงาน



- การสร้างแผนผัง MOs ของโมเลกุล
  - Aufbau principle: ระดับพลังงานต่ำสุด จะถูกบรรจุก่อน
  - Pauli's exclusion principle: ในแต่ละระดับพลังงานจะบรรจุอิเล็กตรอนสองตัว ที่มีทิศของสปินตรงข้ามกัน
  - Hund's rule: สำหรับหลาย MO's ที่มีระดับพลังงานเท่ากัน แต่ละ MO จะถูกบรรจุด้วยอิเล็ก 1 ตัวก่อน แล้วค่อยเพิ่มเป็น 2 ตัว จนกว่าจะเต็ม (highest spin multiplicity first occupied)
- อันดับพันธะ (bond order)

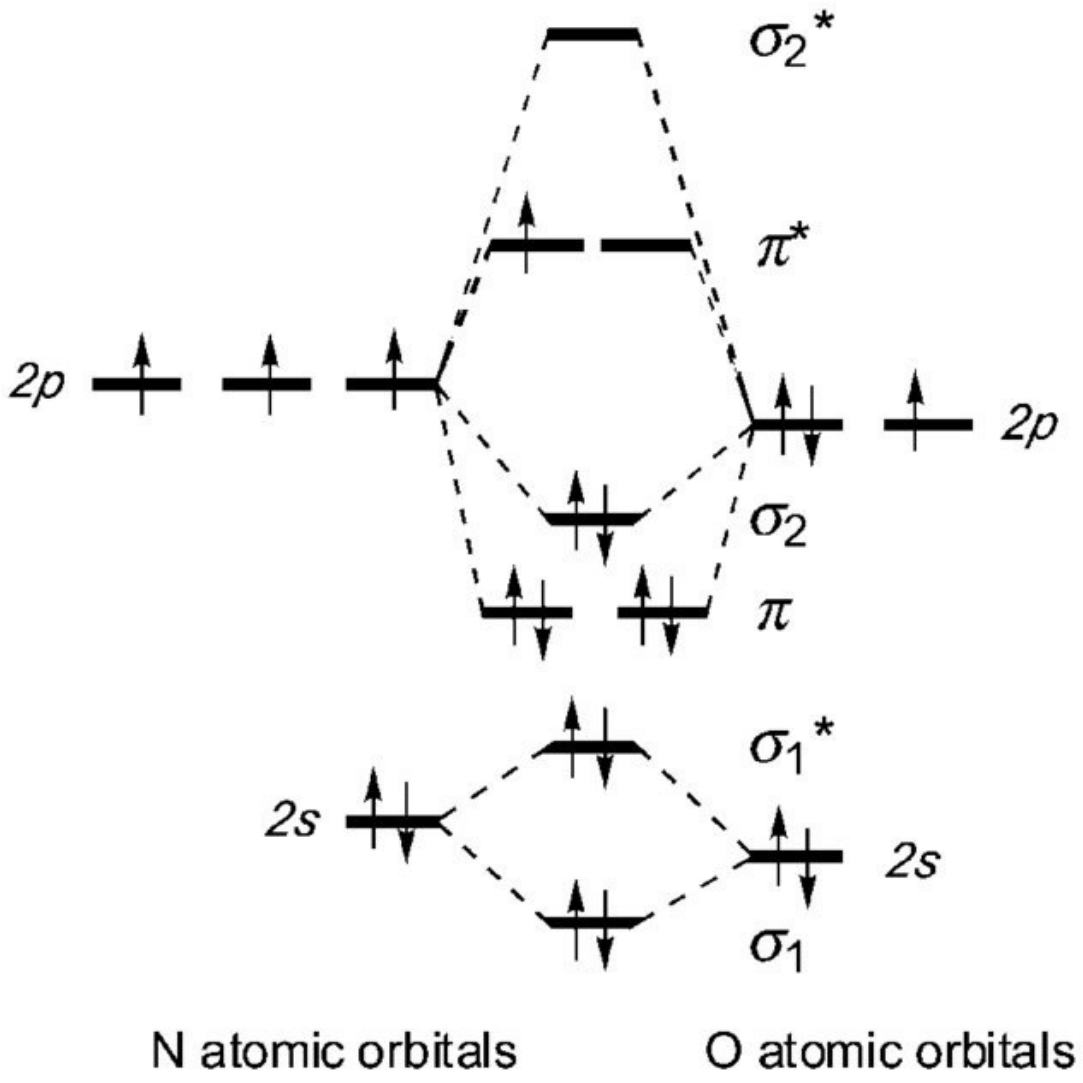
$$bond\ order = \frac{\#\ of\ \ bonding\ \ MO - \#\ of\ \ anti - bonding\ \ MO}{2}$$

- กรณีตัวอย่าง MO's ของ O_2



$\sigma^2_{1s}\sigma^{*2}_{1s}\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\sigma^2_{2p}\pi^2_{2x}\pi^2_{2y}\pi^{*1}_{2x}\pi^{*1}_{2y}$, bond-order = $\frac{10-6}{2} = 2.0$

- กรณีตัวอย่าง MO's ของ NO



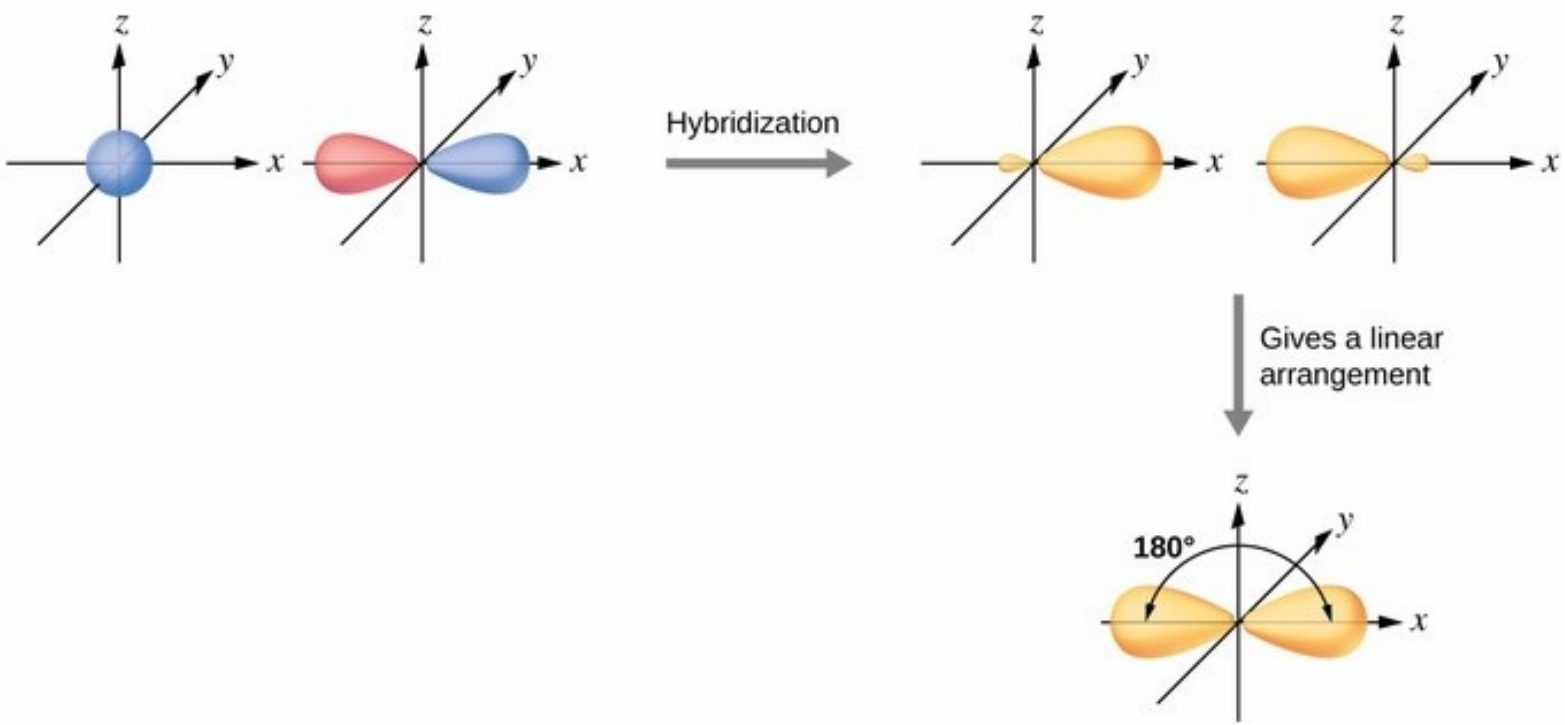
$\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2x}^2\pi_{2y}^2\sigma_{2p}^2\sigma_{2p}^{*1}$, bond order $= \frac{10-5}{2} = 2.5$

Polyatomic molecules

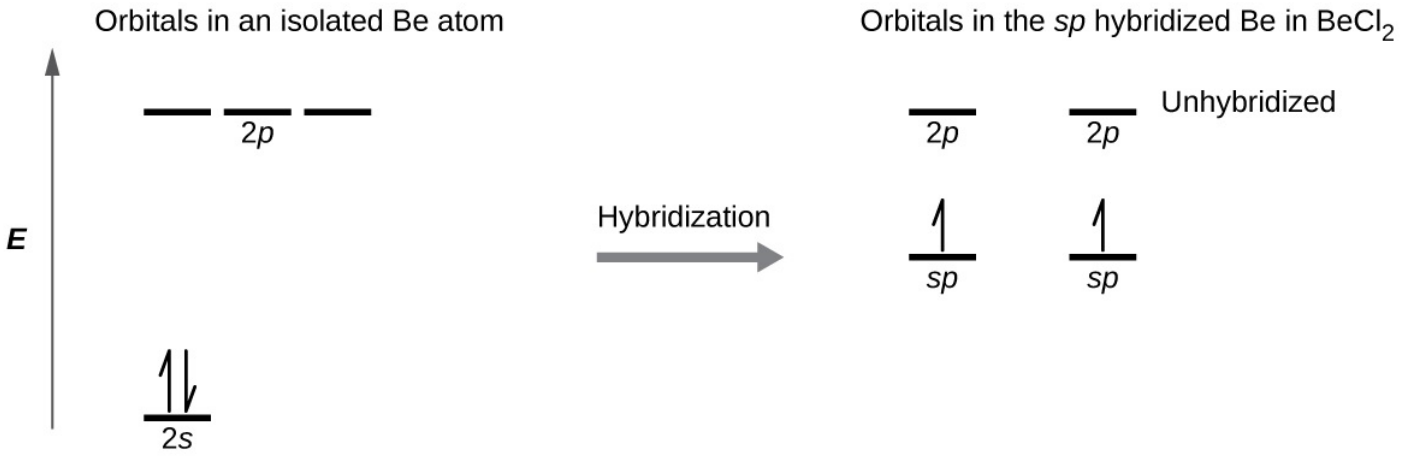
- การพิจารณา MO ของโมเลกุลหลายอะตอม จะต้องคำนึงถึงสมมาตรของโมเลกุล (SALCs = symmetry adapted linear combinations)
- ในทำนองเดียวกัน การแกว่งกวัด (สั่น) และการหมุนของโมเลกุล ก็ต้องอาศัยพิจารณา จากสมมาตรของโมเลกุลเป็นหลัก
- การพิจารณาสมมาตรของโมเลกุล เป็นเรื่องที่ละเอียดอ่อน และดูเหมือนจะเกินเนื้อหา ของรายวิชานี้ไปเยอะ จึงขอยุติเพียงแค่นี้

sp-hybridization

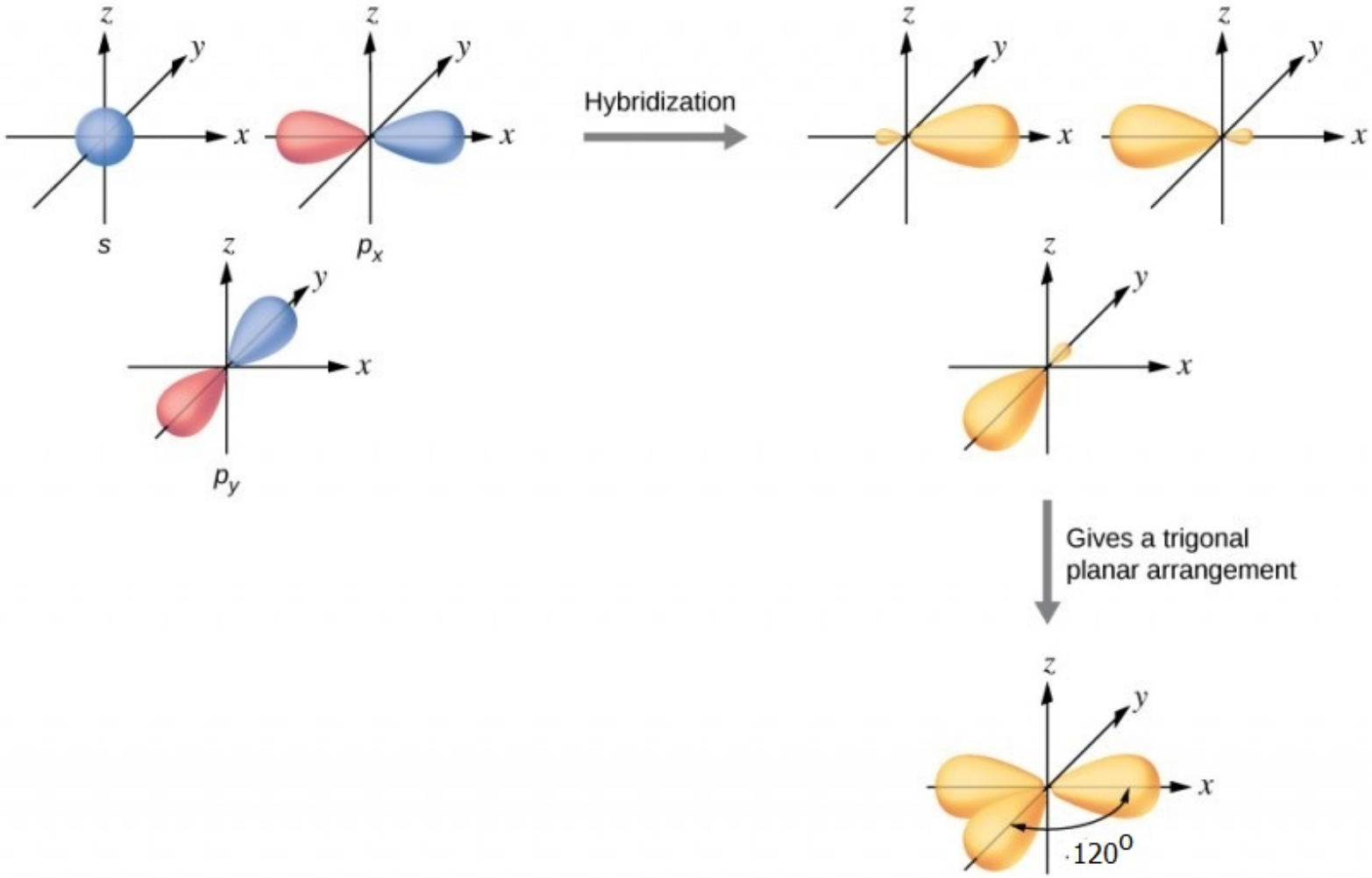
- นำเสนอโดย Linus Pauling เพื่อบรรยายการเกิดพันธะโควาเลนท์
- sp_1 hybrid



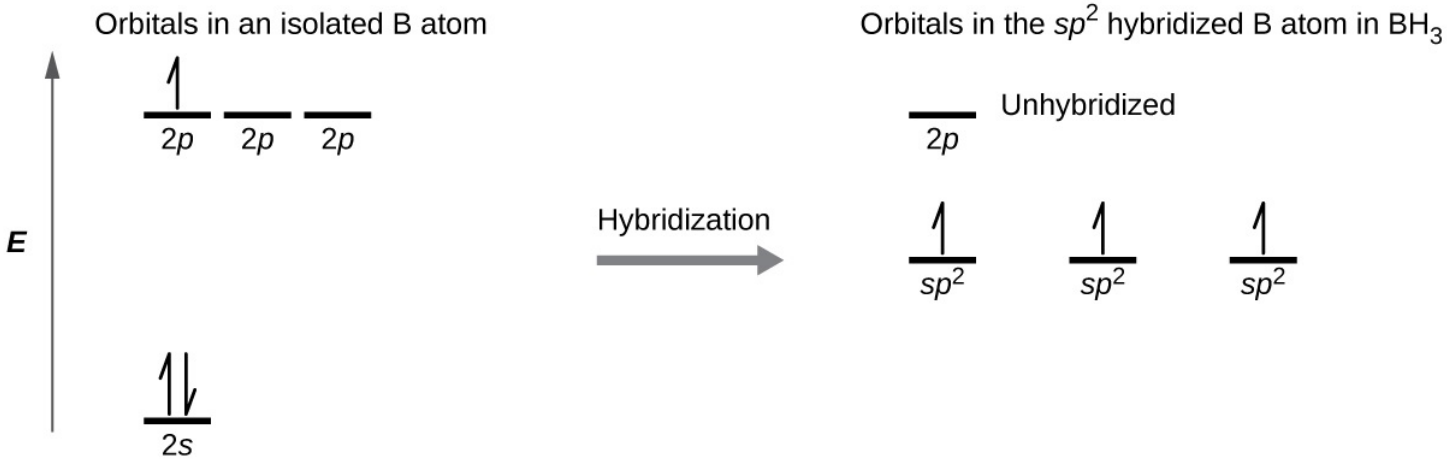
- แผนผังระดับพลังงานของ sp_1-hybrid



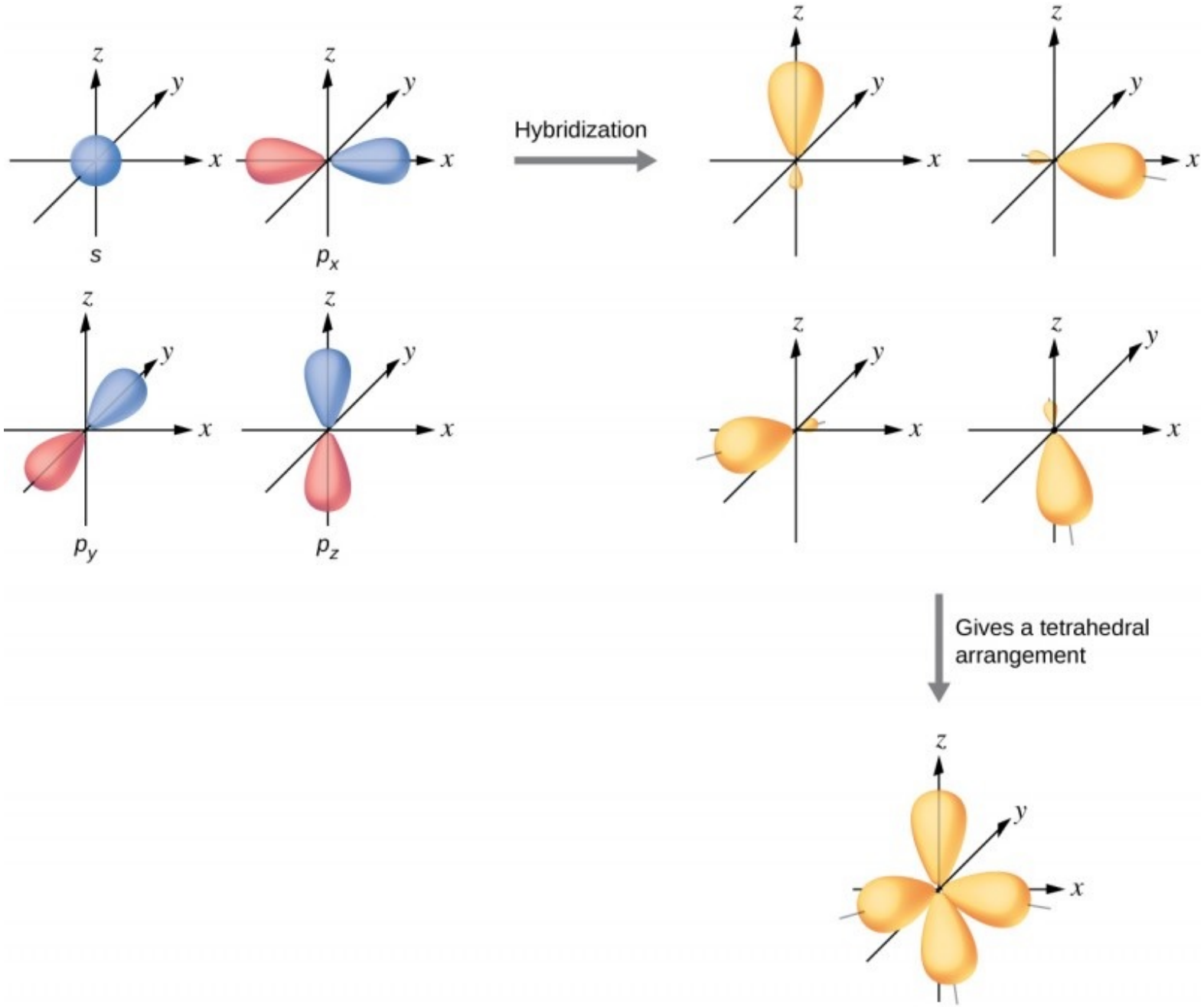
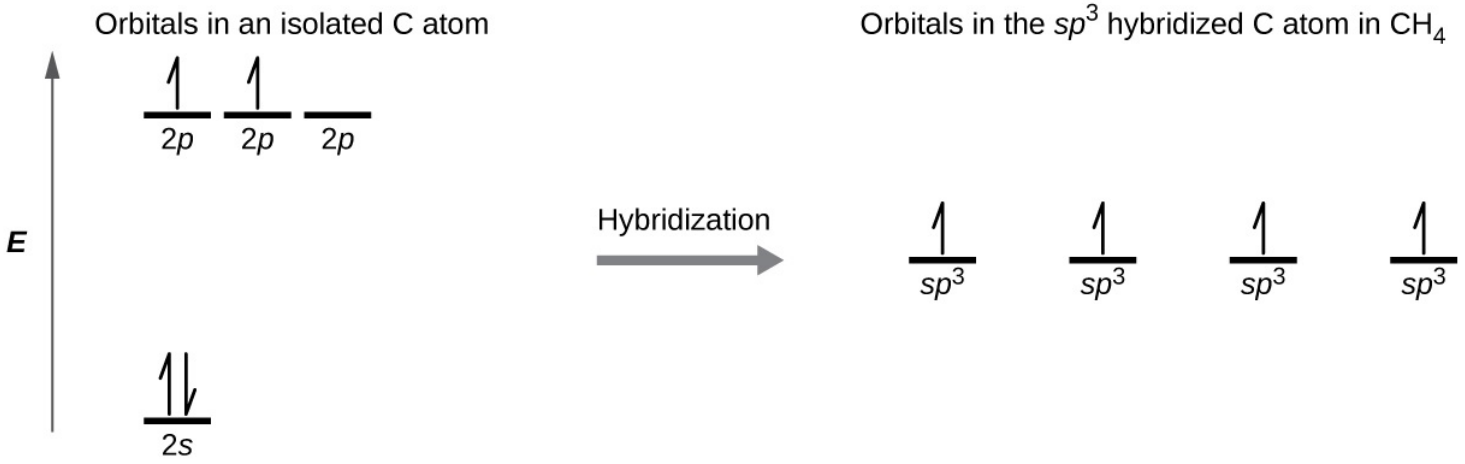
- sp_2 hybrid


z
y
x
s
p_x
p_y
Hybridization
Gives a trigonal planar arrangement
120°

- แผนผังระดับพลังงานของ sp_2-hybrid



- sp_2 hybrid


z
y
x
s
p_x
p_y
p_z
Hybridization
Gives a tetrahedral arrangement

- แผนผังระดับพลังงานของ sp_3-hybrid