

CHƯƠNG II: CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT TRONG CHẤT RẮN^{1,2,3,4}

2.1. Cấu tạo nguyên tử

2.1.1. Các khái niệm cơ bản

Nguyên tử là hạt nhỏ nhất cấu tạo nên các chất, không thể chia nhỏ hơn nữa bằng các phương pháp hoá học. Nguyên tử bao gồm hạt nhân (các proton + các neutron) và các điện tử (electron), có khối lượng và điện tích cho theo bảng

	Khối lượng (gam)	Điện tích (Coulomb)
Proton	$1,673 \times 10^{-24}$	$+1,602 \times 10^{-19}$
Neutron	$1,675 \times 10^{-24}$	0
Điện tử	$9,109 \times 10^{-28}$	$-1,602 \times 10^{-19}$

Do khối lượng điện tử rất nhỏ nên khối lượng nguyên tử = khối lượng proton + khối lượng neutron.

Số hiệu nguyên tử Z (atomic number) = số proton trong nhân của một nguyên tử của một nguyên tố.

Trong một nguyên tử trung hòa: Số hiệu nguyên tử Z = số proton = số điện tích hạt nhân = số điện tử = số thứ tự Z của nguyên tố trong bảng phân loại tuần hoàn. Mỗi giá trị của Z xác định một nguyên tố hóa học.

Số khối A của hạt nhân (mass number) = Z (tổng số proton) + N (tổng số neutron)

Mỗi nguyên tử của một nguyên tố sẽ được đặc trưng đầy đủ bằng hai đại lượng là số khối A và số hiệu nguyên tử Z , ký hiệu ${}_Z^A X$ với X là ký hiệu nguyên tố hóa học.

Ví dụ: ${}_{19}^{35}\text{Cl}$ cho biết nguyên tố hóa học là Clo, số hiệu nguyên tử = 17, số khối = 35. Do đó nguyên tử clo có điện tích hạt nhân là +17, số proton = số điện tử = 17, số neutron = $35 - 17 = 18$, có khối lượng nguyên tử là $18 + 17 = 35$ đvc và nguyên tố Clo nằm ở ô thứ 17 trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố.

Đồng vị (isotope): những nguyên tử của một nguyên tố có số proton Z giống nhau nhưng số khối A khác nhau (số neutron N khác nhau) được gọi là những đồng vị của nguyên tố đó.

Ví dụ: Clo có hai đồng vị bền là ${}_{19}^{35}\text{Cl}$ và ${}_{19}^{37}\text{Cl}$, chúng đều có $Z = 17$, nhưng có số neutron khác nhau, tương ứng là 18 và 20.

Mol: lượng chất chứa $6,023 \times 10^{23}$ hạt vi mô (nguyên tử, phân tử, điện tử...)

Số Avogadro (AN) = số nguyên tử có trong một mol = $6,023 \times 10^{23}$ ngử/mol.

Đơn vị khối lượng nguyên tử (atomic mass unit), amu: Theo công ước quốc tế, 1 amu bằng 1/12 khối lượng của một nguyên tử cacbon ${}^{12}\text{C}$.

¹ Lâm Ngọc Thiện, *Cấu tạo chất đại cương*, NXB ĐHQG Hà nội, 2001.

² Đào Đình Thúc, *Nguyên tử và liên kết hóa học*, NXB Giáo dục, 2003.

³ Nguyễn Đình Soa, *Hóa đại cương*, NXB ĐHQG TP Hồ Chí Minh, 2001

⁴ William D. Callister, Jr., *Material Science & Engineering - An introduction*, 6th edition, John Wiley & Son. Inc., New York, USA, 2003.

$$1 \text{ amu} = \frac{1}{12} m_c = \frac{1}{12} \frac{12 \text{ g}}{\text{AN}} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Đơn vị khối lượng nguyên tử còn được gọi là đơn vị cacbon (đvc).

Khối lượng nguyên tử tương đối (relative atomic mass) hay nguyên tử khối, A_X của một nguyên tử X cho biết khối lượng của nguyên tử X gấp bao nhiêu lần $1/12$ khối lượng của nguyên tử cacbon ^{12}C .

A_X không có thứ nguyên.

$$A_X = m_X : \text{amu}$$

Ví dụ $A_H = 1,0079$. $A_C = 12,0011$.

Khối lượng mol, M_X là khối lượng của một mol chất X (nguyên tử, phân tử ...) và được tính bằng gam, còn gọi là nguyên tử gam, phân tử gam ...

M_X có đơn vị là g/mol.

$M_X = m_X : n_X$ với n_X là lượng chất X (tính ra mol) có khối lượng là m_X (tính ra gam).

Ví dụ khối lượng 1 mol của nguyên tử Clo = nguyên tử gam = 35,453 g/mol.

2.1.2. Cấu tạo nguyên tử

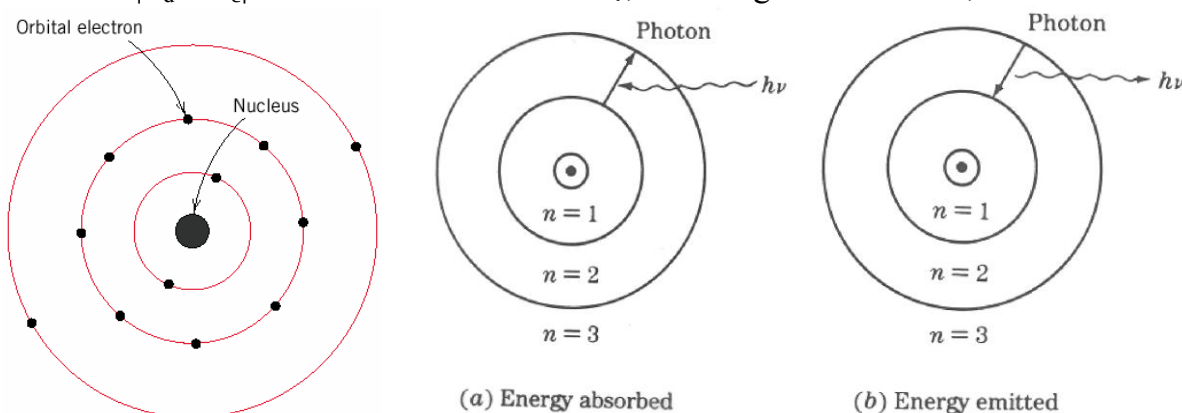
2.1.2.1. Thuyết cấu tạo nguyên tử Bohr

Năm 1913, Bohr đưa ra thuyết cấu tạo nguyên tử gồm ba định đề:

- Điện tử quay quanh hạt nhân không phải trên những quỹ đạo bất kỳ mà trên những quỹ đạo tròn, đồng tâm có bán kính nhất định gọi là những quỹ đạo bền (hay quỹ đạo cho phép).

- Khi quay trên những quỹ đạo bền này, điện tử không phát ra năng lượng điện từ.
- Năng lượng (E) chỉ được phát ra hay hấp thụ khi điện tử chuyển từ quỹ đạo bền này sang quỹ đạo bền khác và bằng hiệu số năng lượng của điện tử ở trạng thái đầu, E_d , và trạng thái cuối, E_c .

- $E = |E_d - E_c| = h\nu$ với ν là tần số bức xạ, h là hằng số Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.



Thành công của thuyết Bohr:

- Tính được bán kính các quỹ đạo bền có thể có trong nguyên tử, tốc độ và năng lượng của điện tử khi chuyển động trên các quỹ đạo bền đó.

$$\text{Bán kính các quỹ đạo bền: } r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m_e^2 Z} \text{ với}$$

n: số lượng tử chính = 1, 2, 3..., m = $9,1 \times 10^{-28}$ g, Z: điện tích hạt nhân nguyên tử

$e = 4,8 \times 10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện cgs (1 đơn vị tĩnh điện cgs = $1/2,9979 \times 10^{-9}$ C).

$h = 6,626 \times 10^{-27}$ erg.s

Khi n = 1, bán kính Bohr $r = 5,29 \times 10^{-11}$ m = 0,529 Å.

Tốc độ chuyển động của điện tử trên quỹ đạo bên: $v = \frac{1}{n} \times \frac{2\pi e^2 Z}{h}$

Năng lượng của điện tử: $E = -\frac{1}{n^2} \times \frac{2\pi^2 m e^4 Z}{h^2}$ [eV]

1 eV = $1,6 \times 10^{-12}$ erg = $3,8 \times 10^{-20}$ cal.

- Giải thích được bản chất vật lý của quang phổ vạch nguyên tử và tính toán vị trí các vạch quang phổ hydro trong vùng ánh sáng thấy được.

Nhược điểm:

- Không xác định được vị trí của điện tử khi chuyển từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác.
- Không giải thích được các đặc trưng quang phổ quan trọng như cường độ và độ bội của các vạch quang phổ.
- Không cho kết quả phù hợp thực nghiệm khi tính toán năng lượng của điện tử trong những nguyên tử nhiều điện tử (ngay cả đối với Heli).

2.1.2.2. Thuyết cấu tạo nguyên tử hiện đại theo cơ học lượng tử

2.1.2.2.1. Các luận điểm cơ sở

Hạt vi mô đều có tính chất hạt và sóng. Bản chất sóng thể hiện qua hiện tượng giao thoa và nhiễu xạ ánh sáng, còn bản chất hạt thể hiện qua hiện tượng hiệu ứng quang điện (chiếu ánh sáng vào kim loại sẽ phát ra điện tử) và hiệu ứng Compton (ánh sáng gặp một vật thì một phần ánh sáng bị khuếch tán nhưng có tần số nhỏ hơn tần số của ánh sáng tới).

De Broglie (1924) đã đưa ra giả thuyết về tính chất này qua hệ thức $\lambda = h/mv \rightarrow$ Hạt vi mô có khối lượng m khi chuyển động với tốc độ v sẽ tạo nên sóng truyền đi với bước sóng λ .

Nguyên lý bất định Heisenberg (1927): không thể đồng thời xác định chính xác cả vị trí lẫn tốc độ của hạt vi mô.

$\Delta x \Delta v \geq h/2\pi m$ với Δx là độ bất định về vị trí và Δv là độ bất định về tốc độ.

$\rightarrow$ Khi biết chính xác tốc độ chuyển động của hạt vi mô, chỉ có thể biết xác suất có mặt của nó ở chỗ nào đó trong không gian.

Function (hàm) và Operator (toán tử)

Function: chuyển một hoặc nhiều số thành một số khác.

Ví dụ: lấy một số rồi nhân với chính nó $\rightarrow y = f(x) = x^2$, x = 2 thì y = 4

Operator: chuyển một hàm thành một hàm khác

Ví dụ: lấy một hàm rồi bình phương hàm đó $\rightarrow \hat{F} = ^2$, $\hat{F} \sin(x) = \sin^2(x)$

Toán tử Nabla $\nabla = \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$

Toán tử Laplace $\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

2.1.2.2.2. Phương trình sóng Schrödinger (1926)

Phương trình sóng Schrödinger cho điện tử

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\underline{R}_A - \underline{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\underline{R}_A - \underline{R}_B|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = \text{Toán tử động năng } \hat{T} + \text{Toán tử thế năng } \hat{V} \end{aligned}$$

Giải phương trình Schrödinger với toán tử Hamilton cho điện tử ($\hat{H}$) sẽ thu được năng lượng của điện tử (E) và hàm sóng điện tử (Ψ).

$\Psi = \Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)$ là hàm sóng điện tử của hệ phụ thuộc vào $3N$ tọa độ không gian ($\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N$) và N tọa độ spin ($s_1, s_2, \dots, s_N$) của điện tử (ký hiệu chung cho tọa độ không gian và tọa độ spin là $\underline{x}_i$).

Ý nghĩa vật lý của hàm sóng

- Hàm sóng N điện tử $\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) = \Psi(\underline{r}_1, s_1, \underline{r}_2, s_2, \dots, \underline{r}_N, s_N)$
- Bình phương hàm sóng $|\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N$ biểu thị xác suất tìm thấy đồng thời điện tử 1 trong không gian dx_1 , điện tử 2 trong không gian dx_2 , ..., điện tử N trong không gian dx_N .
- Xác suất tìm thấy N điện tử trong toàn bộ không gian phải bằng 1

$$\int \dots \int |\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)|^2 d\underline{x}_1, d\underline{x}_2, \dots, d\underline{x}_N = 1 \quad (*)$$

2.1.2.2.3. Trạng thái điện tử trong nguyên tử và đám mây điện tử

Theo cơ học lượng tử, khi chuyển động xung quanh hạt nhân, điện tử có thể có mặt ở bất kỳ thời điểm nào với xác suất có mặt khác nhau, tạo thành vùng không gian bao quanh hạt nhân gọi là đám mây điện tử hay orbital nguyên tử.

Đám mây điện tử còn được quy ước là vùng không gian gần hạt nhân mà xác suất có mặt của điện tử chiếm khoảng 90% và hình dạng đám mây được giới hạn bởi bề mặt tạo thành từ các điểm có mật độ xác suất bằng nhau.

2.1.2.3. Các số lượng tử và ý nghĩa

Việc giải phương trình Schrödinger cho thấy:

- Điện tử chỉ có thể nằm trên những mức năng lượng rời rạc
- Xuất hiện bốn số lượng tử biểu thị trạng thái của điện tử trong nguyên tử: n , l , m và s .

2.1.2.3.1. Số lượng tử chính, n

- Số lượng tử chính, n , xác định trạng thái năng lượng của điện tử trong nguyên tử, còn gọi là mức năng lượng
- n là số nguyên dương = 1, 2, 3, 4 ..., ∞

Ví dụ đối với nguyên tử hydro $E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$

$n=1 \rightarrow$ Trạng thái năng lượng nhỏ nhất, E_1

$n = \infty \rightarrow$ Trạng thái năng lượng lớn nhất, $E_\infty = 0 \rightarrow$ nguyên tử đã bị ion hóa

- Ở điều kiện bình thường, điện tử nằm trên những mức năng lượng thấp (trạng thái cơ bản), khi bị kích thích (nhận năng lượng từ ngoài vào) thì điện tử sẽ nhảy lên những mức năng lượng cao hơn (trạng thái kích thích). Khi chuyển trạng thái, điện tử sẽ hấp thu hay phát ra năng lượng $\rightarrow$ nguyên nhân xuất hiện quang phổ nguyên tử.

- Các điện tử có cùng giá trị n (cùng mức năng lượng) hợp thành lớp lượng tử (chu kỳ trong bảng phân loại tuần hoàn)

Số lượng tử chính, $n =$ 1 2 3 4 5 6 7

Ký hiệu lớp lượng tử tương ứng: K L M N O P Q

- Số lượng tử chính, n , xác định kích thước của orbital, n càng lớn kích thước của orbital càng lớn, mức năng lượng càng cao.

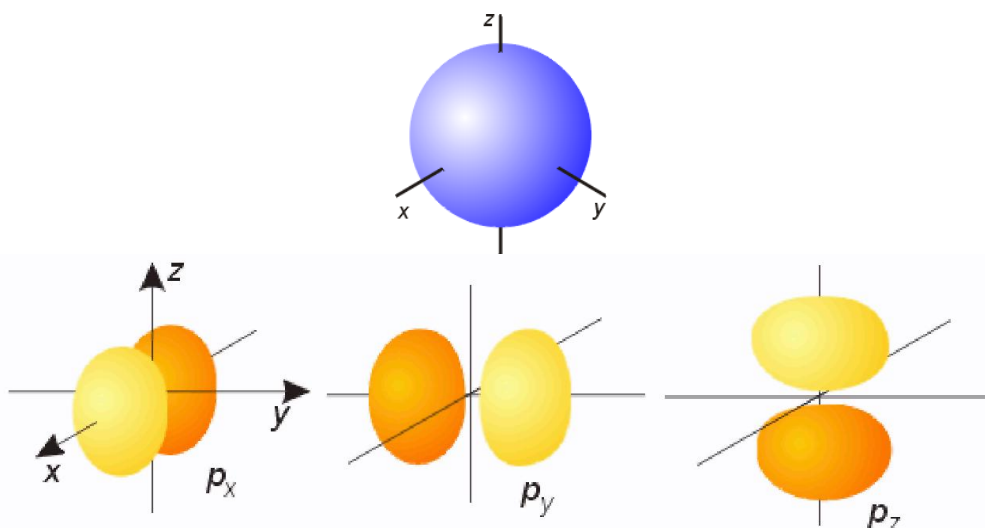
$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_n$$

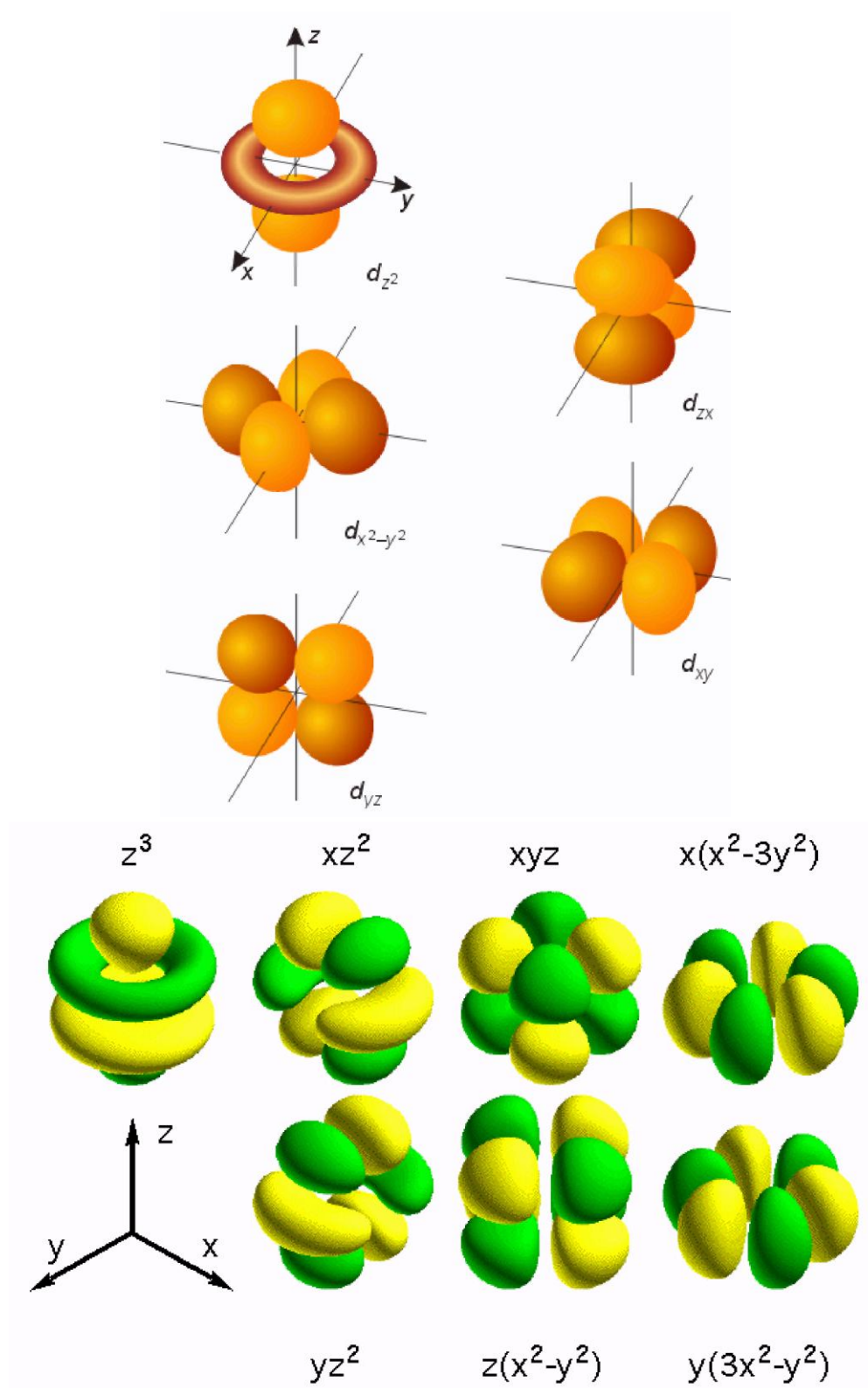
2.1.2.3.2. Số lượng tử orbital, l

- Số lượng tử orbital, l , cho biết hình dạng các orbital.
- l là số nguyên dương $= 0, 1, 2, 3, 4, \dots (n-1)$.
- Các điện tử trong mỗi lớp lượng tử có cùng giá trị l (cùng phân mức năng lượng) hợp thành phân lớp lượng tử

Số lượng tử orbital, $l =$ 0 1 2 3

Ký hiệu phân lớp lượng tử s p d f





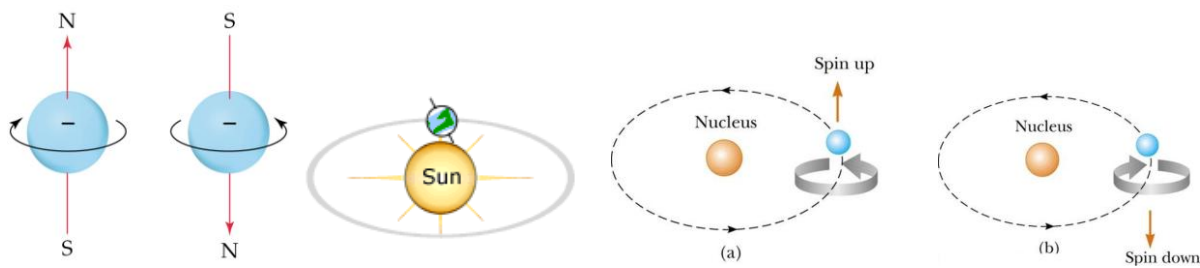
2.1.2.3.3. Số lượng tử từ, m

- Số lượng tử từ, m , cho biết sự định hướng trong không gian của các orbital.
- $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
 $l = 0 \rightarrow m = 0 \rightarrow$ phân lớp s: 1 orbital
 $l = 1 \rightarrow m = 0, \pm 1 \rightarrow$ phân lớp p: có 3 orbital p_x, p_y và p_z ($m = 0$)

$l = 2 \rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2 \rightarrow$ phân lớp d: có 5 orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{z^2} ($m = 0$), d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$

2.1.2.3.4. Số lượng tử spin, s

- Số lượng tử spin, s, xác định trạng thái chuyển động riêng của điện tử
- Theo quan niệm cổ điển, sự chuyển động riêng của điện tử là sự tự quay của điện tử quanh trục của mình. Sự tự quay của điện tử được đặc trưng bằng số lượng tử spin s
Quy ước: $s = +1/2$ khi điện tử quay thuận chiều kim đồng hồ và $s = -1/2$ khi điện tử quay ngược chiều kim đồng hồ.
- Theo quan niệm hiện đại, trạng thái chuyển động riêng của điện tử đặc trưng cho tính chất spin (quay tròn) của điện tử dưới tác dụng của từ trường. Tính chất spin được dùng để giải thích thí nghiệm của Stern và Gerlach: khi cho dòng nguyên tử hydro đi qua từ trường sẽ thu được hai dòng, mỗi dòng gồm những nguyên tử hydro có spin điện tử định hướng giống nhau nhưng ngược chiều với dòng kia.



Tóm lại: Trạng thái điện tử trong nguyên tử được hoàn toàn xác định bằng 4 số lượng tử n , l , m và s đặc trưng cho kích thước, hình dạng, sự định hướng trong không gian của các orbital và sự tự quay của điện tử.

Trong một số trường hợp orbital s và p kết hợp với nhau tạo ra các orbital lai hóa spn với n là số orbital p tham gia. n có giá trị bằng 1, 2 và 3 tương ứng với các orbital lai hóa sp , sp^2 và sp^3 . Các nguyên tố nhóm IIIA, IVA và VA trong bảng tuần hoàn là những nguyên tố thường tạo các orbital lai hóa.

2.1.2.4. Các quy tắc sắp xếp điện tử trong nguyên tử

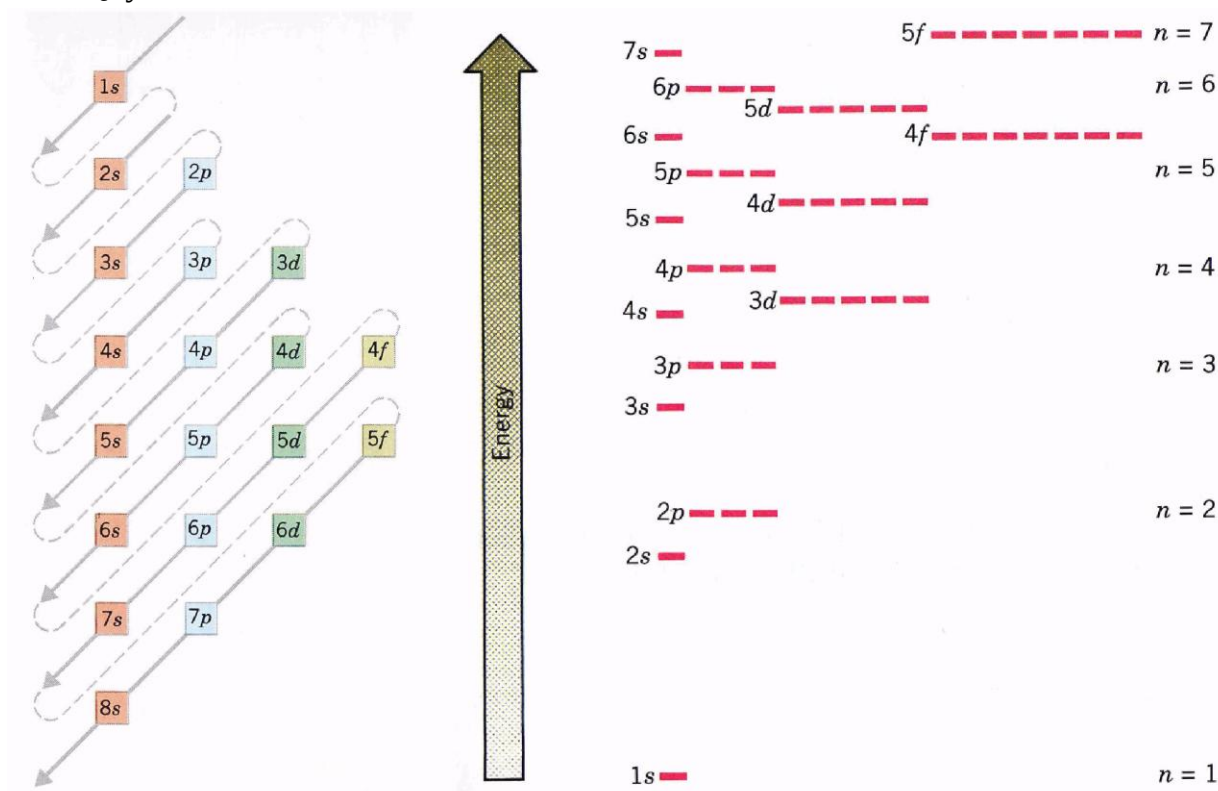
2.1.2.4.1. Nguyên lý loại trừ Pauli

- Trong nguyên tử không thể có hai điện tử có cùng bốn số lượng tử n , l , m và s
- Mỗi orbital nguyên tử được đặc trưng bằng 3 số lượng tử n , l , m nhất định và chỉ có thể chứa tối đa hai điện tử có spin ngược chiều nhau
- Hai điện tử ở trên cùng một orbital và có spin ngược nhau gọi là những điện tử ghép đôi, còn những điện tử ở một mình trên một orbital gọi là những điện tử độc thân.
- Số điện tử tối đa trên mỗi lớp lượng tử tính theo $2n^2$

n	Số điện tử tối đa trên mỗi lớp ($2n^2$)	Số điện tử tối đa trong orbitals
1	$2(1^2) = 2$	s^2
2	$2(2^2) = 8$	s^2p^6
3	$2(3^2) = 18$	$s^2p^6d^{10}$
4	$2(4^2) = 32$	$s^2p^6d^{10}f^{14}$

2.1.2.4.2. Nguyên lý vững bền

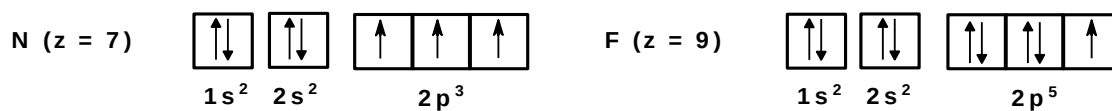
- Trạng thái bền vững nhất của điện tử trong nguyên tử là trạng thái tương ứng với giá trị năng lượng thấp nhất.
- Các điện tử trong nguyên tử sẽ lần lượt sắp xếp vào các orbital có năng lượng từ thấp đến cao.
- Các điện tử chiếm các lớp điền đầy ngoài cùng gọi là các điện tử hóa trị. Đây chính là các điện tử sẽ tham gia vào liên kết trong chất rắn.
- Quy tắc Aufbau hoặc Kleshkovski:



2.1.2.4.3. Quy tắc Hund

- Trong giới hạn một phân lớp lượng tử, các điện tử sẽ sắp xếp trên các orbital nguyên tử sao cho tổng số điện tử độc thân là cực đại.
- Các điện tử phải chiếm mỗi điện tử một orbital, chỉ sau khi hết orbital tự do chúng mới chịu ghép đôi với các điện tử đã chiếm các orbital một mình.

Ví dụ:



2.1.2.5. Bảng tuần hoàn

- Dựa vào cấu hình điện tử mà các nguyên tố được sắp xếp trong bảng tuần hoàn.
- Theo sự tăng dần của số hiệu nguyên tử, các nguyên tố sẽ được xếp trong 7 hàng (gọi là chu kỳ) và trong các cột (gọi là nhóm – có cùng số điện tử hóa trị và cùng tính chất lý, hóa). Số hiệu của nhóm chỉ ra số điện tử sẵn sàng để liên kết.

Nhóm 0: nhóm khí trơ có các lớp điện tử đã điền đầy và cấu hình điện tử bền.

Nhóm VIIA (nhóm Halogen: F, Cl, Br, I, At) và nhóm VIA (O, S, Se, Te, Po), thiếu 1 và 2 điện tử tương ứng, nên dễ nhận thêm 1 và 2 điện tử để tạo thành anion.

Nhóm IA (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) và nhóm IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), dư 1 và 2 điện tử tương ứng, nên dễ cho 1 và 2 điện tử để tạo thành cation.

Từ nhóm IIIB đến nhóm IIB là nhóm các kim loại chuyển tiếp còn các nhóm IIIA, IVA và VA là những nhóm trung gian giữa kim loại và không kim loại.

- Độ âm điện là khả năng một nguyên tử của một nguyên tố hút mật độ điện tử về phía mình khi tạo liên kết với nguyên tử của một nguyên tố khác → đánh giá khả năng nhận điện tử của nguyên tử.
- Trong cùng chu kỳ thì độ âm điện sẽ tăng từ trái sang phải, còn trong cùng nhóm thì độ âm điện sẽ giảm từ trên xuống dưới.

Key:

- Atomic number
- Symbol
- Atomic weight
- Metal
- Nonmetal
- Intermediate

Electropositive elements: Readily give up electrons to become + ions.

Electronegative elements: Readily acquire electrons to become - ions.

2.2. Liên kết trong chất rắn

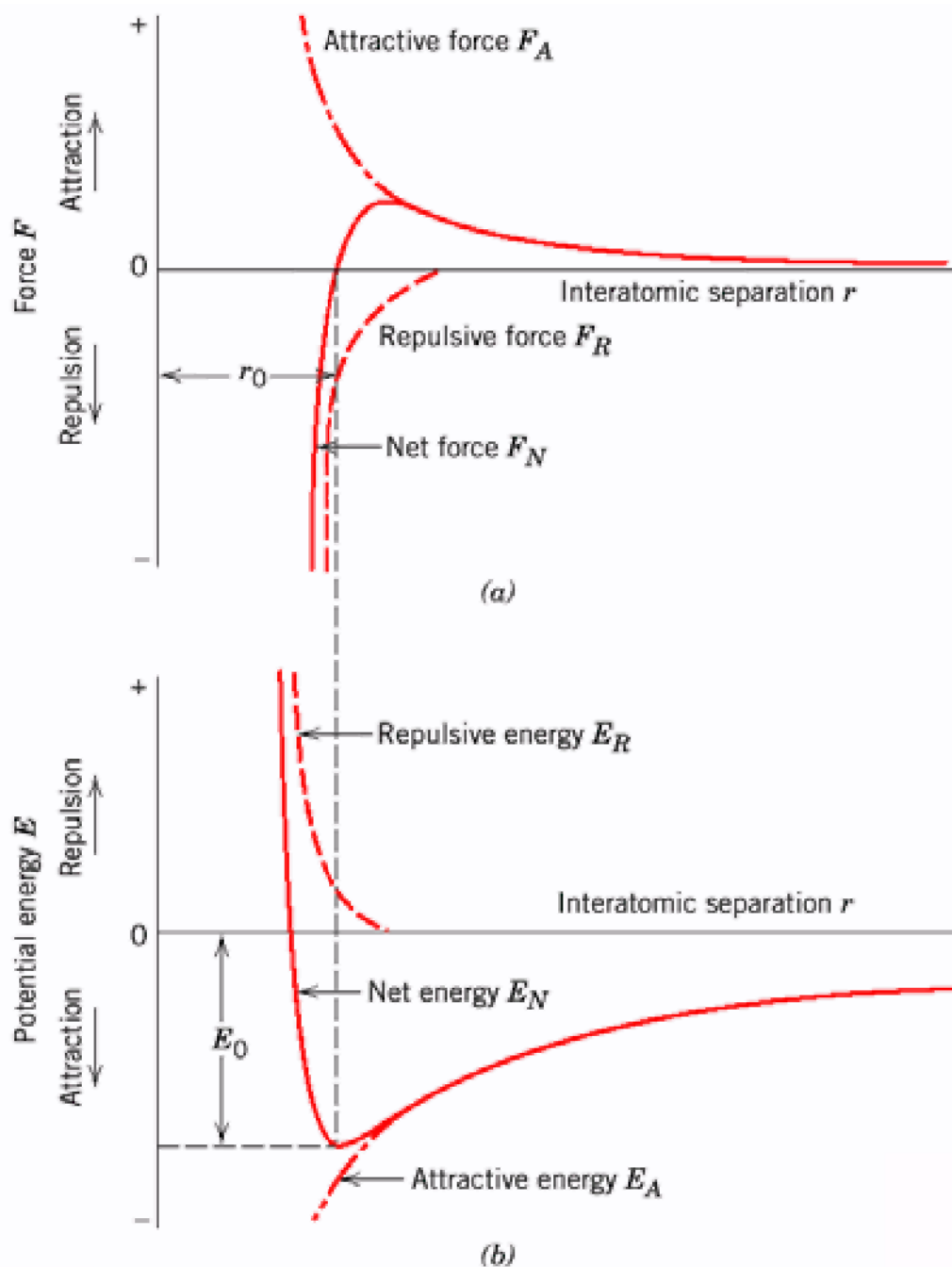
2.2.1. Lực liên kết và Năng lượng liên kết

• Xét sự tương tác giữa hai nguyên tử cô lập khi chúng được mang đến gần nhau từ khoảng cách xa vô tận. Ở khoảng cách xa, sự tương tác giữa hai nguyên tử là không đáng kể nhưng khi chúng đến gần nhau thì mỗi nguyên tử sẽ tạo ra những lực tác động lên nguyên tử kia.

• Có hai loại lực mà độ lớn của chúng là hàm của khoảng cách giữa hai nguyên tử. Đó là lực hút F_A (phụ thuộc vào loại liên kết riêng giữa hai nguyên tử) và lực đẩy F_R

(xuất hiện khi hai lớp vỏ điện tử của hai nguyên tử bắt đầu xen phủ nhau). Tổng hợp hai lực này là $F_N = F_A + F_R$ cũng là hàm của khoảng cách giữa hai nguyên tử.

- Khi $F_A = F_R$ thì $F_N = 0$ và khoảng cách cân bằng giữa hai nguyên tử là r_0



Người ta thường dùng thế năng thay cho lực (với quan hệ $E = \int F dr$)

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr = E_A + E_R$$

Khi $r = r_0$ thì $E_N = E_0 \equiv$ Năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử.

- Khi hệ có nhiều nguyên tử thì sẽ phát sinh ra lực và năng lượng tương tác giữa các nguyên tử, tuy nhiên mỗi nguyên tử cũng sẽ có một giá trị năng lượng liên kết

tương tự như E_0 . Độ lớn của năng lượng liên kết và hình dạng của đường cong thế năng theo khoảng cách giữa các nguyên tử sẽ thay đổi tùy theo loại vật liệu và cùng phụ thuộc vào loại liên kết giữa các nguyên tử.

- Rất nhiều tính chất vật liệu (nhiệt độ nóng chảy, mô đun đàn hồi, hệ số giãn nở, khả năng dẫn điện...) phụ thuộc vào năng lượng liên kết E_0 , dạng đường cong thế năng – khoảng cách và loại liên kết.

2.2.2. Các loại liên kết

Có hai loại liên kết khác nhau được tìm thấy trong vật liệu:

- Liên kết sơ cấp hoặc liên kết hóa học: điện tử được truyền cho nhau hoặc chia sẻ cho nhau để nguyên tử đạt cấu hình điện tử bền như các nguyên tử khí trơ. Đây là loại liên kết mạnh với năng lượng liên kết từ 100 – 1000 kJ/mol hoặc 1 – 10 eV/nguyên tử. Liên kết sơ cấp bao gồm liên kết ion, liên kết cộng hóa trị và liên kết kim loại. Trong mỗi loại thì mỗi liên kết được tạo nên từ các điện tử hóa trị và bản chất của liên kết phụ thuộc vào cấu trúc điện tử của nguyên tử tham gia.

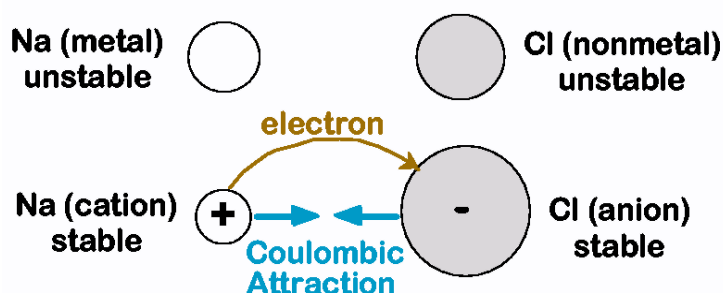
- Liên kết thứ cấp, liên kết vật lý hoặc liên kết van der Waals: không có sự cho nhận hoặc chia sẻ điện tử mà do sự tương tác giữa các lưỡng cực của phân tử hoặc nguyên tử. Đây là loại liên kết yếu với năng lượng liên kết < 10 kJ/mol hoặc $< 0,1$ eV/nguyên tử. Liên kết hydro là một dạng đặc biệt của loại liên kết này.

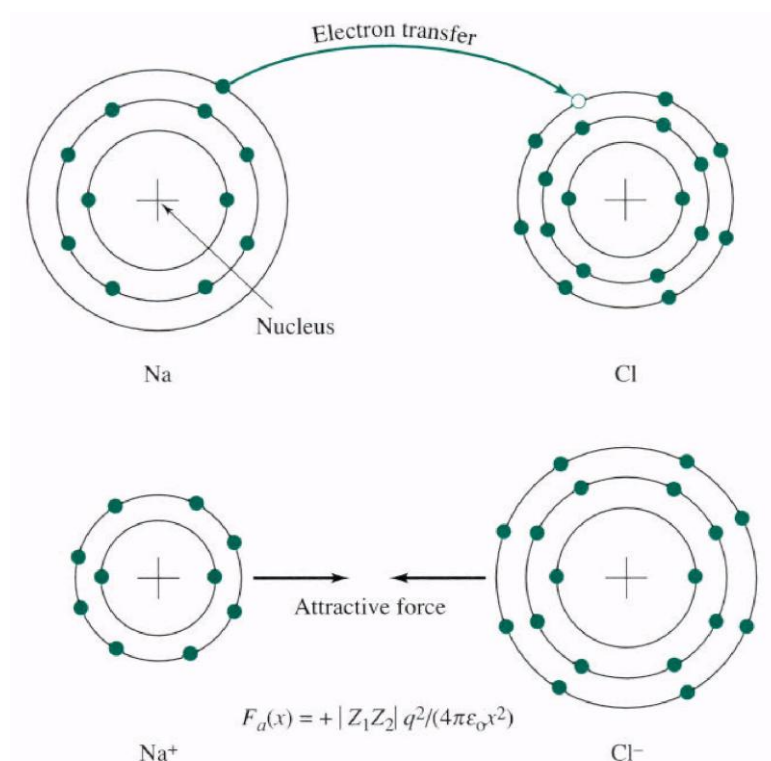
2.2.2.1. Liên kết sơ cấp

2.2.2.1.1. Liên kết ion

Liên kết ion có thể được tạo thành giữa các nguyên tố có độ dương điện cao (kim loại) và nguyên tố có độ âm điện cao (không kim loại). Điện tử sẽ được truyền từ nguyên tử của nguyên tố có độ dương điện cao sang nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện cao để tạo thành cation tích điện dương và anion tích điện âm. Do đó lực liên kết ion là do lực hút tĩnh điện giữa các ion tích điện trái dấu.

Ví dụ Na có cấu hình $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (dễ cho 1 điện tử); Cl có $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (dễ nhận 1 điện tử). Trong quá trình ion hóa để tạo cặp $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, điện tử của Na ở mức 3s sẽ chuyển sang mức 3p của Cl để tạo thành ion Na^+ (cấu hình điện tử bền giống như Ne) và Cl^- (cấu hình điện tử giống Ar). Khi đó Na sẽ bị co lại: giảm bán kính từ 0,192 nm (dạng nguyên tử) sang 0,095 nm (dạng cation); còn Cl sẽ giãn ra: tăng bán kính từ 0,099 nm (dạng nguyên tử) sang 0,181 nm (dạng anion). Na bị giảm bán kính là do tỉ lệ giữa điện tử/proton giảm, hạt nhân tích điện dương hơn nên hút đám mây điện tử lại gần hơn làm cho kích thước nguyên tử giảm. Việc tăng bán kính của Cl cũng là do tỉ lệ giữa điện tử/proton tăng.





Trong liên kết ion thế năng E được tính theo:

$$E = E_A + E_R = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} = -\frac{Z_1 Z_2 q^2}{4 \pi \epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

Với ϵ_0 là hằng số điện môi của chân không ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m); Z_1 và Z_2 là hóa trị của các ion tương ứng; q là điện tích của điện tử ($1,6 \times 10^{-19}$ C); A , B , n là các hằng số phụ thuộc vào từng hệ ion riêng.

Ion thường được xem có dạng hình cầu nên có rất nhiều cách tiếp cận để tạo liên kết ion, vì vậy liên kết ion là liên kết không định hướng. Do đó để vật liệu ion bền thì tất cả các ion dương phải có một ion âm ở lân cận gần nhất trong không gian ba chiều và ngược lại.

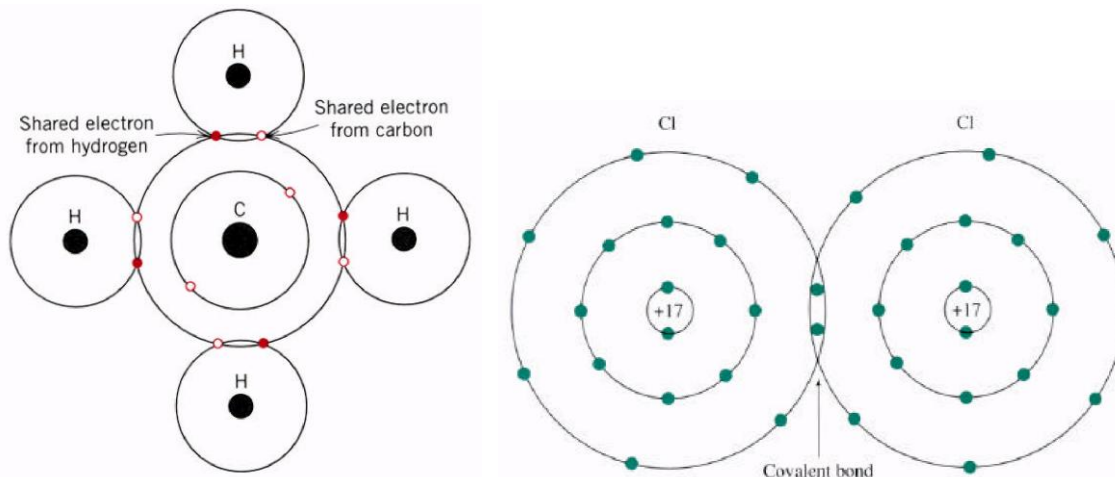
Độ lớn của năng lượng liên kết ion tương đối lớn, thường trong khoảng 600 – 1500 kJ/mol hoặc 3 – 8 eV/nguyên tử, nên các hợp chất ion thường có nhiệt độ nóng chảy cao.

2.2.2.1.2. Liên kết cộng hóa trị

Trong liên kết cộng hóa trị, cấu hình điện tử bền là do sự chia sẻ điện tử giữa các nguyên tử lân cận nhau. Hai nguyên tử tạo liên kết cộng hóa trị sẽ góp ít nhất một điện tử vào liên kết và điện tử đã chia sẻ xem như thuộc về cả hai nguyên tử.

Ví dụ trong phân tử metan (CH_4), nguyên tử cacbon có 4 điện tử hóa trị trong khi mỗi nguyên tử hydro chỉ có 1 điện tử hóa trị. Sau khi các điện tử hóa trị đã được chia sẻ để tạo liên kết cộng hóa trị thì hydro có cấu hình điện tử bền như của He (2 điện tử hóa trị) còn cacbon có cấu hình điện tử bền như của Ne (8 điện tử hóa trị). Rất nhiều nguyên tố không kim loại (H_2 , Cl_2 , F_2 , ...), chất rắn nguyên tố (Kim cương, Si, Ge) hoặc hợp chất như H_2O , HNO_3 , HF, GaAs, InSb, SiC... đều tạo thành từ liên kết cộng hóa trị.

Liên kết cộng hóa trị có thể xem như được tạo thành bởi sự xen phủ giữa các orbital, vì vậy liên kết cộng hóa trị là liên kết định hướng: liên kết được tạo thành theo hướng có sự xen phủ orbital lớn nhất.



Số liên kết cộng hóa trị tối đa mà mỗi nguyên tử có thể tạo được tính theo $8 - N'$ với N' là số điện tử hóa trị của nguyên tử. Ví dụ Clo có $N = 7$ nên chỉ tạo được tối đa $8 - 7 = 1$ liên kết cộng hóa trị, trong khi cacbon có 4 điện tử hóa trị nên có thể tạo được tối đa 4 liên kết cộng hóa trị.

Liên kết cộng hóa trị có thể rất mạnh như trong kim cương (có nhiệt độ nóng chảy 3550°C) hoặc rất yếu như với Bi (có nhiệt độ nóng chảy 270°C).

Trong thực tế, rất ít hợp chất có liên kết ion hoặc liên kết cộng hóa trị thuần nhất. Mỗi liên kết giữa hai nguyên tử thường vừa mang tính ion vừa mang tính cộng hóa trị, tùy thuộc vào vị trí tương đối của chúng trong bảng tuần hoàn hoặc sự khác biệt về độ âm điện. Khoảng cách càng xa thì bản chất ion của liên kết càng rõ và ngược lại.

Phần trăm đặc tính ion của liên kết giữa hai nguyên tố A và B (A có độ âm điện χ_A cao hơn χ_B) tính theo

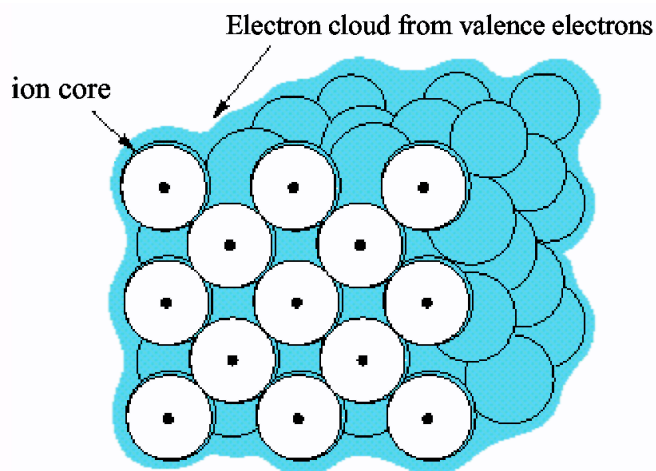
$$\% \text{ đặc tính ion} = 1 - \exp[-(0,25)(\chi_A - \chi_B)^2] \times 100$$

2.2.2.1.3. Liên kết kim loại

Liên kết kim loại là loại liên kết chủ yếu trong kim loại và hợp kim. Các điện tử hóa trị trong kim loại không gắn chặt với bất kỳ nguyên tử nào mà tương đối tự do di chuyển trong toàn bộ kim loại tạo thành đám mây điện tử. Các điện tử còn lại và nhân nguyên tử tạo thành lõi ion có điện tích dương bằng về độ lớn với điện tích âm của tổng các điện tử hóa trị.

Liên kết kim loại là liên kết giữa các lõi ion dương và đám mây điện tử, do đó liên kết này có tính không định hướng, các ion kim loại có khuynh hướng kết hợp với nhau tạo ra các cấu trúc có độ sít chặt cao.

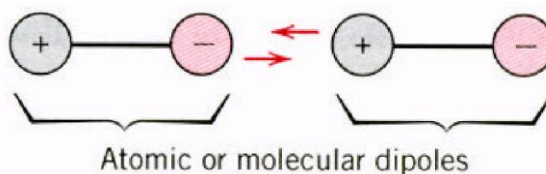
Liên kết kim loại có thể thay đổi từ mạnh như với W (849 kJ/mol , nhiệt độ nóng chảy 3410°C) đến yếu như Hg (68 kJ/mol , nhiệt độ nóng chảy -39°C).



2.2.2.2. Liên kết thứ cấp

Liên kết thứ cấp hầu như tồn tại trong mọi nguyên tử, phân tử nhưng thường được bỏ qua khi có mặt một trong ba loại liên kết sơ cấp. Liên kết thứ cấp tìm thấy trong các phân tử khí trơ hoặc giữa các phân tử mà liên kết trong cấu trúc phân tử của chúng là liên kết cộng hóa trị.

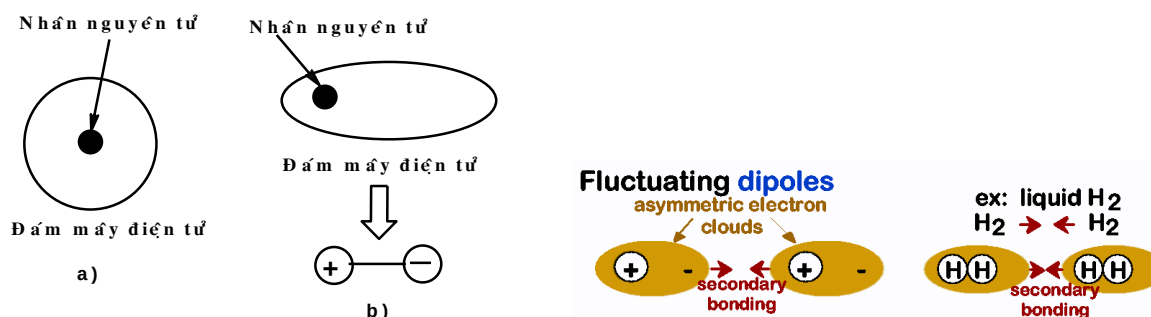
Khi có một sự phân cách giữa phần mang điện tích dương hoặc âm của một nguyên tử hoặc phân tử thì sẽ xuất hiện một lưỡng cực. Liên kết thứ cấp hình thành từ sự tương tác tĩnh điện giữa một đầu dương của lưỡng cực này với đầu âm của lưỡng cực lân cận.



Tương tác lưỡng cực thường xuất hiện giữa các lưỡng cực cảm ứng (induced dipoles) với nhau, giữa lưỡng cực cảm ứng và phân tử phân cực (có lưỡng cực thường xuyên – permanent dipole); và giữa các phân tử phân cực với nhau. Liên kết hydro là một dạng liên kết thứ cấp đặc biệt, được tìm thấy giữa một vài loại phân tử có chứa hydro.

2.2.2.2.1. Tương tác giữa các lưỡng cực cảm ứng (Fluctuating induced dipole bonds)

Một lưỡng cực có thể được sinh ra hoặc cảm ứng trong nguyên tử hoặc phân tử có phân bố điện đối xứng như trong hình a) (sự phân bố trong toàn không gian của điện tử là đối xứng so với hạt nhân).



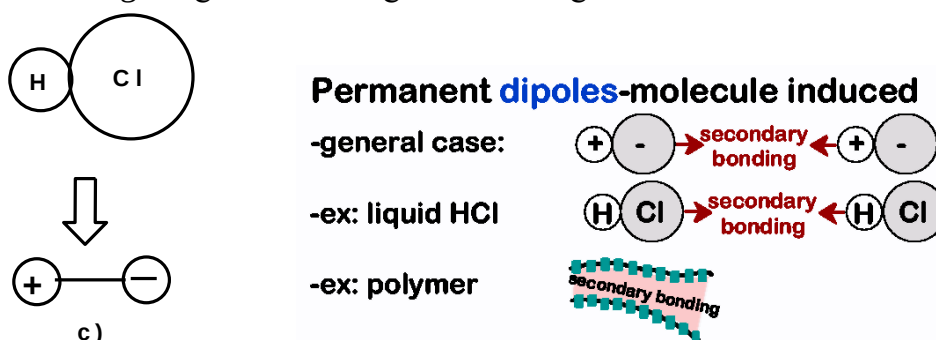
Các chuyển động dao động trong nguyên tử có thể sinh ra những biến dạng tức thời hoặc trong thời gian ngắn của sự phân bố điện đối xứng tạo thành các lưỡng cực nhỏ như trong hình b). Một trong số các lưỡng cực này lại làm thay đổi sự phân bố điện tử của nguyên tử hoặc phân tử lân cận, tạo ra lưỡng cực cảm ứng thứ hai và hình thành liên kết van der Waals với lưỡng cực thứ nhất. Các liên kết này có thể tồn tại giữa một số lớn nguyên tử hoặc phân tử với lực liên kết là tạm thời và thay đổi theo thời gian.

Sự hóa lỏng hoặc hóa rắn các khí trơ và các phân tử đối xứng, trung hòa điện như H_2 , Cl_2 thực hiện được là nhờ có loại liên kết thứ cấp này.

2.2.2.2. Tương tác giữa lưỡng cực cảm ứng và phân tử phân cực

Moment lưỡng cực thường xuyên (permanent diopole moment) tồn tại trong một số phân tử do sự sắp xếp bất đối xứng các vùng tích điện dương và âm làm cho phân tử trở thành phân cực (polar molecules) như trong hình c).

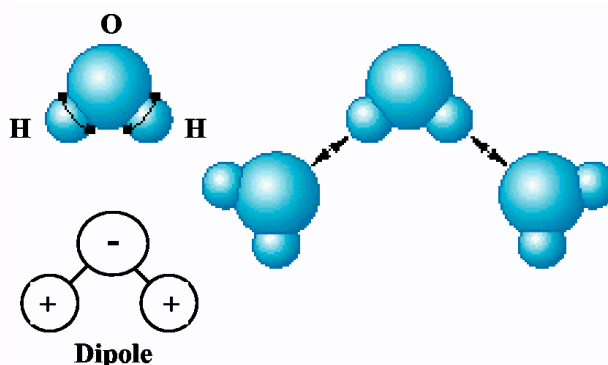
Các phân tử có cực cũng có thể sinh ra các lưỡng cực cảm ứng trên các phân tử không phân cực lân cận và tạo thành liên kết giữa hai phân tử. Liên kết loại này mạnh hơn liên kết do tương tác giữa các lưỡng cực cảm ứng.



2.2.2.2.3. Tương tác giữa các phân tử phân cực

Lực liên kết thứ cấp cũng hình thành giữa các phân tử phân cực lân cận. Lực liên kết này mạnh hơn các lực liên kết có sự tham gia của các lưỡng cực cảm ứng.

Loại liên kết thứ cấp mạnh nhất là liên kết hydro (51 kJ/mol), một trường hợp riêng của liên kết giữa các phân tử phân cực. Liên kết hydro xảy ra giữa các phân tử mà nguyên tử hydro tạo liên kết cộng hóa trị với flo (HF), oxy (H_2O), nitơ (NH_3).



Trong mỗi liên kết H-F, H-O, H-N, điện tử của nguyên tử hydro được chia sẻ với các nguyên tử khác. Do đó đầu hydro của liên kết chỉ tích điện dương (chứa 1 proton), nên có khả năng hút đầu âm của các nguyên tử lân cận, tạo cầu nối giữa hai nguyên tử tích điện âm.