

PHƯƠNG PHÁP MO

Phương pháp orbital phân tử (Molecular Orbital - MO)

cuu duong than cong . com

Giảng viên: Nguyễn Minh Kha

Tính thuận từ của O₂

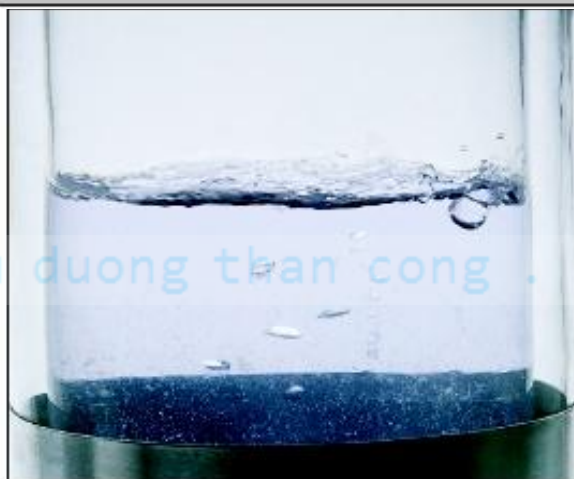
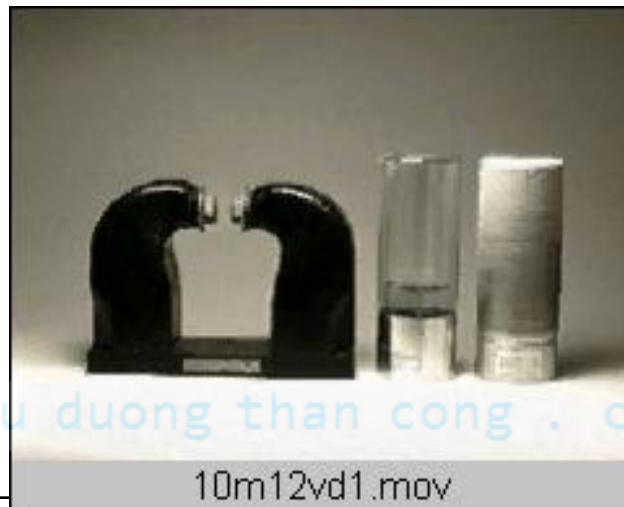
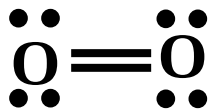


Figure 10.16 Liquid oxygen. Oxygen gas condenses to a liquid at $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*left*). Notice that liquid oxygen is very pale blue (*middle*). Oxygen in the liquid state is paramagnetic and clings to the poles of a magnet (*right*). (Charles D. Winters)

Bất lợi của phương pháp

Thực nghiệm cho thấy O_2 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

- Bài toán ion H_2^+
- Quan niệm của phương pháp MO
- Các luận điểm cơ sở của phương pháp MO
- 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.**

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

- 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.

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

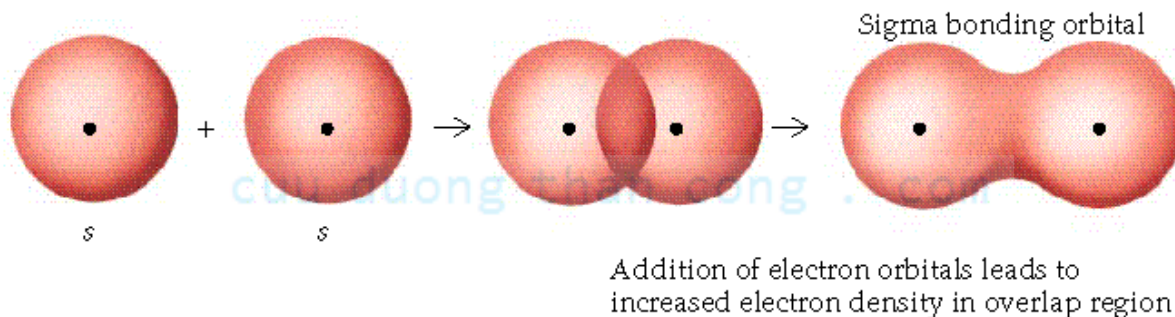
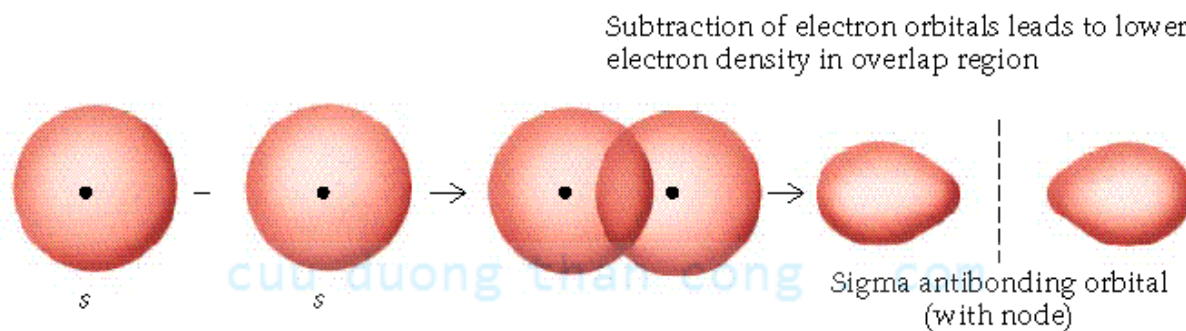
$AO + AO \rightarrow MO \text{ liên kết } (\sigma, \pi \dots), E_{MO} < E_{AO}$

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

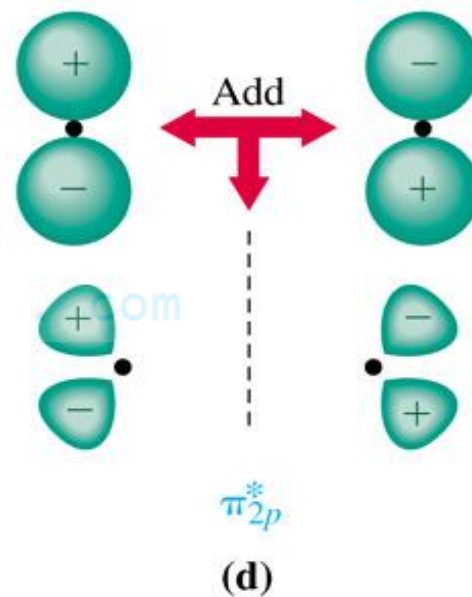
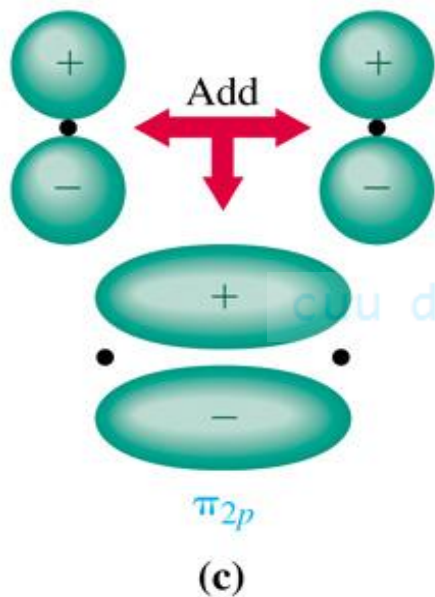
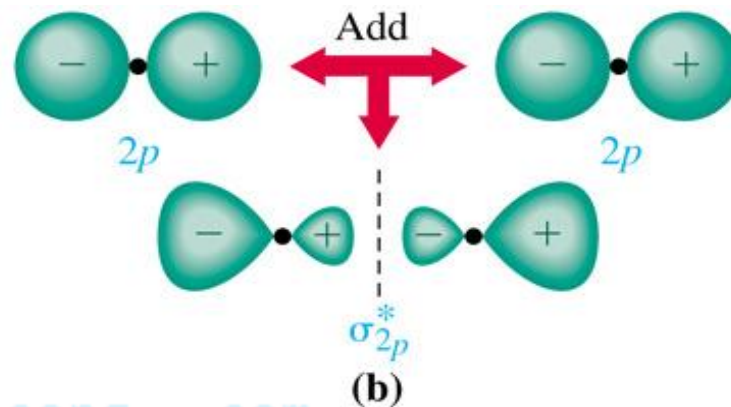
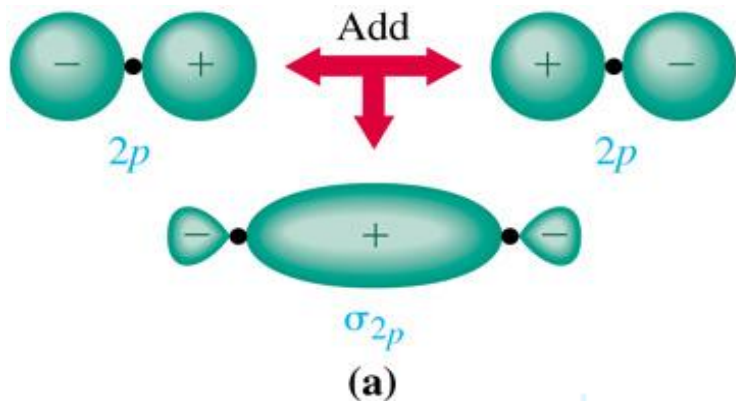
$AO \rightarrow MO \text{ không liên kết } (\sigma^0, \pi^0 \dots), E_{MO^0} = E_{AO}$

cuu duong than cong . com

Sự tạo thành các MO σ từ AO s



Sự tạo thành các $MO\sigma$, $MO\pi$ từ các AOp



- **Mỗi MO chỉ chứa tối đa 2 e có spin đối song.**
- **Các e sắp xếp vào các MO tuân theo**
 - ✓ Nguyên lý vững bền,
 - ✓ Nguyên lý ngoại trừ Pauli,
 - ✓ Quy tắc Hund,
 - ✓ Quy tắc Klechcowski.

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

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

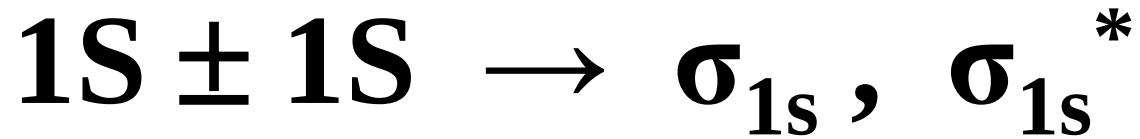
cuu duong than cong . com

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

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 1

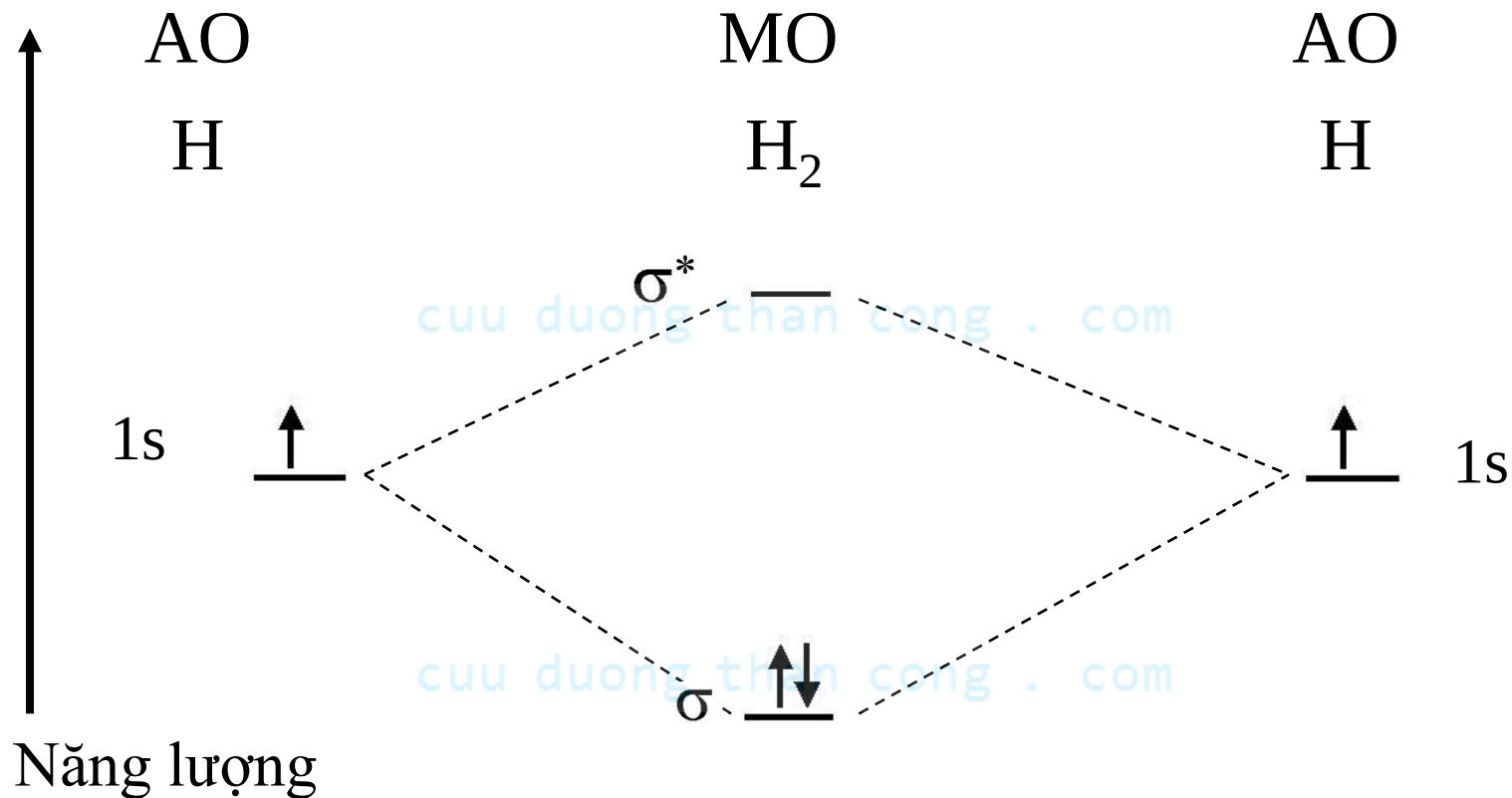


cuu duong than cong *.com

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

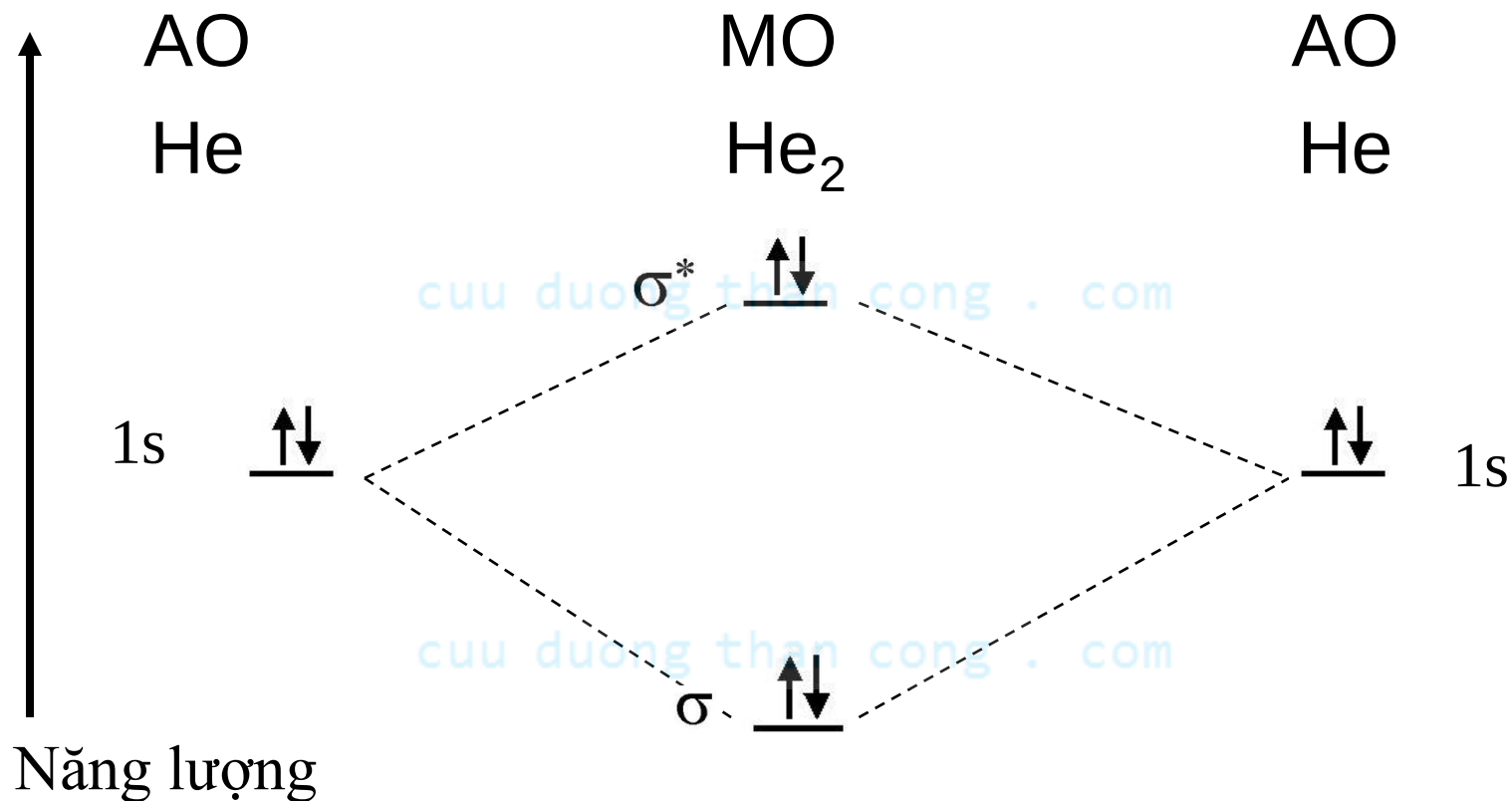
cuu duong than cong . com

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 1



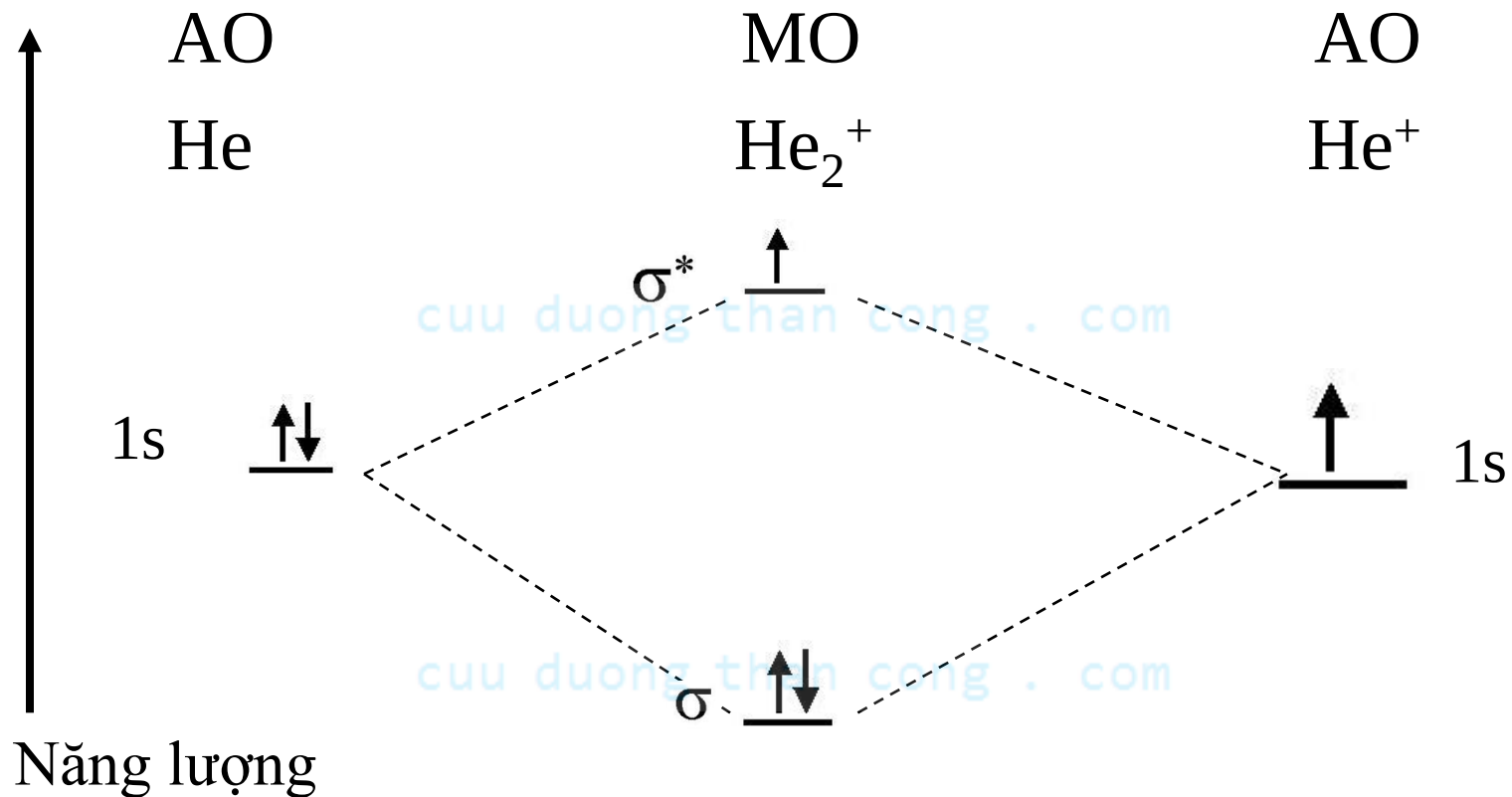
$H_2 : [(\sigma_{1s})^2]$ **Bậc liên kết = 1**
Nghịch từ

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 1



$\text{He}_2: [(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2]$ Bậc liên kết = 0
Không tồn tại

Các phân tử bậc hai thuộc chu kỳ 1



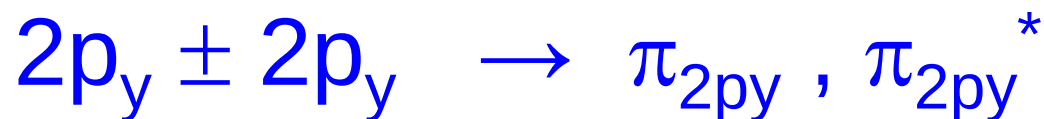
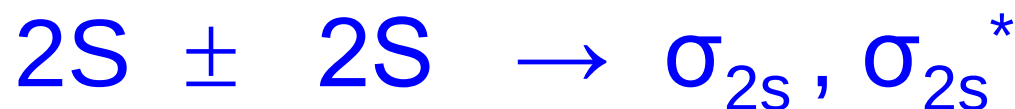
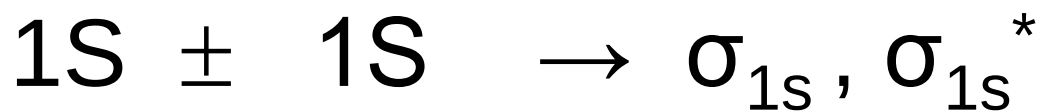
Bậc liên kết = $\frac{1}{2}$
Thuận từ

Áp dụng pp MO cho các phân tử bậc hai chu kỳ hai

- Các phân tử của nguyên tố **cuối chu kỳ** ($O_2 - Ne_2$)
- Các phân tử của nguyên tố **đầu chu kỳ** (từ $Li_2 - N_2$)
- Các phân tử hai nguyên tử **khác loại** của những nguyên tố chu kỳ 2

cuu duong than cong . com

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



Các phân tử bậc hai chu kỳ 2

- **Các phân tử của nguyên tố cuối chu kỳ ($O_2 - Ne_2$):**
Do bán kính nguyên tử nhỏ nên **không có xáo trộn năng lượng**.
- **Các phân tử của nguyên tố đầu chu kỳ (từ $Li_2 - N_2$):**
Do có bán kính nguyên tử lớn nên **có xáo trộn năng lượng** do tương tác đẩy giữa các cặp MO: $(\sigma_{2s} \sigma_{2s}^*) \rightleftharpoons (\sigma_x \sigma_x^*)$.
- **Các phân tử hai nguyên tử khác loại:** Các MO tạo thành tương tự trường hợp phân tử 2 nguyên tử cùng loại chu kỳ 2. **Chỉ cần có một nguyên tử có bán kính lớn ($Li \rightarrow N$) thì phân tử có xáo trộn năng lượng.**

NGUYÊN NHÂN XÁO TRỘN E

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

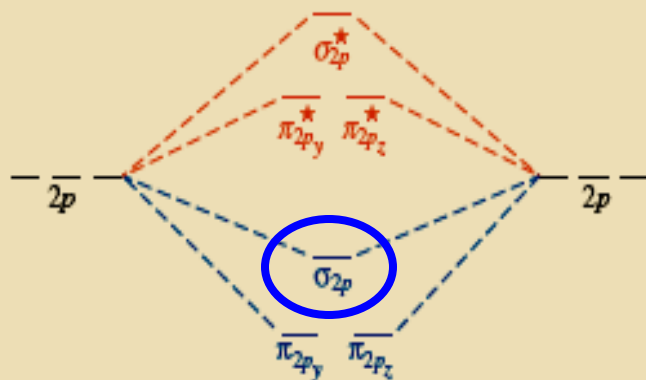
Khi mức năng lượng 2s và 2p cách xa nhau

→ s và p ảnh hưởng yếu → không xáo trộn năng lượng.

Và ngược lại.

Energy (not drawn to scale) ↑

Atomic orbitals Molecular orbitals Atomic orbitals

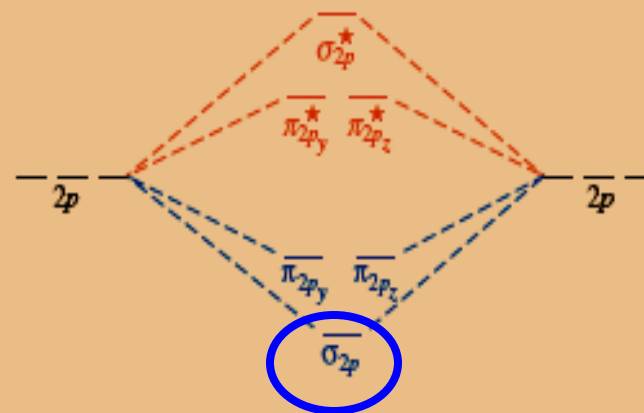


H₂ through N₂

(a)

CuuDuongThanCong.com

Atomic orbitals Molecular orbitals Atomic orbitals

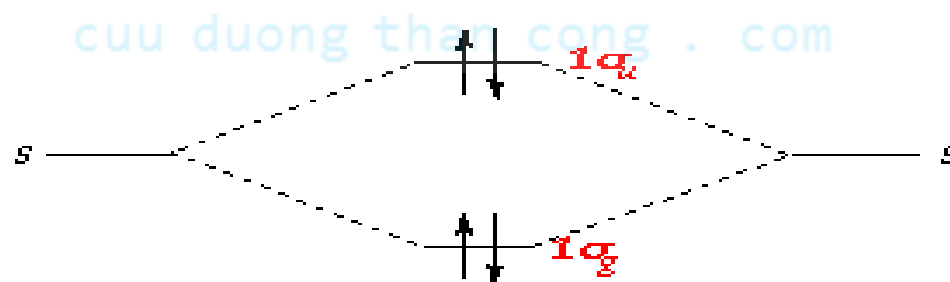
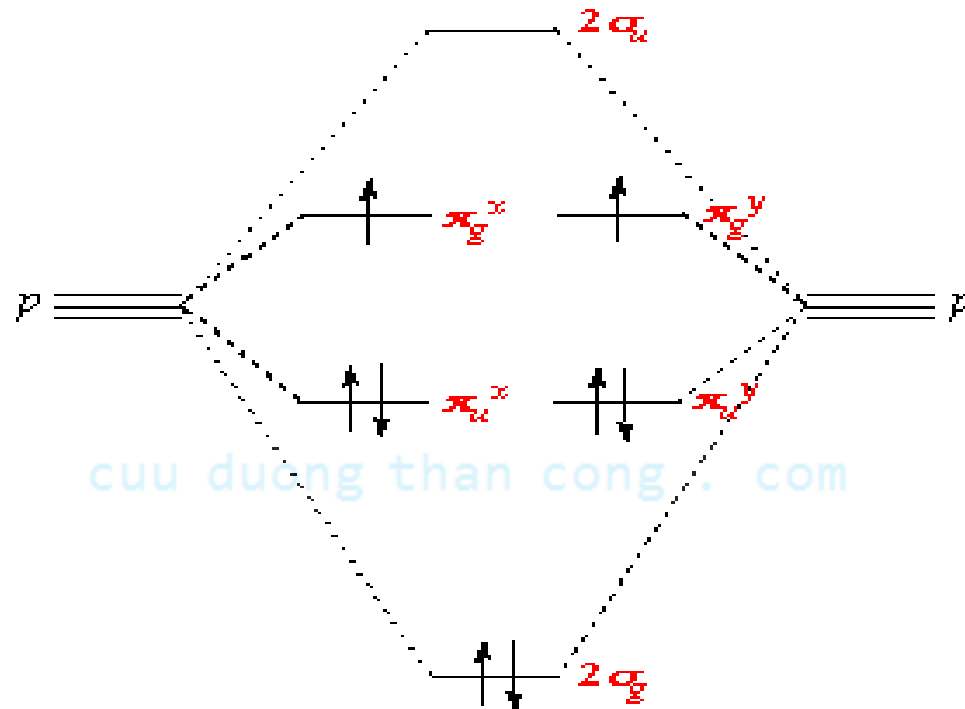


O₂ through Ne₂

(b)

<https://fb.com/tailieudientucntt>

Ví dụ phân tử Oxygen, O₂

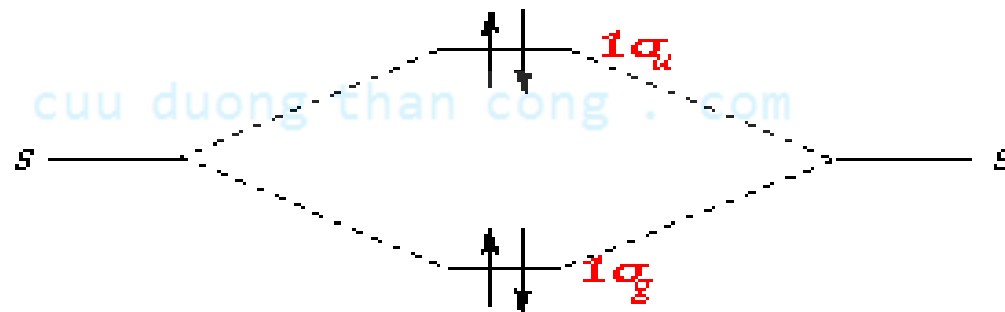
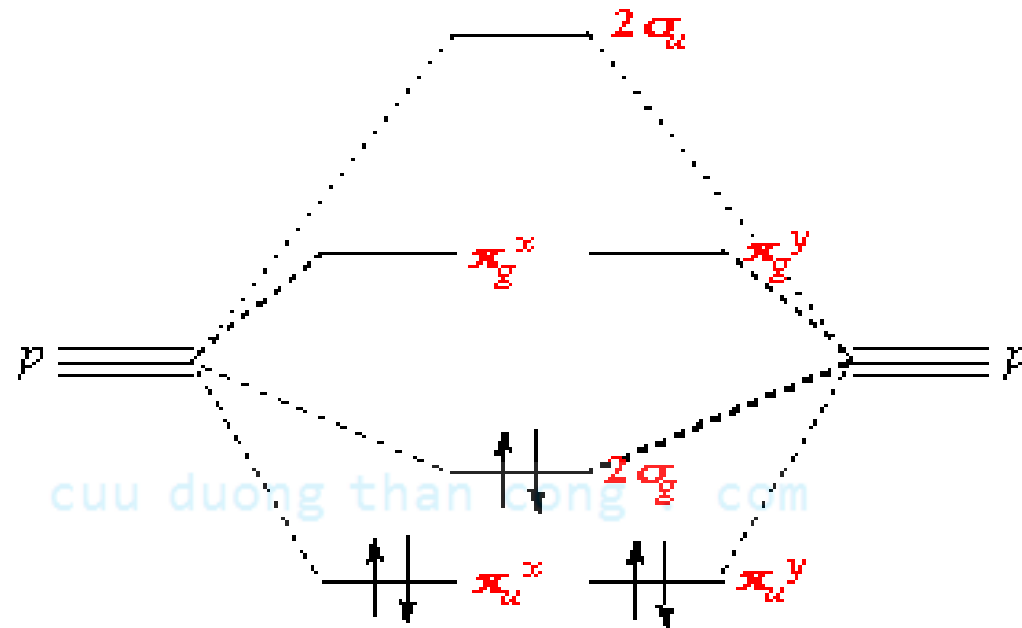


1 x Oxygen
Atomic Orbital

Oxygen
Molecular Orbital

1 x Oxygen
Atomic Orbital

Ví dụ phân tử Nitrogen, N₂



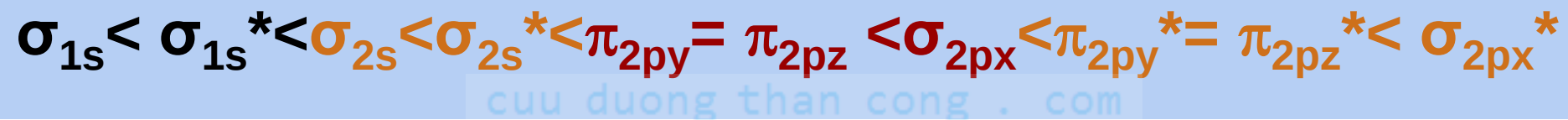
1 x Nitrogen
Atomic Orbital

Nitrogen
Molecular Orbital

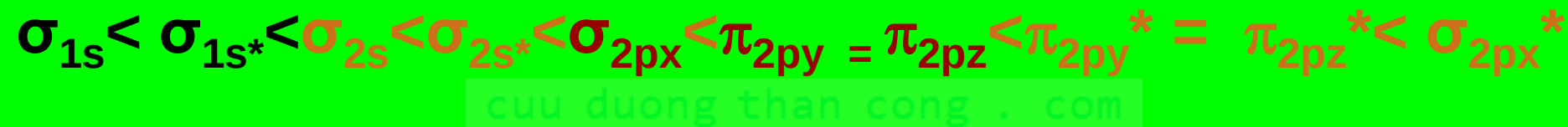
1 x Nitrogen
Atomic Orbital

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

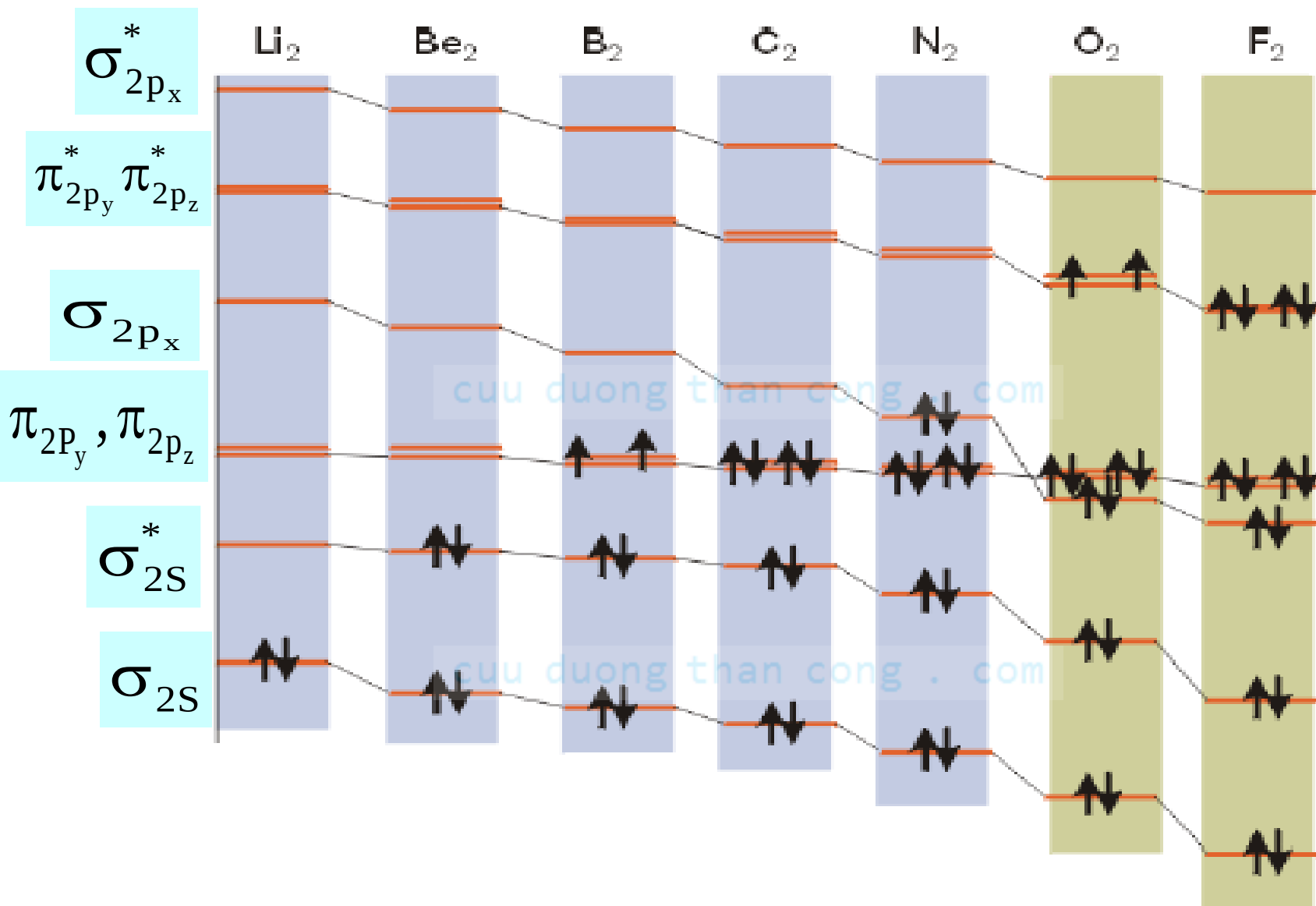
Cùng loại, Đầu chu kỳ 2 và khác loại



Cùng loại, Cuối chu kỳ 2:



Period 2 – Homonuclear Diatomics



➤ Các ptử hai ngử của các ngổ 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 cky 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)
σ_{2px}^*	—	—	—	—	↑	↑↓
π_{2py}^*, π_{2pz}^*	↑ —	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π_{2py}, π_{2pz}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2px}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
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	nghịch	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

Nhận xét

- **Tăng các e hóa trị** → tăng bậc liên kết và năng lượng liên kết, giảm chiều dài liên kết trong dãy $B_2 - C_2 - N_2$, là do việc tăng e hóa trị vào các MO liên kết.
- Ngược lại trong dãy $O_2 - F_2 - Ne_2$, là do sự tăng e hoá trị sẽ điền vào các MO phản liên kết.
- Ở phân tử khí trơ số electron liên kết bằng số electron phản liên kết nên các phân tử khí trơ không thể tồn tại ở điều kiện bình thường.

cuu duong than cong . com

GIẢI THÍCH MỘT SỐ TÍNH CHẤT

- **Từ tính**
- Chất thuận từ khi phân tử có chứa e độc thân (do e tạo từ trường khi chuyển động).
- Chất có hai e ghép đôi thì hai e sinh ra từ trường ngược nhau (do spin ngược nhau) dẫn đến triệt tiêu nhau và dẫn đến nghịch từ.
- **Màu sắc**
- Các electron khi bị kích thích sẽ chuyển từ MO này sang MO khác có năng lượng cao hơn, sự chuyển này kèm theo sự hấp thụ năng lượng tương ứng với bước sóng ứng với các tia đơn sắc → tạo màu.

MO một số hợp chất khác

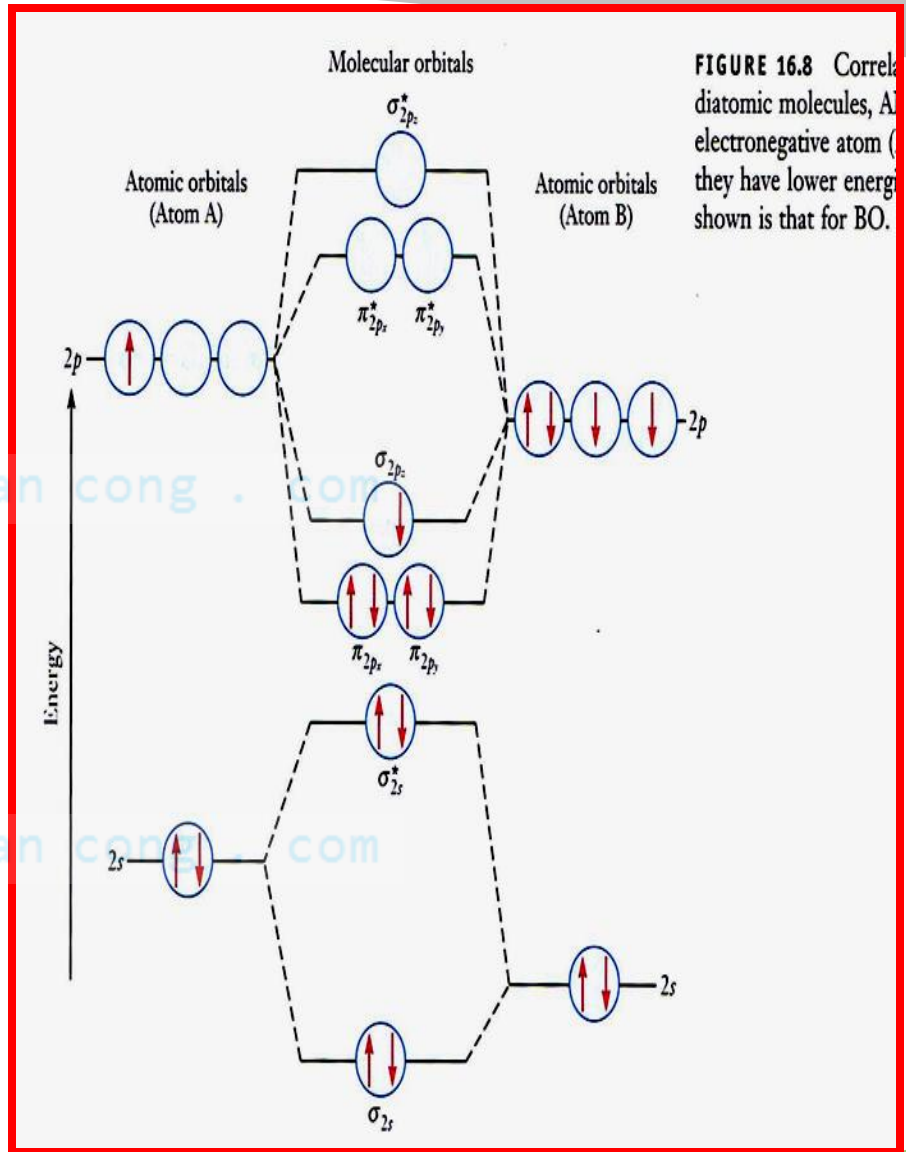
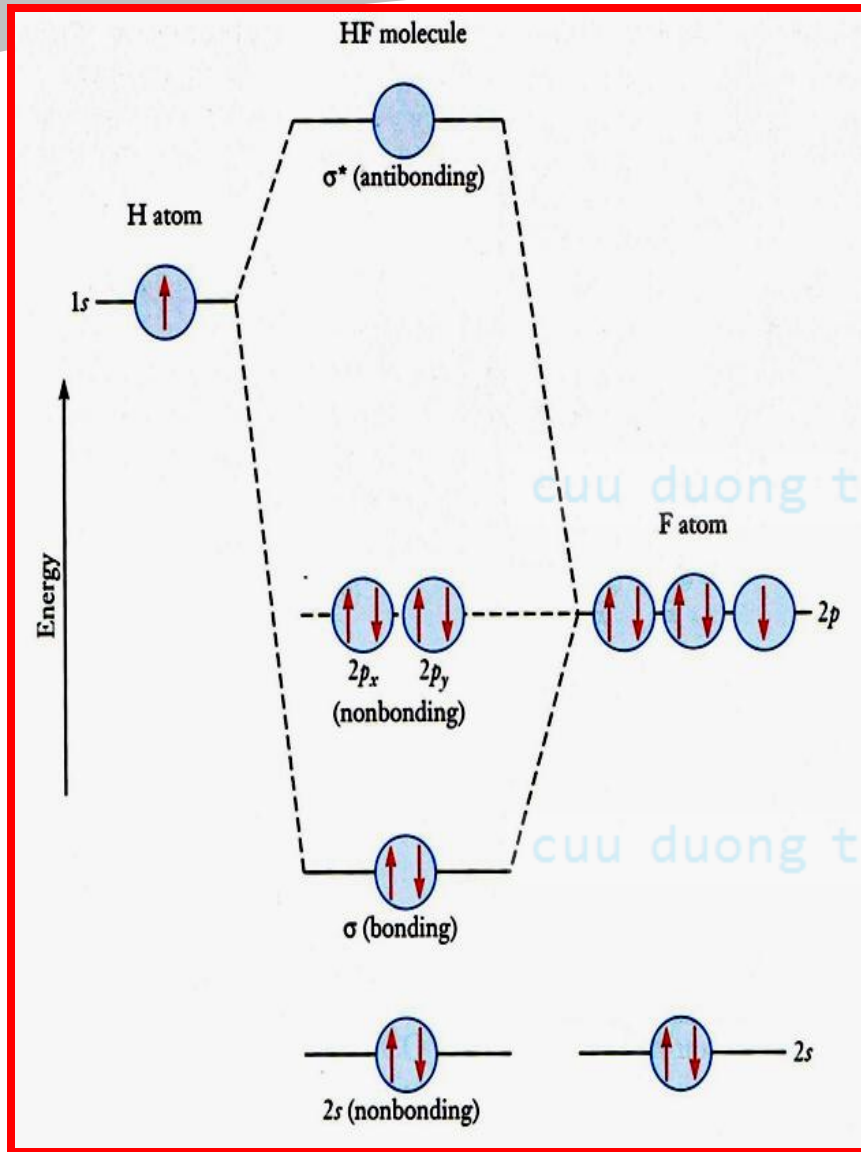


FIGURE 16.8 Correlation diagram for diatomic molecules, A and B, where A is more electronegative than B. The energy levels shown are for the atomic orbitals (AOs) and the molecular orbitals (MOs). The energy levels for the AOs are shown on the left and right, and the energy levels for the MOs are shown in the center. The energy levels for the AOs are labeled 2s and 2p, and the energy levels for the MOs are labeled σ_{2s} , σ_{2s}^* , σ_{2p} , π_{2p} , π_{2p}^* , and σ_{2p}^* .

MO một số hợp chất khác

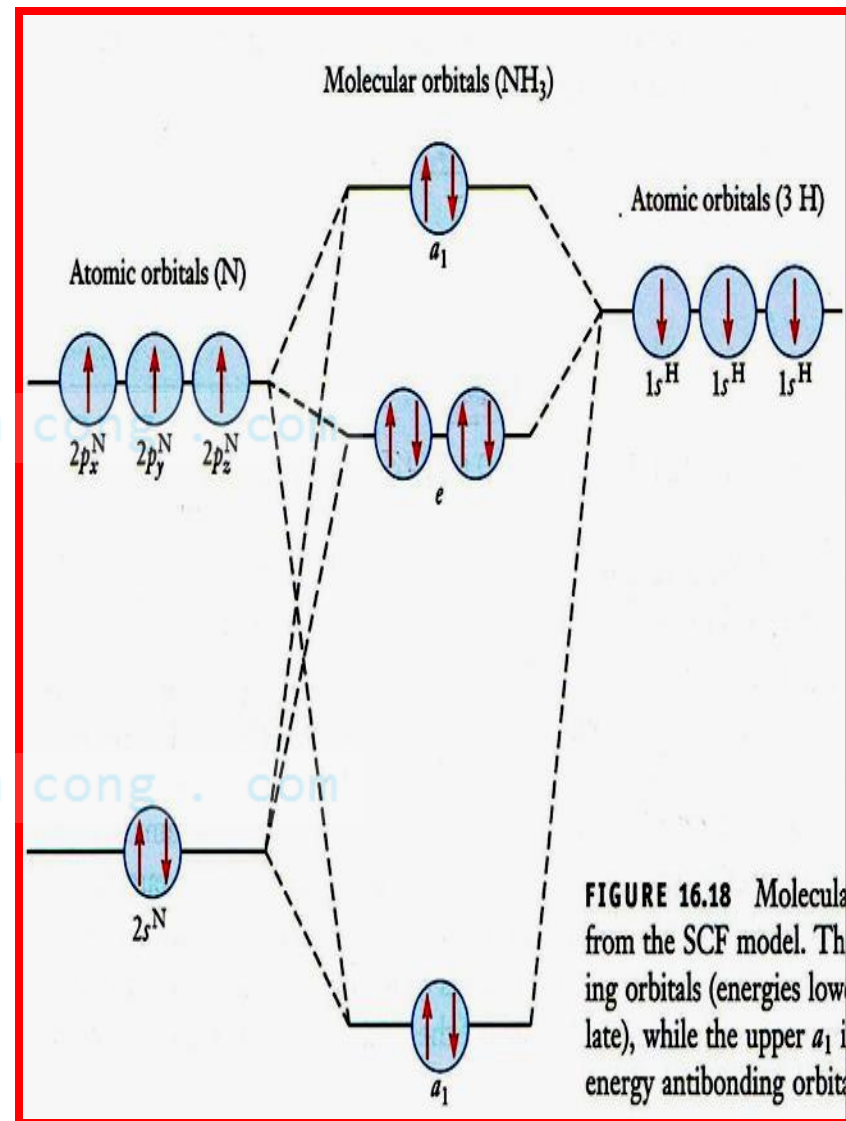
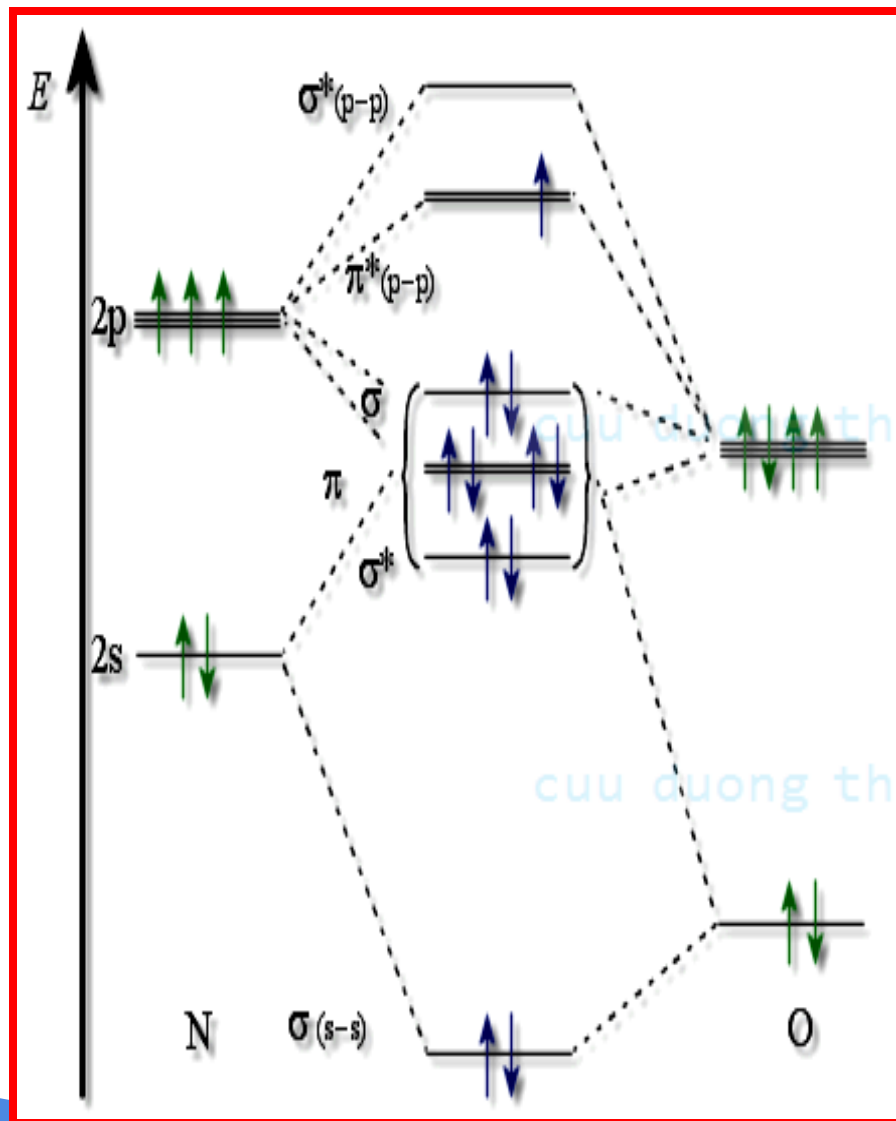


FIGURE 16.18 Molecular orbitals from the SCF model. The bonding orbitals (energies lower than the atomic orbitals), while the upper a_1 is an energy antibonding orbital.