

HÓA ĐẠI CƯƠNG – PHẦN CẤU TẠO

Chương 9

LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO CƠ HỌC LƯỢNG TỬ THUYẾT MO (MOLECULAR ORBITAL) - LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ VỚI ELECTRON GIẢI TỎA

Đại học Khoa Học Tự Nhiên tp HCM
2012

9.1. Quan điểm chung của MO

- Phân tử là “hệ nguyên tử phức tạp” gồm hệ hạt nhân và các electron thuộc về hệ hạt nhân → electron chuyển động trên các MO (**M**olecular **O**rbital, vân đạo phân tử)
- Về toán học: hàm sóng mô tả chuyển động của electron trong phân tử gọi là MO, MO là tổ hợp tuyến tính của các AO:

$$\Psi_{\text{MO}} = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B$$

Ψ_A, Ψ_B : AO của nguyên tử A, B

C_1, C_2 : mức độ đóng góp của Ψ_A và Ψ_B vào Ψ_{MO}

có n Ψ_i tham gia vào MO → tạo n MO

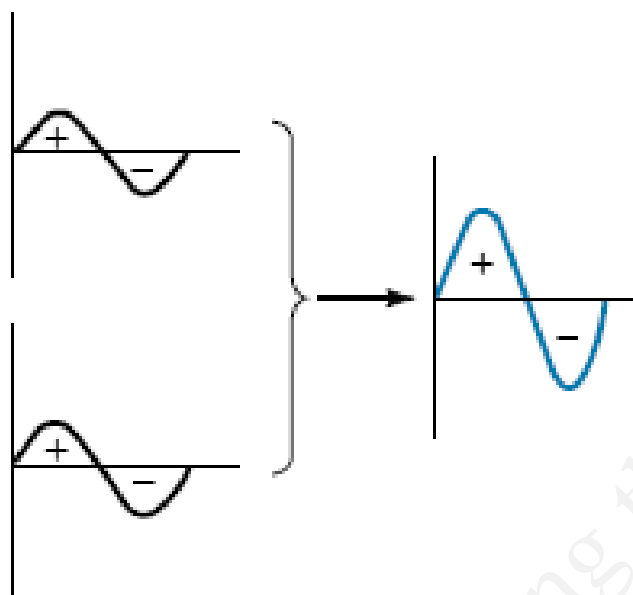
MO có đặc tính tương tự AO:

- Ψ_{MO}^2 : xác suất bắt gặp electron trong phân tử
- Electron phân bố vào các MO có năng lượng thấp đến cao
- Mỗi MO chứa tối đa 2 electron đối spin

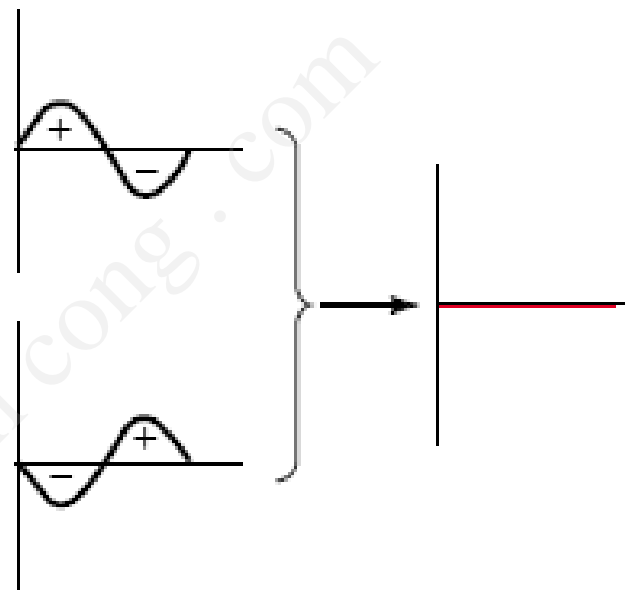
9.2. Điều kiện tạo MO từ các AO

- Điều kiện để các AO có thể xen phủ nhau (tổ hợp tuyến tính với nhau) để tạo MO:
 - các AO có năng lượng xấp xỉ nhau
 - các AO có đối xứng như nhau qua trục nối nhân
 - các AO phải gần nhau đáng kể để xen phủ hiệu quả

Xen phủ 2 AO giống nhau



(a) In-phase overlap (add)



(b) Out-of-phase overlap (subtract)

$$\Psi_+ = N (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$\Psi_+^2 = N^2 (\Psi_A^2 + \Psi_B^2 + 2\Psi_{AB})$$

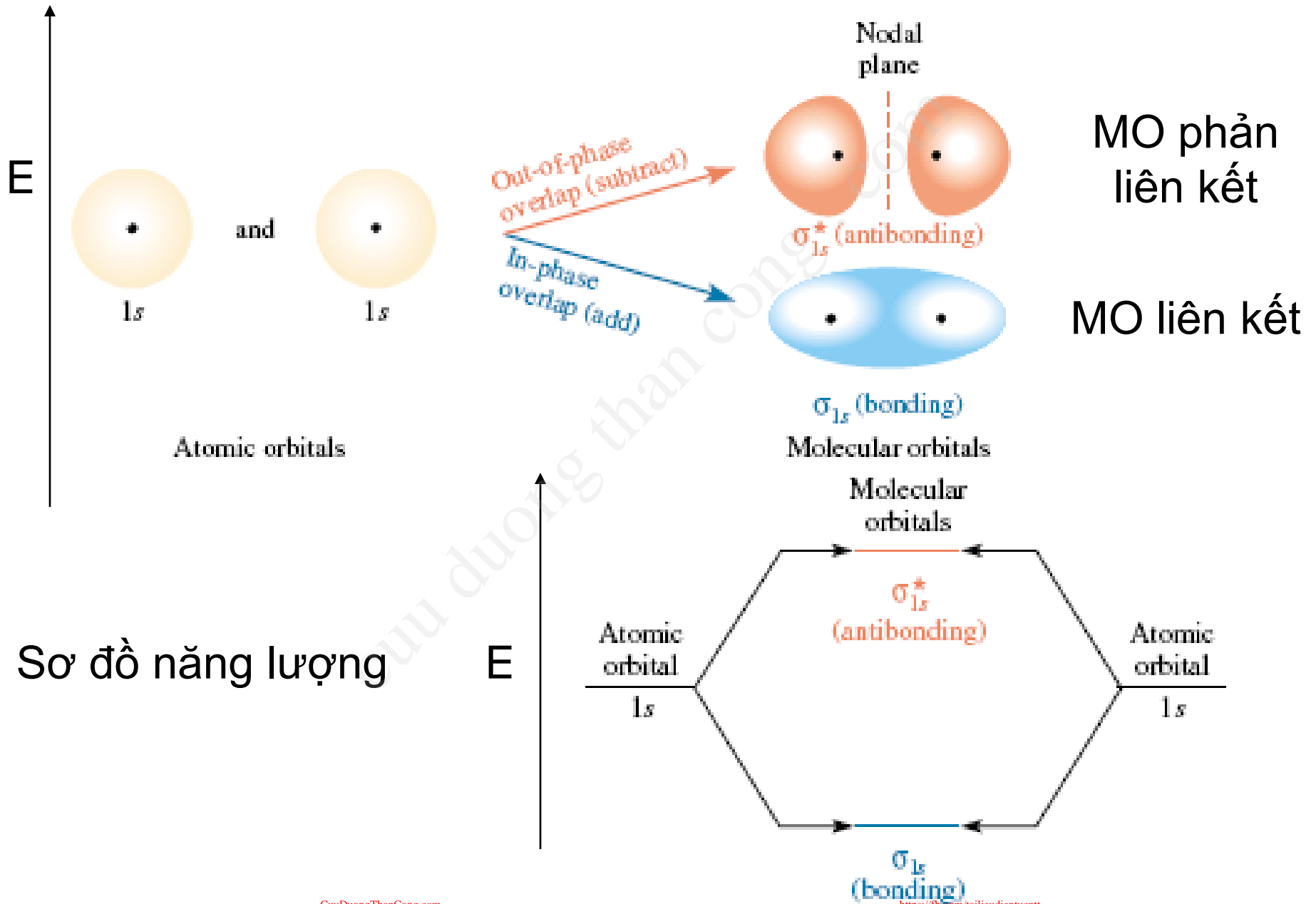
Tăng mật độ electron giữa A và B

$$\Psi_- = N (\Psi_A - \Psi_B)$$

$$\Psi_-^2 = N^2 (\Psi_A^2 + \Psi_B^2 - 2\Psi_{AB})$$

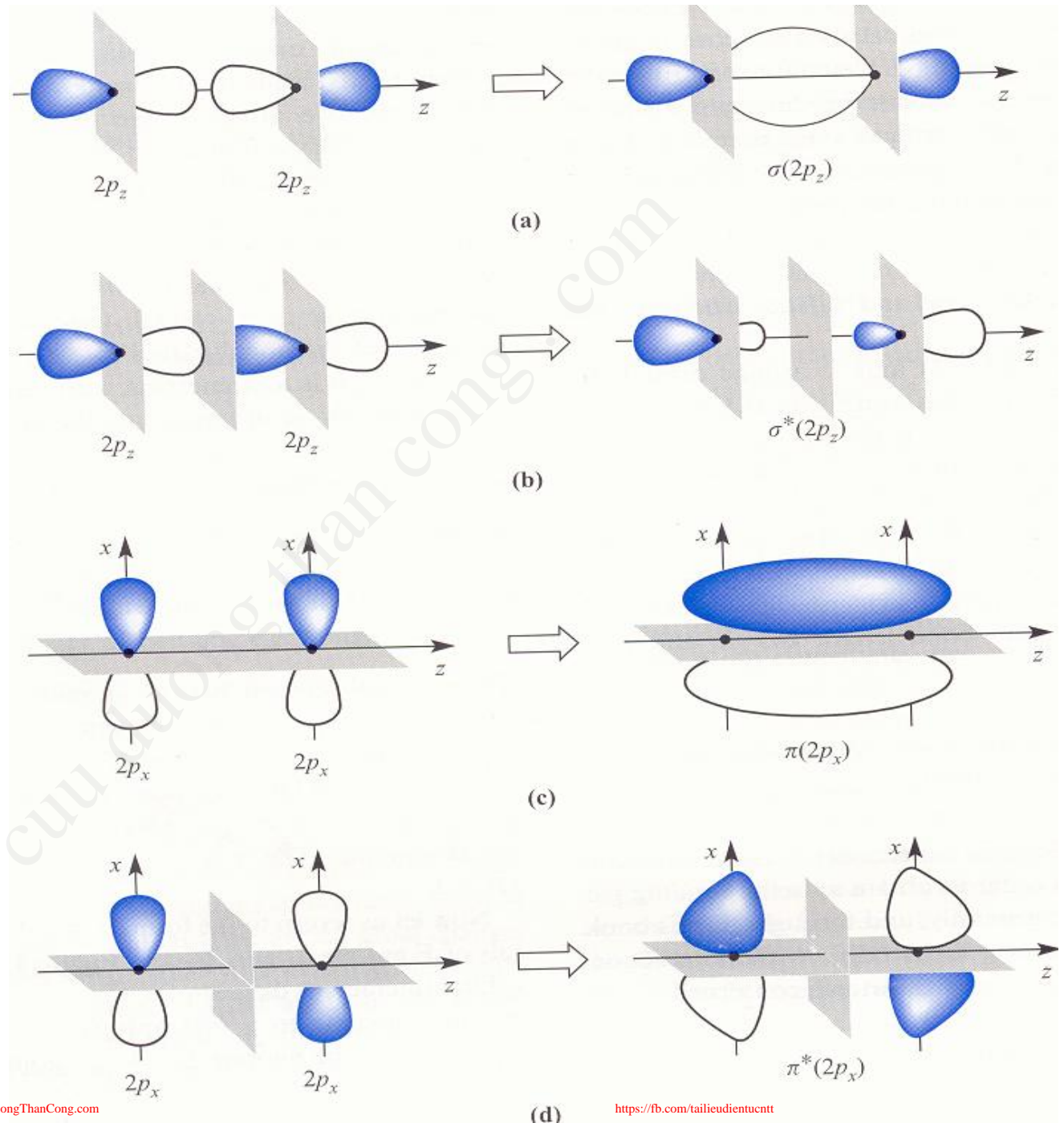
Giảm mật độ electron giữa A và B

Xen phủ 2 AO s - s



Xen phủ p-p

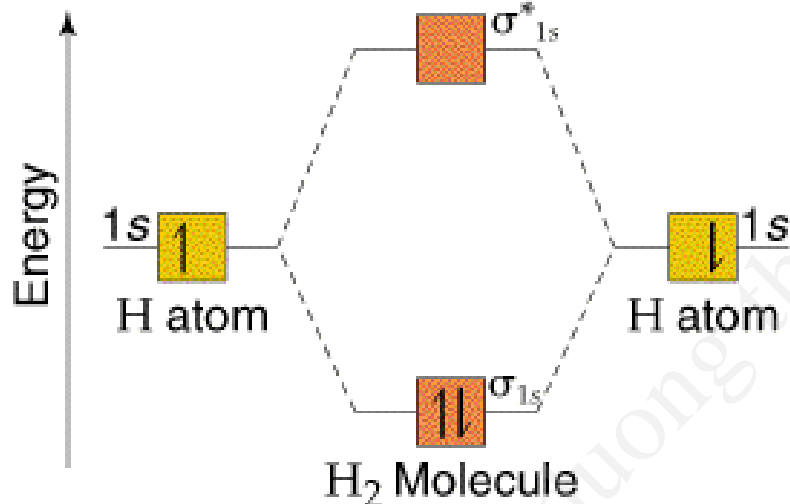
- Xen phủ σ : đối xứng trục
- Xen phủ π : bất đối xứng qua trục nối nhân, có mặt phẳng nút chứa trục nối nhân
- MO pk^* : có mặt phẳng nút vuông góc với trục nối nhân



9.3. Phân tử 2 nguyên tử đồng nhân chu kỳ 1



Cấu hình electron: σ_{1s}^2



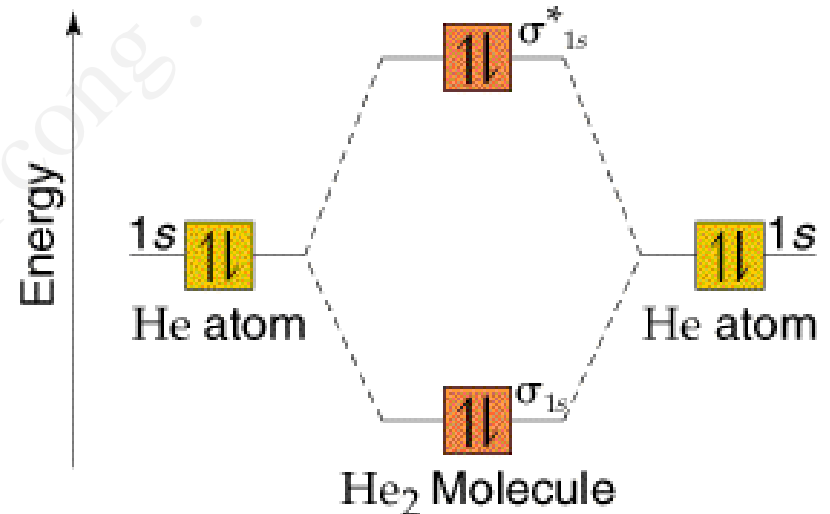
(a)

$$\text{BLK} = 1$$

(tương ứng liên kết đơn)



Cấu hình electron: $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$



(b)

$$\text{BLK} = 0$$

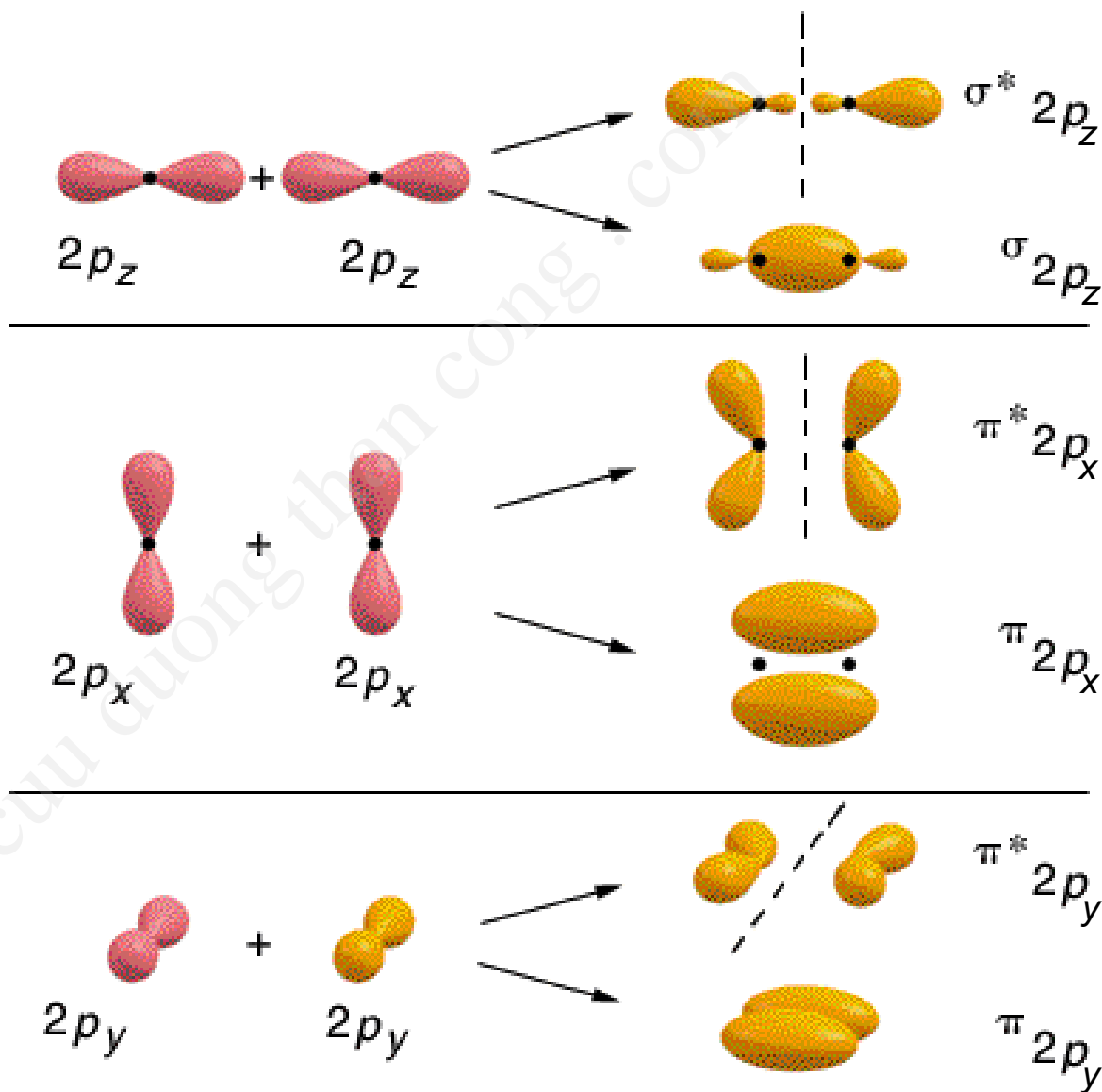
(phân tử không tồn tại)

Bậc liên kết (bond order) = $\frac{1}{2} (n - n^*)$

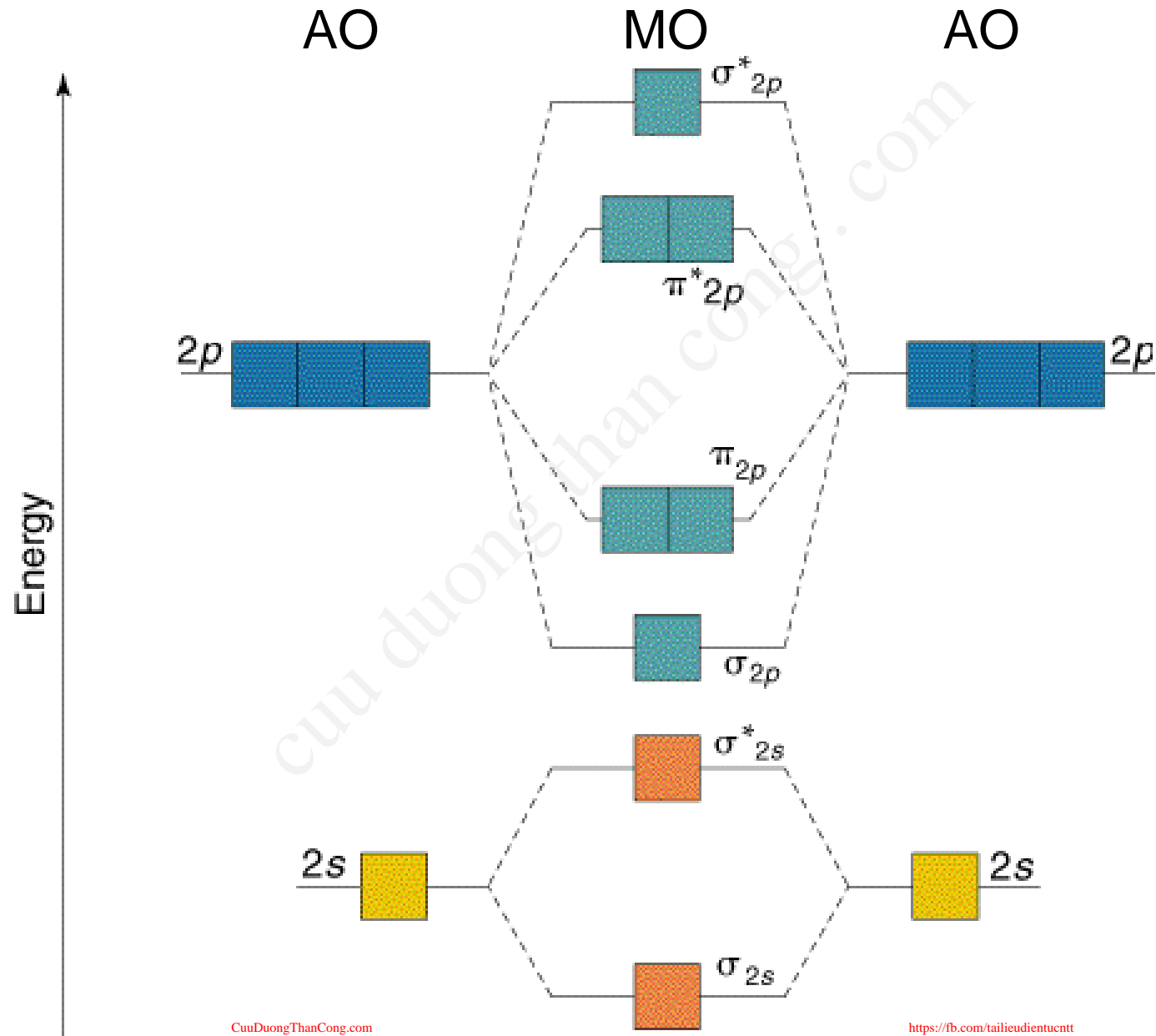
n, n^* : số electron trên vân đạo liên kết và phản liên kết

9.4. Phân tử 2 nguyên tử đồng nhân chu kỳ 2

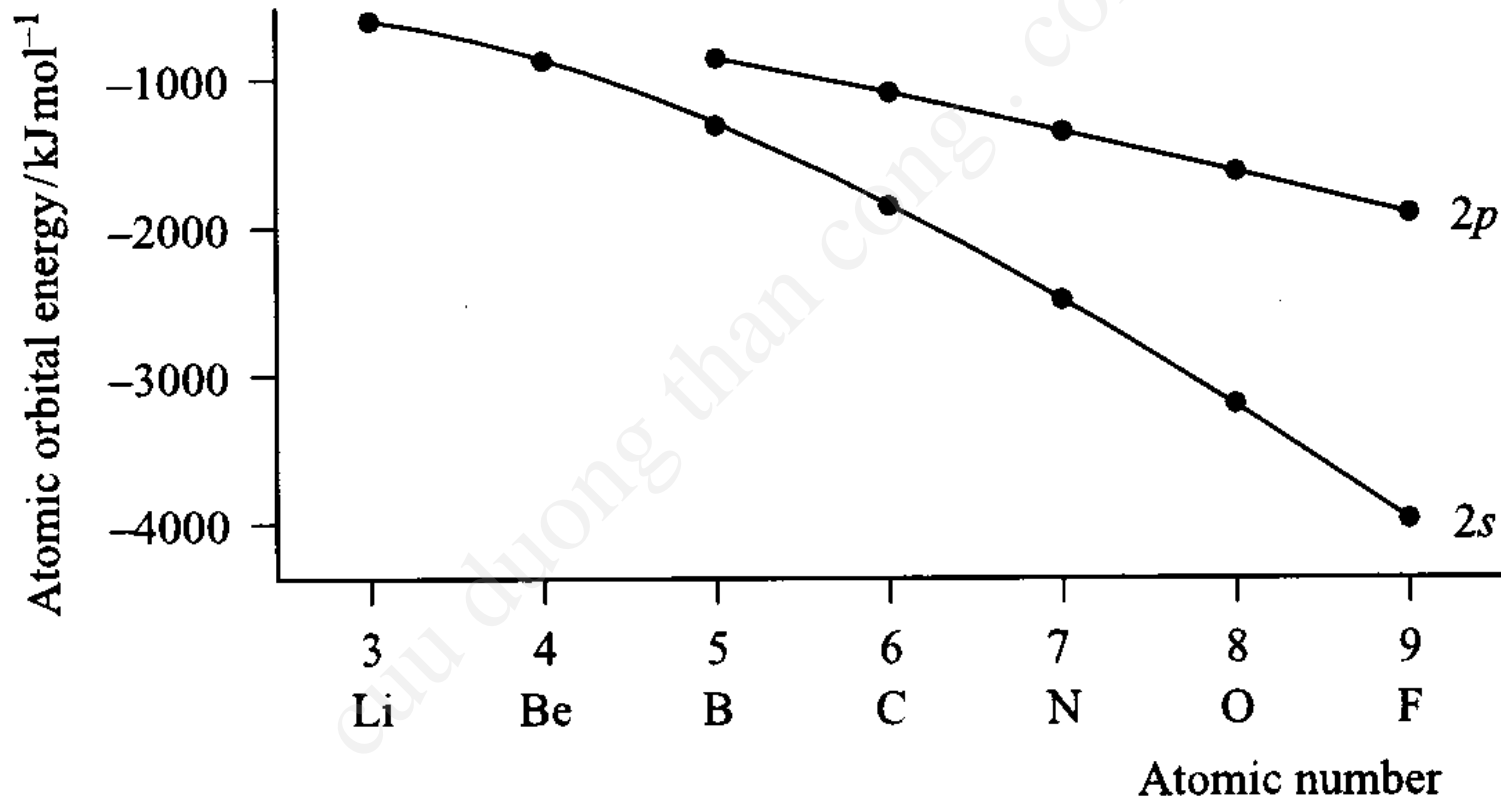
Xen phủ p-p
(giả sử trục z
là trục nối nhân)



Sơ đồ năng lượng MO trong các phân tử O_2 , F_2

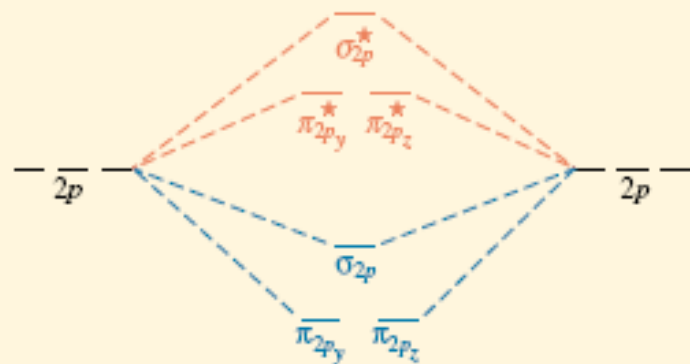


Sơ đồ năng lượng các AO 2s và 2p của các nguyên tử chu kỳ 2



- Đầu chu kỳ: 2s và 2p có năng lượng gần nhau \rightarrow có tương tác s-p
- Cuối chu kỳ: 2s và 2p có năng lượng khác nhau \rightarrow không có tương tác s-p

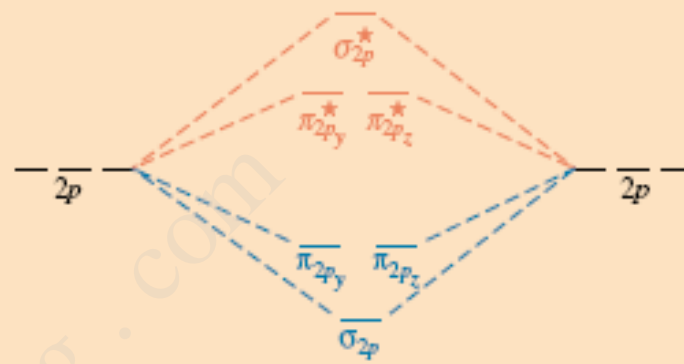
Atomic orbitals Molecular orbitals Atomic orbitals



H₂ through N₂

(a)







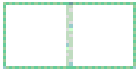


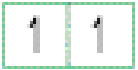








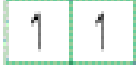
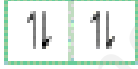
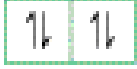















Atomic orbitals Molecular orbitals Atomic orbitals



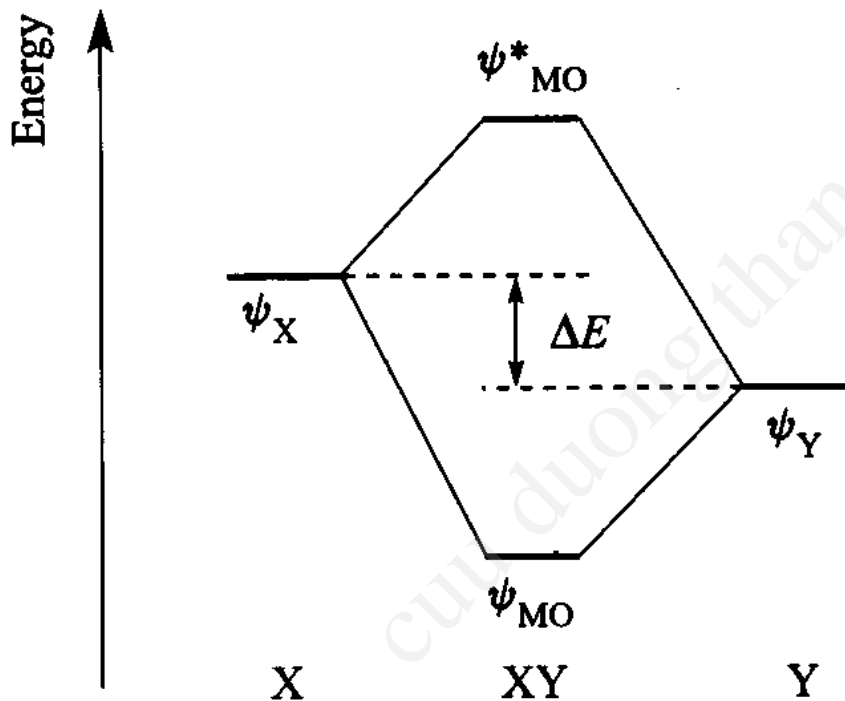
O₂ through Ne₂

(b)

Các phân tử chu kỳ 2

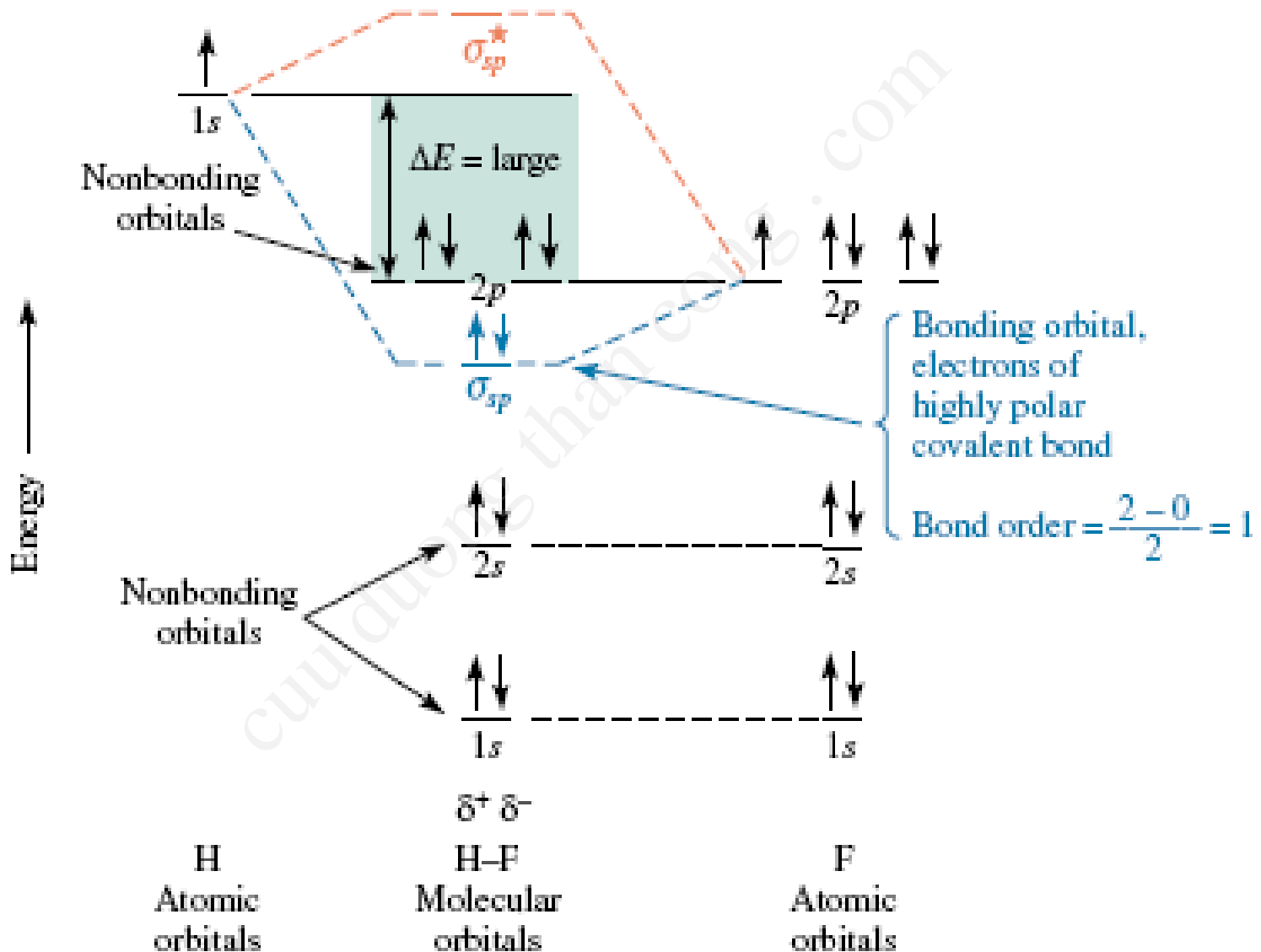
Large 2s-2p interaction				Small 2s-2p interaction			
B_2		C_2		N_2		O_2	
F_2		Ne_2					
σ_{2p}^*				σ_{2p}^*			
π_{2p}^*				π_{2p}^*			
σ_{2p}				π_{2p}			
π_{2p}				σ_{2p}			
σ_{2s}^*				σ_{2s}^*			
σ_{2s}				σ_{2s}			
Bond order	1	2	3	2	1	0	
Bond energy (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—	
Bond length (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—	
Magnetic behavior	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	—	

9.5. Phân tử 2 nguyên tử dị nhân

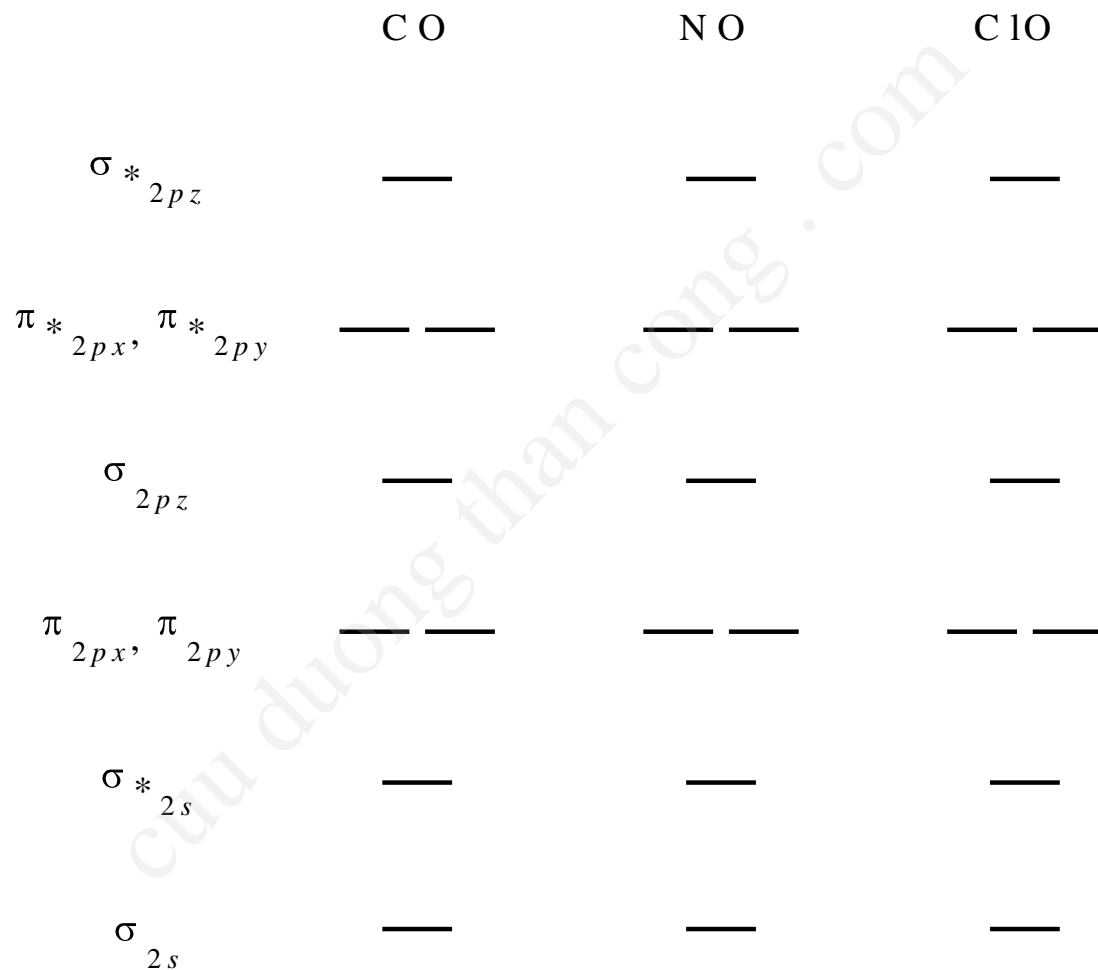


- Sai biệt năng lượng của các AO càng nhỏ (ΔE nhỏ): xen phủ càng hiệu quả
- Đóng góp của 2 AO vào các MO là khác nhau
- Ψ_{MO} mang nhiều tính Y hơn; Ψ_{MO}^* mang nhiều tính X hơn

Phân tử HF



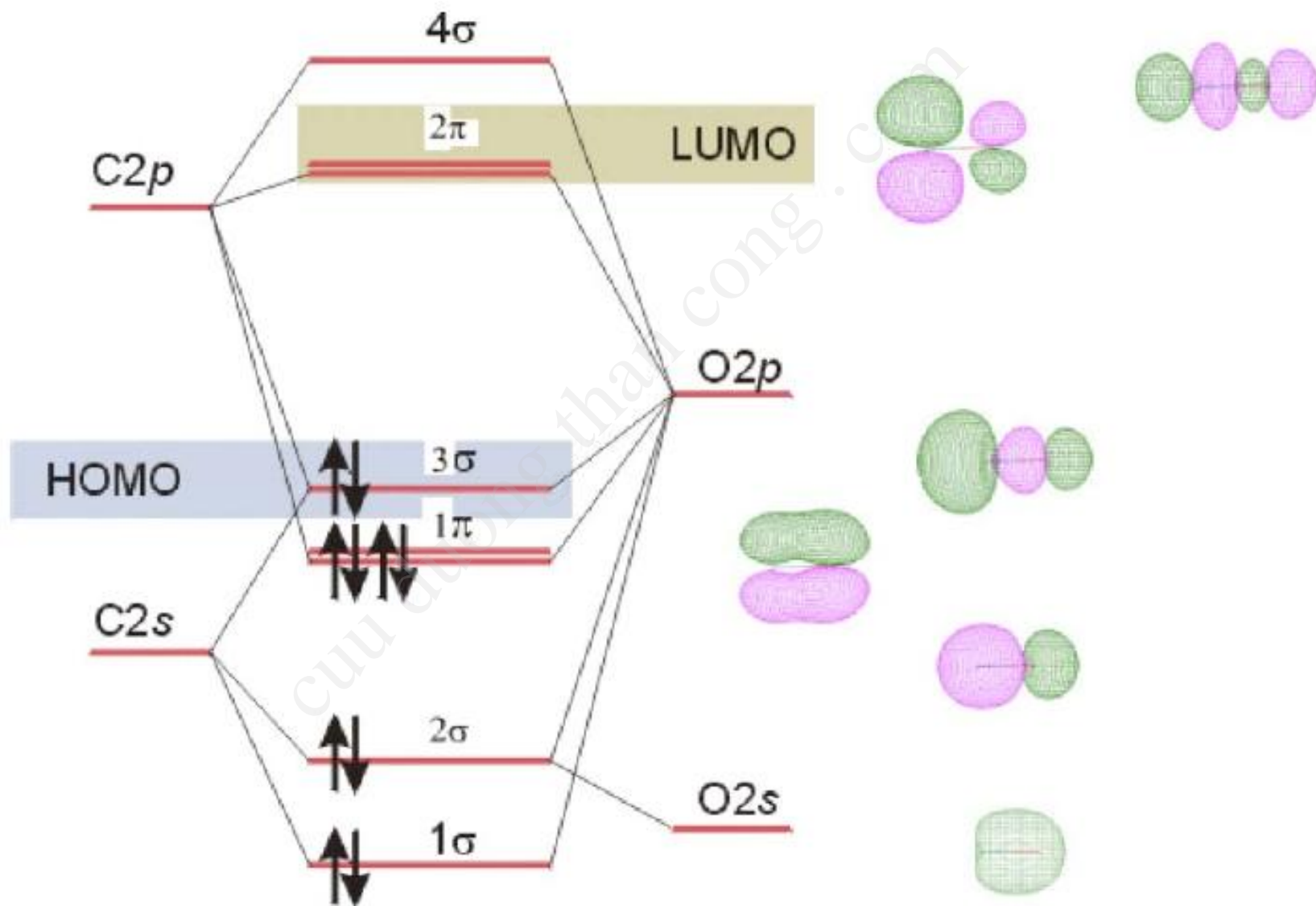
Các phân tử 2 nguyên tử thuộc chu kỳ 2 khác



bond order:

magnetic:

Phân tử CO và vận đạo biên



9.6. Thuyết dải

- Orbitals của nhiều nguyên tử xen phủ nhau → dãy orbitals
- Band gap: năng lượng cách biệt giữa 2 dãy hoá trị (chứa các electron hóa trị) và dãy trống (không chứa electron)
- Band gap lớn → hợp chất cách điện (trường hợp a)
- Band gap nhỏ → bán dẫn (trường hợp d)
- Dãy hóa trị liên với dãy trống → dẫn điện (trường hợp b, c)

