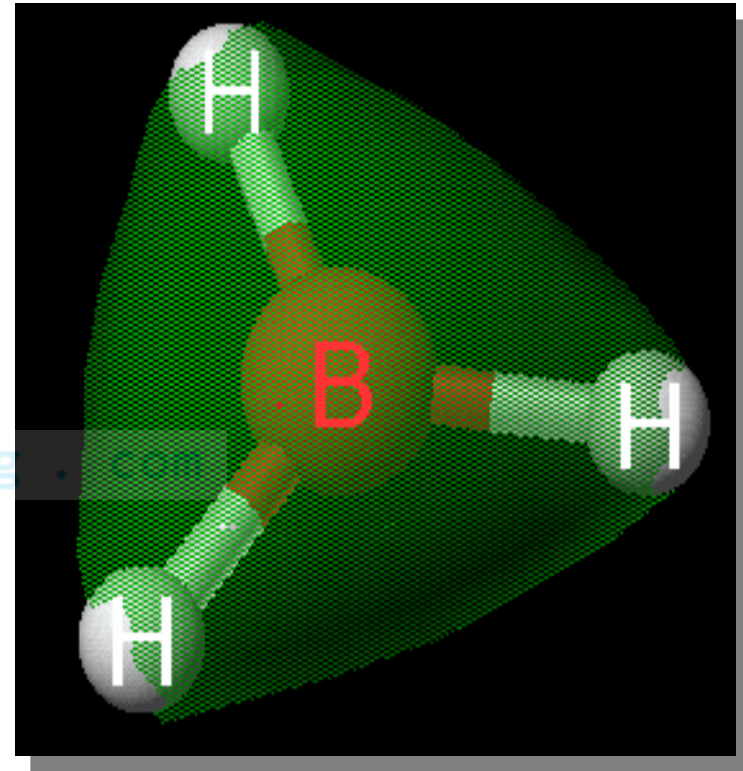


Two Theories of Bonding

**MOLECULAR ORBITAL
THEORY** — Robert
Mullikan (1896-1986)

THUYẾT MO



Phương pháp orbital phân tử (MO)

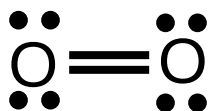
Tính thuận từ của O_2



Figure 10.16 Liquid oxygen. Oxygen gas condenses to a liquid at $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*left*). Notice that liquid oxygen is very pale blue (*middle*). Oxygen in the liquid state is paramagnetic and clings to the poles of a magnet (*right*). (Charles D. Winters)

Bất lợi của thuyết VB

Thực nghiệm cho thấy O₂ thuận từ



Không có điện tử độc thân

Nghịch từ



Lý thuyết orbital phân tử – liên kết cộng hóa trị được tạo thành từ sự tổ hợp tuyến tính các AO tạo thành các MO.

LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ THEO PHƯƠNG PHÁP MO

- a. Bài toán ion H_2^+
- b. Quan niệm của phương pháp MO
- c. Các luận điểm cơ sở của phương pháp MO
- c. Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử bậc hai

Quan niệm của phương pháp MO

- Phân tử là một nguyên tử phức tạp đa nhân.
- Mô tả sự chuyển động của từng electron riêng biệt bằng hàm orbital phân tử (MO)

cuu duong than cong . com

Các luận điểm cơ sở của phương pháp MO

- Phân tử - tổ hợp thống nhất gồm các hạt nhân và các electron của các nguyên tử tương tác.
- Trạng thái của e được mô tả bằng các MO. Mỗi MO được xác định gần đúng bằng phương pháp tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử $\psi_{MO} = \sum C_i \psi_{AO}$
- **Số MO tạo thành bằng số AO tham gia tổ hợp tuyến tính**

Điều kiện các AO tham gia tổ hợp tuyển tính

- Năng lượng gần nhau.**
- Mức độ che phủ đáng kể.**
- Cùng tính đối xứng đối với trục liên nhân.**

Sự che phủ các AO dọc theo trục liên nhân $\rightarrow$ MO σ
MO σ nhận trục liên nhân làm trục đối xứng

Sự che phủ các AO về hai phía trục liên nhân $\rightarrow$ MO π
MO π có mặt phẳng phản xứng chứa trục liên nhân

Năng lượng các MO phụ thuộc vào năng lượng AO ,
mức độ che phủ giữa các AO và cách che phủ
dương hay âm.

cuu duong than cong . com

Sự tạo thành các MO từ sự tổ hợp tuyến tính các AO của phân tử bậc hai

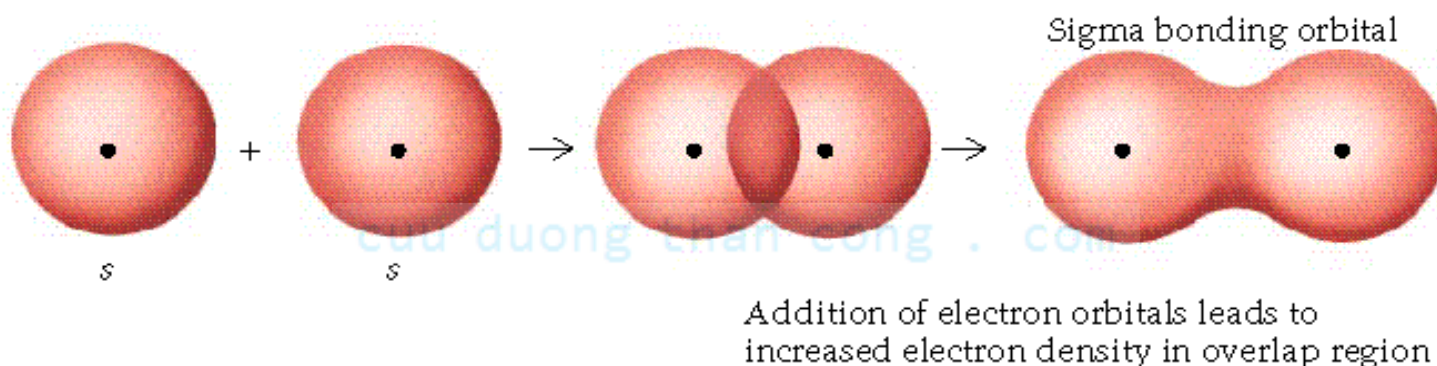
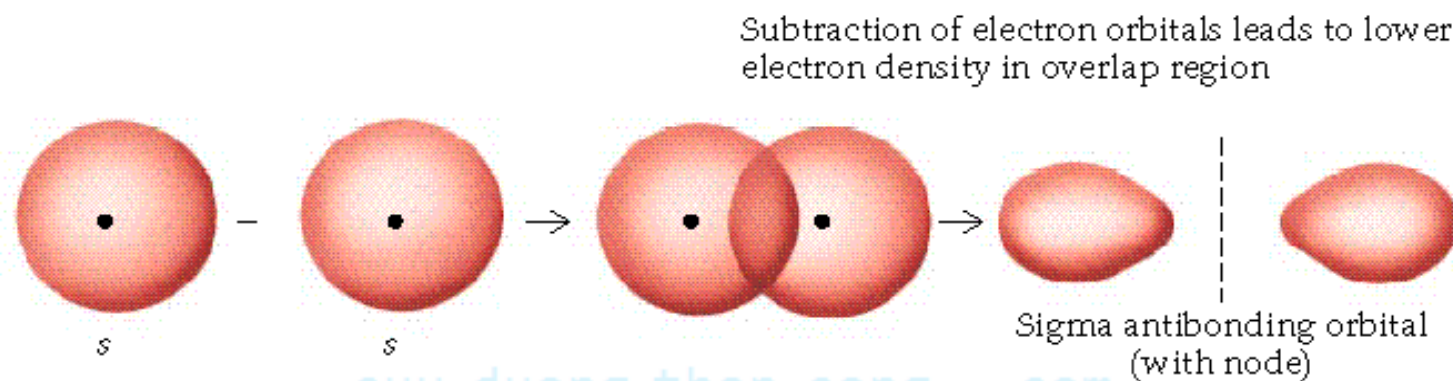
$AO + AO \rightarrow MO$ liên kết ($\sigma, \pi \dots$), $E_{MO} < E_{AO}$

$AO - AO \rightarrow MO$ phản liên kết ($\sigma^*, \pi^* \dots$), $E_{MO^*} > E_{AO}$

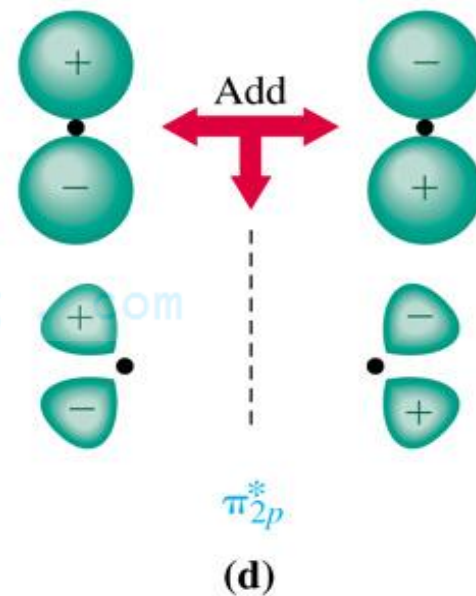
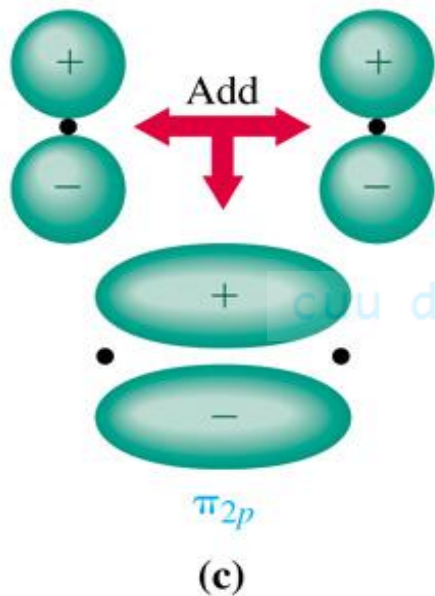
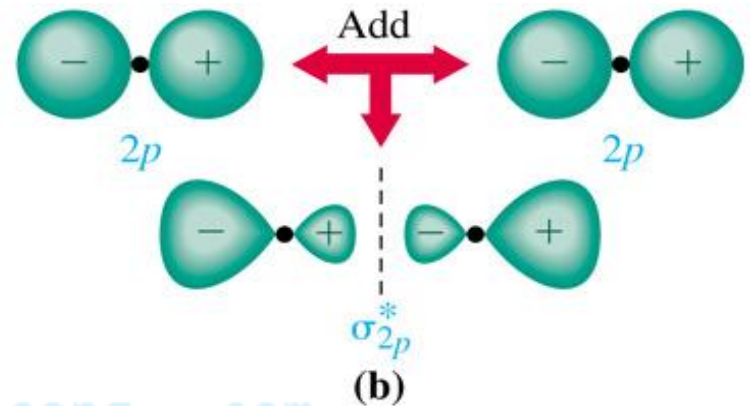
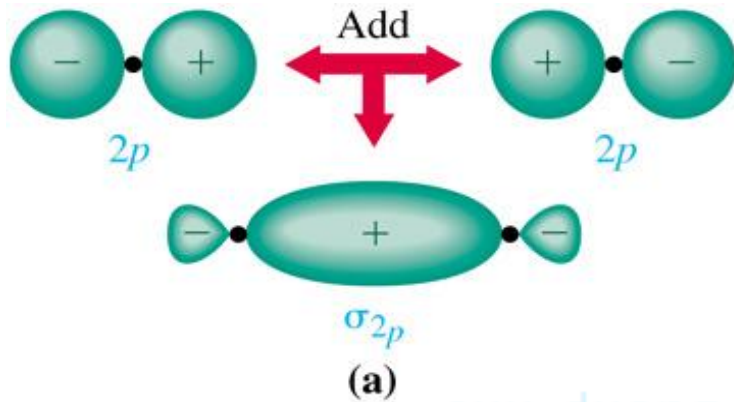
$AO \rightarrow MO$ không liên kết ($\sigma^0, \pi^0 \dots$), $E_{MO^0} = E_{AO}$

cuu duong than cong . com

Sự tạo thành các MO σ từ AO s



Sự tạo thành các MO_{σ}, MO_{π} từ các AO_p



Mỗi MO chỉ chứa tối đa 2 e có spin đối song.

Các e sắp xếp vào các MO tuân theo nl vững bền, nl ngoại trừ Pauli, quy tắc Hund.

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

Các đặc trưng liên kết

- Lk được quyết định bởi các e lk mà không bị triệt tiêu.
- Một bậc lk ứng với một cặp e lk không bị triệt tiêu
- Cho lk 2 tâm: Bậc lk $= \frac{\sum e_{lk} - \sum e^*}{2}$
- Tên của lk được gọi bằng tên của cặp e lk không bị triệt tiêu
- Bậc lk tăng thì năng lượng lk tăng còn độ dài lk giảm

- **Thuyết MO coi sự hình thành liên kết hóa học là sự chuyển điện tử (hóa trị) từ các AO của các nguyên tử tương tác về các orbital phân tử thuộc chung toàn bộ phân tử.**

cuu duong than cong . com

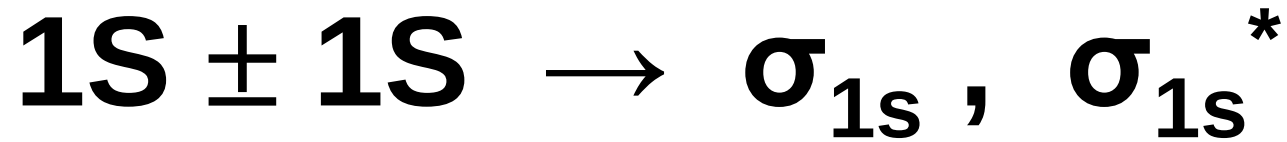
Việc mô tả cấu trúc phân tử gồm các bước

- ✓ **Bước 1:** Xét sự tạo thành MO từ các AO
- ✓ **Bước 2:** Sắp xếp các MO theo thứ tự năng lượng tăng dần
- ✓ **Bước 3:** Xếp các electron vào các MO
- ✓ **Bước 4:** Xét các đặc trưng liên kết

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 1

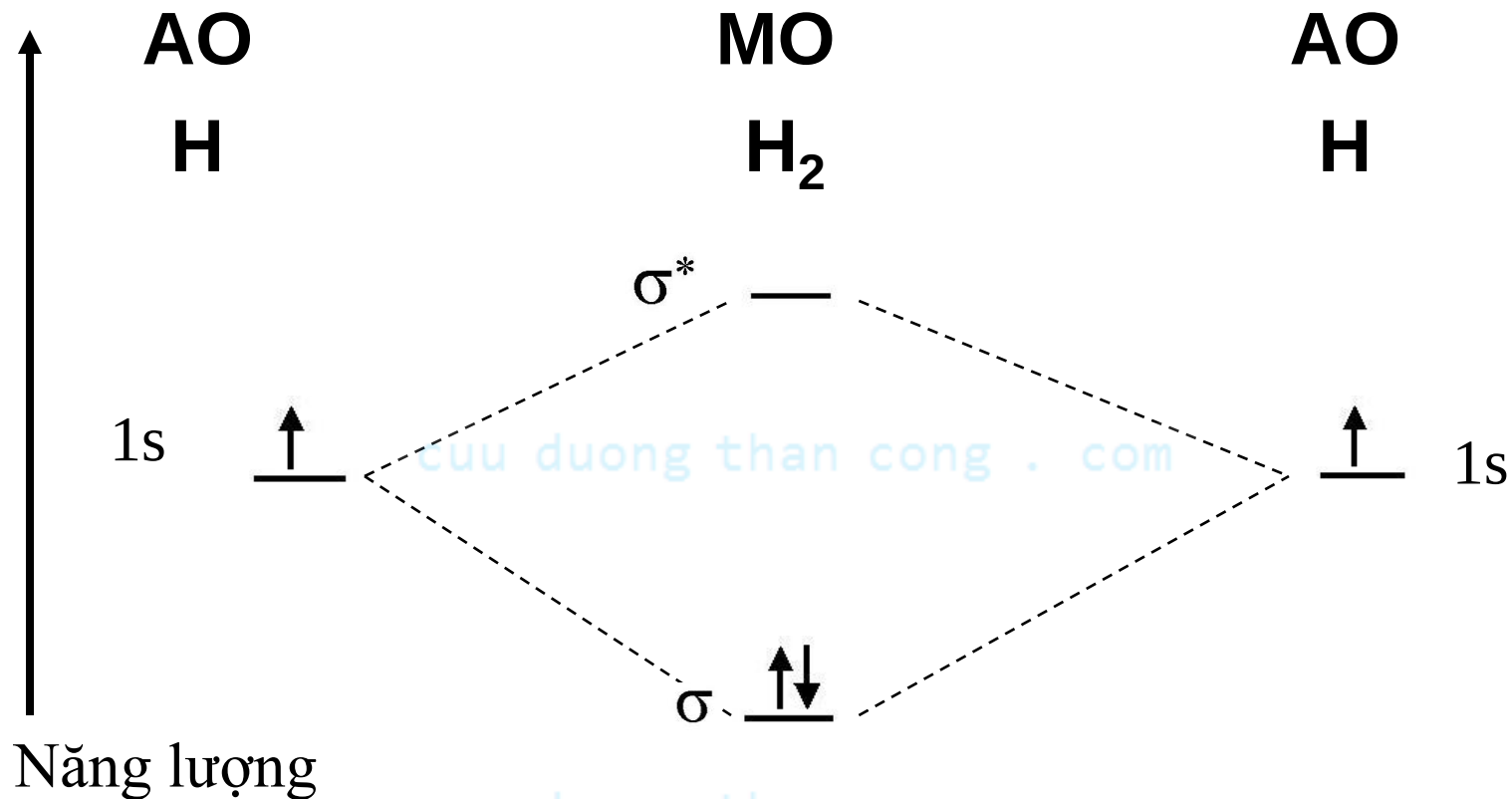


cuu duong than cong . com

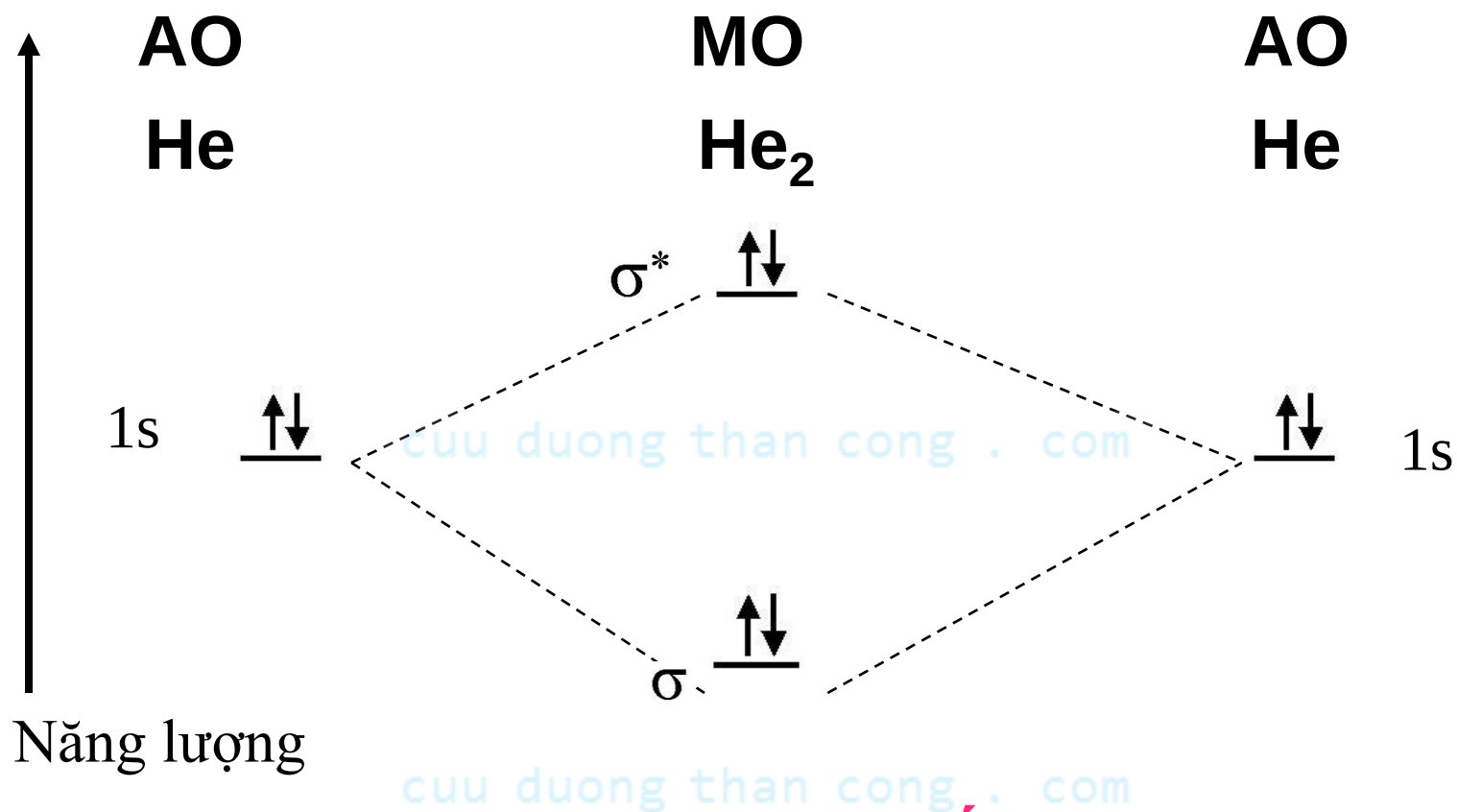
$$E : \sigma_{1s} < \sigma_{1s}^*$$

cuu duong than cong . com

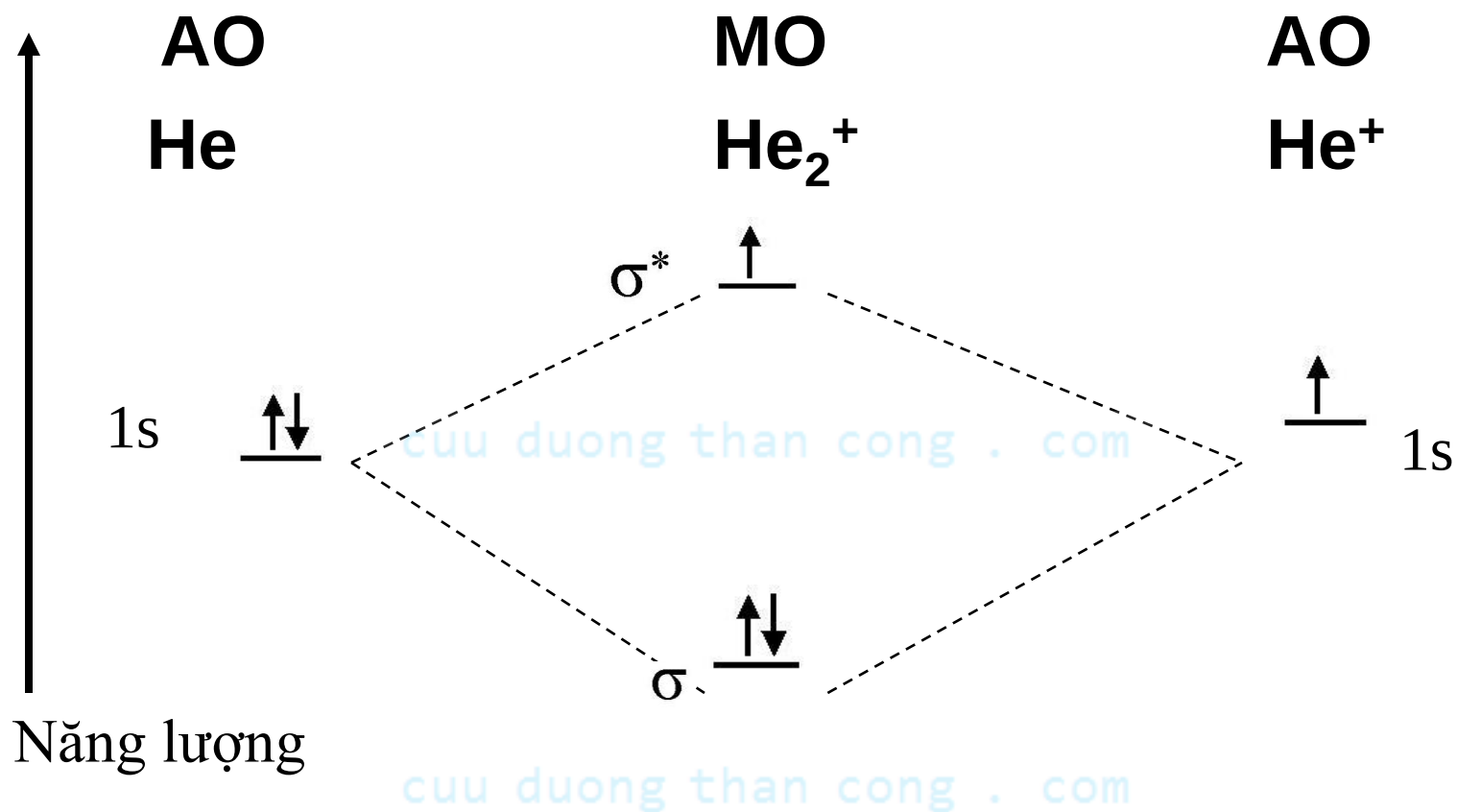
Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 1



$H_2 : [(\sigma_{1s})^2]$ **Bậc liên kết = 1**
Nghịch từ



Bậc liên kết = 0
Không tồn tại



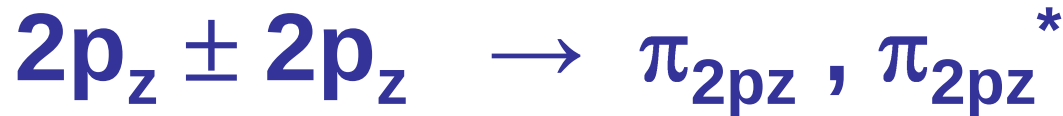
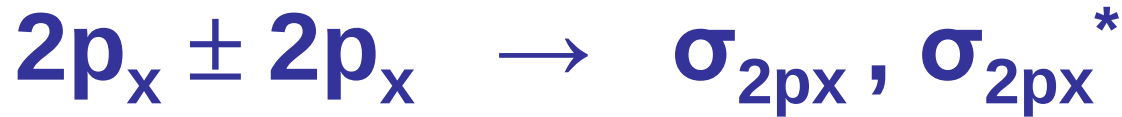
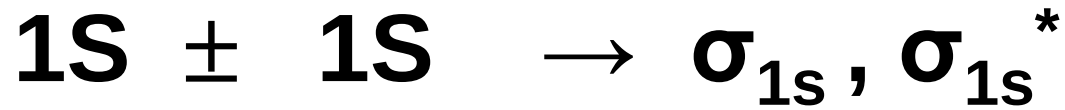
$\text{He}_2^+ : [(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1]$ **Bậc liên kết = $\frac{1}{2}$**
Thuận từ

Áp dụng phương pháp MO cho các phân tử bậc hai chu kỳ hai

- **Các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố cuối chu kỳ II**
- **Các phân tử hai nguyên tử cùng loại của những nguyên tố đầu chu kỳ II**
- **Các phân tử hai nguyên tử khác loại của những nguyên tố chu kỳ II**

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 2

(trục x là trục liên nhân)



cuu duong than cong . com

Các phân tử bậc hai đầu chu kỳ 2

Chu kỳ 2	Li	Be	B	C	N	O	F
$E_{2p} - E_{2s}$ = ΔE [eV]	1,85	2,73	3,75	4,18	10,9	15,6	20,8

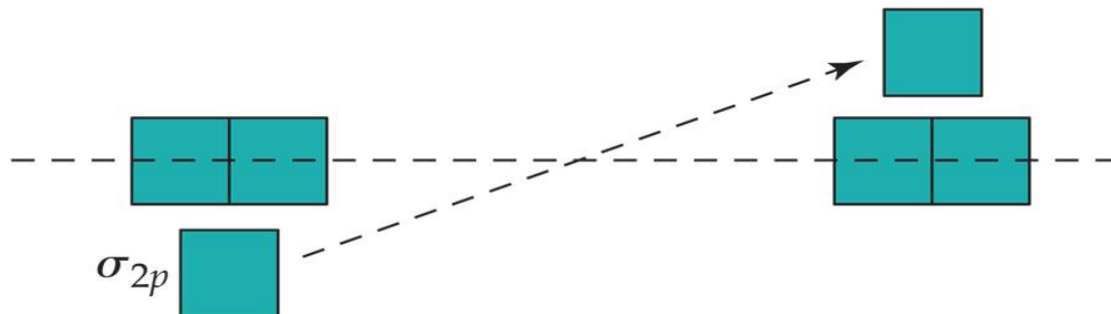


$$\sigma_{2s} = C_1(2S + 2S) + C_2(2P_x + 2P_x) \quad C_2 \ll C_1$$

$$\sigma_{2s}^* = C_3(2S - 2S) + C_4(2P_x - 2P_x) \quad C_4 \ll C_3$$

Increasing $2s-2p$ interaction $\rightarrow$

Energy of π_{2p}
molecular orbitals $\rightarrow$



σ_{2s}^*



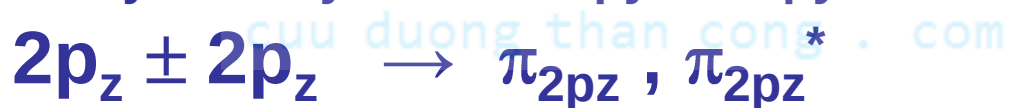
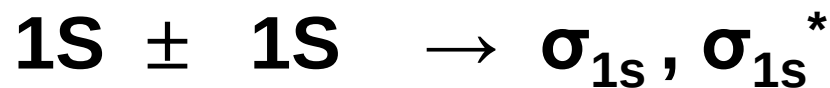
σ_{2s}



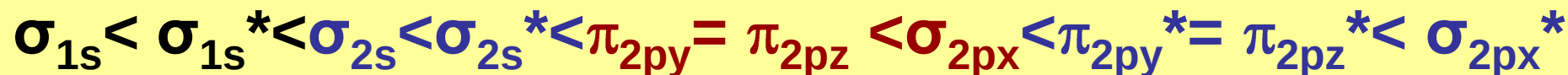
O_2, F_2, Ne_2

B_2, C_2, N_2

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 2 (trục x là trục liên nhân)



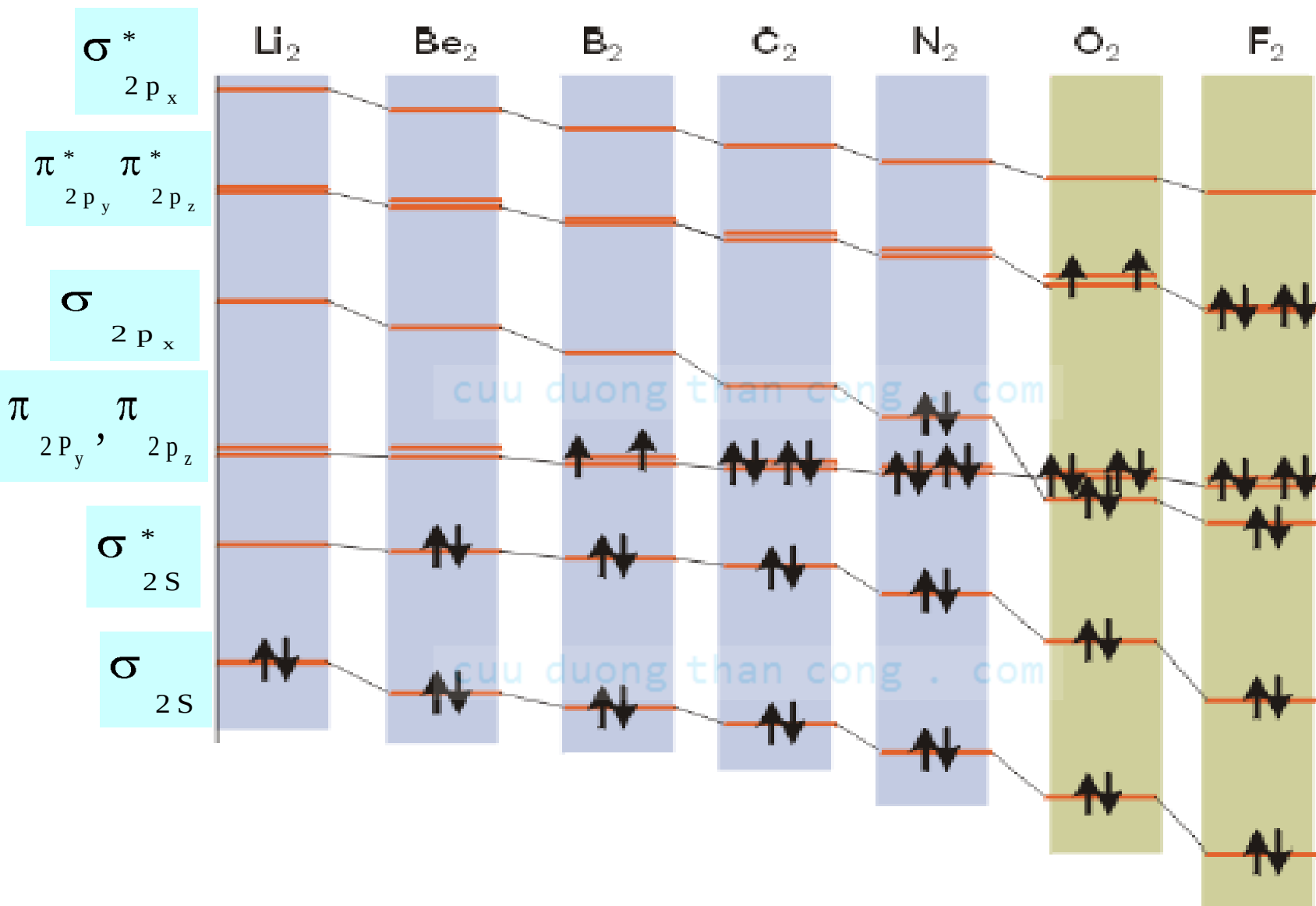
Đầu chu kỳ 2 :



Cuối chu kỳ 2:



Period 2 – Homonuclear Diatomics



➤ Các ptử hai ngử của các ngử đầu chu kỳ II

MO	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	N ₂ ⁺
Tổng số e	6(2)	8(4)	10(6)	12(8)	14(10)	13(9)
σ_{2px}^*	—	—	—	—	—	—
π_{2py}^*, π_{2pz}^*	— —	— —	— —	— —	— —	— —
σ_{2px}	—	—	—	—	↑↓	↑
π_{2py}, π_{2pz}	— —	— —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	1	0	1	2	3	2,5
Chiều dài lk (Å ⁰)	2,67	—	1,59	1,24	1,10	1,12
NL liên kết (kJ/mol)	105	—	289	599	940	828
Từ tính	nghịch	—	thuận	nghịch	nghịch	thuận

➤ Các ptử hai ngử cùng loại của những ngử cuối cữ II

MO	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻	F ₂	F ₂ ⁻	Ne ₂
Tổng số e	15(11)	16(12)	17(13)	18(14)	19(15)	20(16)
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	↑	↑↓
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	↑ —	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π_{2p_y}, π_{2p_z}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2p_x}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	2,5	2	1,5	1	0,5	0
Chiều dài lk (Å ⁰)	1,12	1,21	1,26	1,41		—
NL liên kết (kJ/mol)	629	494	328	154		—
Từ tính	thuận	Thuận	thuận	ngịch	thuận	—

➤ Các ptử hai ngử khác loại của những ngử chu kỳ II

MO	N ₂	CO	CN ⁻	NO ⁺
Tổng số e	14	14	14	14
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	— —	— —	— —	— —
σ_{2p_x}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
π_{2p_y}, π_{2p_z}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Bậc liên kết	3	3	3	3
Chiều dài liên kết (Å⁰)	1,10	1,13	1,14	1,06
NL liên kết (kJ/mol)	940	1076	1004	1051
Tính thuận từ	nghịch	nghịch	nghịch	nghịch

LIÊN KẾT KIM LOẠI

Các tính chất của kim loại

Không trong suốt

Có ánh kim

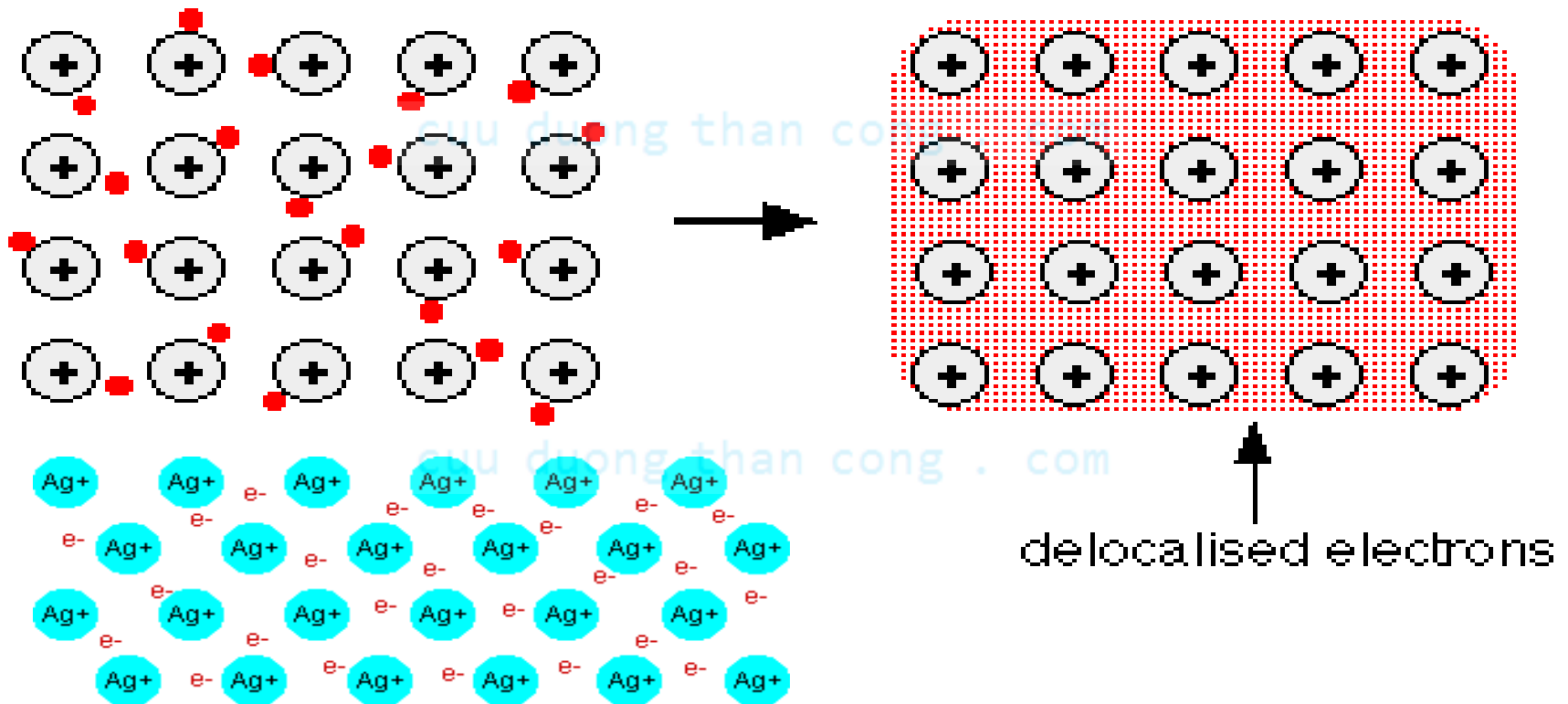
Dẫn nhiệt, dẫn điện tốt

Dẻo ...

[cuu duong than cong . com](http://cuuduongthancong.com)

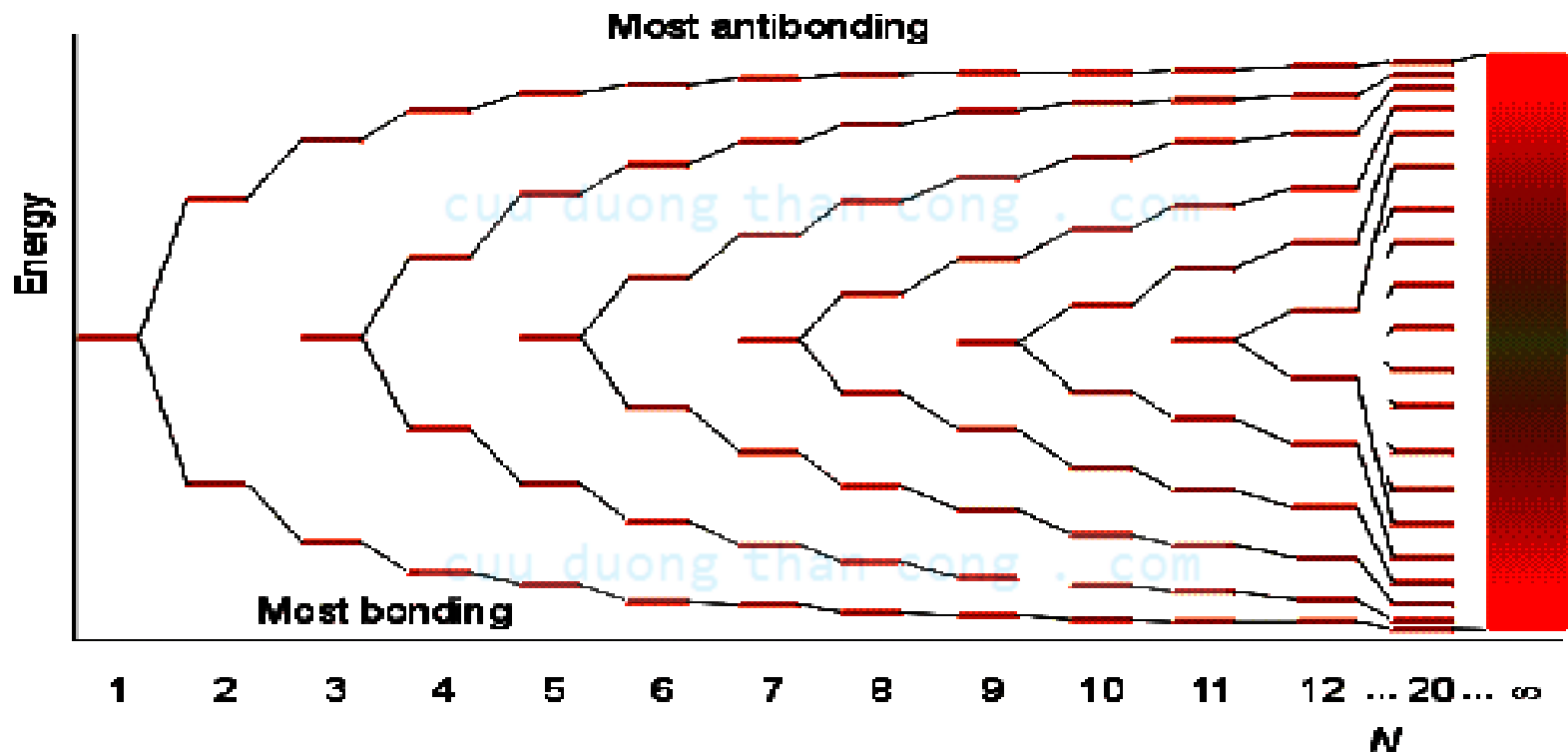
Cấu tạo kim loại và liên kết kim loại

- ✓ Những ion dương ở nút mạng tinh thể
- ✓ Các electron hóa trị tự do chuyển động hỗn loạn trong toàn bộ tinh thể KL → khí electron



Thuyết miền năng lượng về cấu tạo kim loại

Orbital Energies for an N Atom Solid



- **MIỀN HÓA TRỊ - HOMO**

miền chứa electron hóa trị

- **MIỀN DẪN – LUMO**

miền nằm trên miền hóa trị

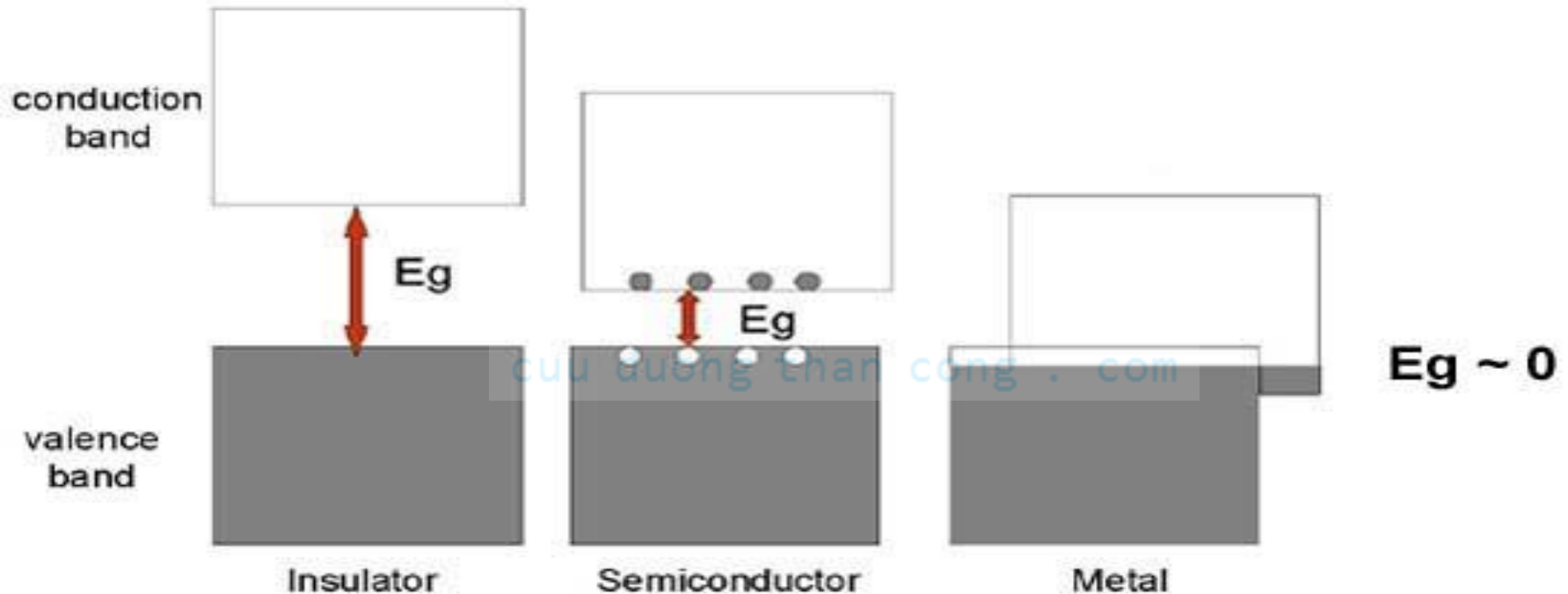
- **MIỀN CẤM**

là khoảng cách giữa hai miền trên nếu có

cuu duong than cong . com

Áp dụng thuyết miền năng lượng

để giải thích tính dẫn điện của chất rắn



Chất cách
điện

$$\Delta E > 3 \text{ eV}$$

Chất bán dẫn

$$0,1 < \Delta E < 3 \text{ eV}$$

Kim loại có

miền hóa trị và
miền dẫn che phủ
hay tiếp xúc nhau