

ĐÀO ĐÌNH THỨC

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

Tập II



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

ĐÀO ĐÌNH THỨC

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

TẬP II

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Phần thứ hai

PHÂN TỬ

Chương 1

KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

§1. PHÂN TỬ

Khái niệm *phân tử* được Avogadro, nhà vật lý học người Ý, đưa ra đầu tiên năm 1811. Trong một giả thuyết được gọi là giả thuyết Avogadro⁽¹⁾, khái niệm phân tử được sử dụng để chỉ những hạt nhỏ nhất của một chất khí, có khả năng tồn tại độc lập, chứa ít nhất là hai nguyên tử⁽²⁾.

Theo lý thuyết cấu tạo kinh điển thì phân tử gồm một số có giới hạn những nguyên tử kết hợp với nhau bằng những liên kết hoá học.

Theo quan niệm hiện nay thì sự hình thành phân tử xuất hiện do tác dụng tương hỗ giữa các nguyên tử tham gia tạo thành phân tử. Tác dụng này dẫn đến sự thay đổi cấu tạo của các nguyên tử tương tác và dẫn đến sự phân bố các hạt nhân nguyên tử cũng như các điện tử theo một cấu hình vững bền xác định ứng với sự giảm năng lượng của hệ thống.

Vì khi hình thành phân tử, cấu tạo của các nguyên tử thay đổi nên nói một cách chính xác thì trong phân tử không còn tồn tại những nguyên tử xuất phát và sự liên kết trong phân tử không phải đơn giản là sự nối kết giữa nguyên tử này với nguyên tử khác.

Trong những phần sau, khi nói đến những nguyên tử trong phân tử hay sự liên kết giữa các nguyên tử thì nên hiểu đó là một cách nói gần đúng.

Theo quan niệm hiện nay : **Phân tử gồm một số có giới hạn các điện tử và các hạt nhân nguyên tử tương tác với nhau và được phân bố một cách xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc thống nhất vững bền.**

Trong phân tử trung hoà tổng số các điện tử bằng tổng số các số điện tích hạt nhân.

Người ta nói đến những *phân tử đồng hạch* khi các hạt nhân trong phân tử đều là những hạt nhân nguyên tử của cùng một nguyên tố (thí dụ : H_2 , O_2 , O_3 ,...). Trong trường hợp ngược lại, ta có các *phân tử dị hạch* (thí dụ : H_2O , CO , HCl ,...).

(1) Trong cùng những điều kiện áp suất và nhiệt độ như nhau, những thể tích bằng nhau của các khí lý tưởng đều chứa cùng số phân tử như nhau.

(2) Trừ các khí trơ tồn tại dưới dạng nguyên tử (khí đó chưa được biết).

Trong những *ion phân tử* (thí dụ : H_2^+ , NO^+ , NO_3^- ...) tổng số các điện tử lớn hoặc nhỏ hơn tổng số các số điện tích hạt nhân.

Từ những phân tử hay ion đơn giản còn có thể hình thành những hạt phức tạp hơn được gọi là những *phân tử phức*. Chúng thường mang một điện tích dương hay âm (thí dụ: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, ...).

Trong nhiều phản ứng hoá học và trong những điều kiện đặc biệt (trong khí quyển mặt trời, trong ngọn lửa, v.v...) còn xuất hiện những hạt chưa bão hoà hoá trị, có tổng số spin khác không được gọi là những *gốc tự do* (thí dụ : OH, CN, NH_2 , CH, CH_3 , ...). Gốc tự do thường không bền (đặc biệt là những gốc tự do đơn giản) và có khả năng phản ứng cao.

Hiểu theo nghĩa rộng, khái niệm phân tử bao gồm cả những ion phân tử, những ion phức và những gốc tự do.

Trong các *tinh thể* (thí dụ : tinh thể kim loại liti, tinh thể cacbon hay tinh thể muối ăn), các nguyên tử hay các ion được sắp xếp theo một quy luật tuần hoàn xác định, tạo thành một mạng lưới không gian đều đặn. Số nguyên tử hay số ion là vô hạn định, chúng không tạo thành những phân tử độc lập. Những phân tử riêng rẽ (Li_2 , C_2 , NaCl) chỉ tồn tại ở trạng thái hơi khi các tinh thể này được đưa lên một nhiệt độ cao.

Giữa các phân tử riêng rẽ cũng có những tác dụng tương hỗ khác nhau. Tuy nhiên luôn luôn tồn tại giữa các phân tử một lực được gọi là lực *Van der Waals* (Van-đéc-Van). Lực Van der Waals yếu hơn nhiều so với lực liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử hay trong các tinh thể vừa kể trên.

Trong trường hợp tương tác giữa các phân tử rất yếu, ở điều kiện bình thường, các phân tử ở trạng thái phân tán và khi đó ta có trạng thái khí (thí dụ : O_2 , H_2 , C_nH_{2n+2} với $n \leq 4$). Khi tương tác này mạnh hơn, ta có trạng thái lỏng hay rắn (thí dụ : P_4 , S_8 , C_nH_{2n+2} với $n \geq 5$). Trong trường hợp cuối, người ta nói tới những *tinh thể phân tử*.

§2. QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN CÁC THUYẾT VỀ CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

Những vấn đề về cấu tạo phân tử và bản chất lực liên kết hoá học (tại sao các nguyên tử lại kết hợp với nhau tạo thành phân tử có thành phần xác định?, lực liên kết có bản chất như thế nào?) thuộc về những vấn đề quan trọng nhất trong hoá học và được chú ý đến từ lâu.

Lực hấp dẫn vũ trụ. Ngay từ cuối thế kỷ XVIII, Bergmann (Béc-man. Thụy Điển, 1775) đã cố gắng giải thích "ái lực hóa học" mà lúc đó được hiểu là khả năng tương tác hay "lực hút đặc trưng" giữa các nguyên tử trong phân tử bằng lực hấp dẫn vũ trụ. Đây cũng là quan điểm của các nhà bác học Pháp như Bertholet (Béc-tô-lê), Lavoisier (La-voa-ziê) và Laplace (La-pô-lát). Tuy nhiên, sau đó người ta thấy ngay rằng, với lực hấp dẫn vũ trụ không thể giải thích được những đặc điểm của "ái lực hóa học" như tính bão hòa, tính chọn lọc, không tỷ lệ thuận với khối lượng của các hạt tương tác và giảm nhanh theo khoảng cách.

16.8.96
Đ. H. B. S.
928-928

Thuyết điện hoá về liên kết. Đầu thế kỷ XIX, những phát minh trong lĩnh vực tĩnh điện và trong các quá trình điện phân đã ảnh hưởng đến các quan điểm về liên kết hoá học. Từ những kết quả nghiên cứu về các quá trình điện phân, Davy (Đê-vi, 1807) cho rằng những nguyên tử có ái lực tương hỗ đều ở trong những trạng thái tích điện khác dấu. Quan điểm này được Berzelius (Be-xê-li-út, Thụy Điển, 1812) mở rộng cho mọi hợp chất và cho rằng : "trong tất cả các hợp chất hoá học, lực liên kết đều có bản chất tĩnh điện". Berzelius cũng phát triển quan điểm trên thành **thuyết điện hoá về liên kết**.

Theo Berzelius thì mỗi nguyên tử có hai cực tích điện. Điện tích ở hai cực đó có dấu khác nhau và có thể không đồng đều nhau. Nếu điện tích dương chiếm ưu thế thì nguyên tử sẽ là dương điện (thí dụ nguyên tử hydro, nguyên tử kim loại). Ngược lại, nếu điện tích âm lớn hơn thì nguyên tử sẽ là âm điện (thí dụ nguyên tử clo, nguyên tử oxy). Khi điện phân, những nguyên tử dương điện sẽ thoát ra ở catốt và những nguyên tử âm điện sẽ thoát ra ở anốt. Lực hút tĩnh điện giữa hai phân tử tích điện khác dấu sẽ là nguyên nhân của liên kết hoá học. Theo Berzelius, những phân tử tích điện trên không những chỉ là những nguyên tử mà còn có thể là những nhóm nguyên tử. Trên cơ sở đó, công thức hoá học của một hợp chất được viết tách thành hai phần, một phần mang điện tích âm và một phần mang điện tích dương (hệ thống nhị nguyên). Trong hợp chất canxi sunfat, theo Berzelius thì nhóm CaO là dương điện và nhóm SO₃ là âm điện. Do đó công thức hoá học của canxi sunfat được viết là CaO.SO₃. Cũng trên cơ sở đó, công thức hoá học của axit sunfuric được viết là H₂O.SO₃, của tricanxi photphat được viết là 3CaO.P₂O₅.

Berzelius cố mở rộng quan điểm đó cho mọi hợp chất, nhưng đối với những phân tử đồng hạch như O₂, Cl₂, v.v... và đối với những hợp chất hữu cơ thì quan điểm này tỏ ra bất lực vì trong những phân tử ôxy, clo trên, hai nguyên tử là hoàn toàn giống nhau, trong các hợp chất hữu cơ thì đa số các nguyên tố tạo thành như cacbon, ôxy, clo, nitơ đều âm điện nghĩa là không khác nhau về dấu của điện tích. Lập luận trên của Berzelius cũng hoàn toàn không giải thích được những hiện tượng thế hydro bằng những nguyên tử "âm điện", thí dụ trong phản ứng thế ba nguyên tử hydro trong axit axêtic bằng ba nguyên tử clo.

Về cơ bản, quan điểm về bản chất tĩnh điện của lực liên kết hoá học của Berzelius là đúng, tuy nhiên những phát triển của Berzelius như vậy không hoàn toàn chính xác.

Chống lại quan điểm về "hệ thống nhị nguyên" của Berzelius, nhà bác học Pháp Dumas (Duy-ma, 1840) đã đưa ra quan điểm về "*hệ thống nhất nguyên*" hay "*hệ thống hợp nhất*". Theo Dumas, phân tử hợp thành một hệ thống thống nhất và do đó công thức của hợp chất phải là công thức hợp nhất, thí dụ công thức của axit sunfuric phải được viết là H₂SO₄ mà không phải là H₂O.SO₃.

Thuyết thế. Cùng trên cơ sở các kết quả nghiên cứu về các phản ứng thế trong hoá học hữu cơ Dumas và Laurent (Lô-răng, Pháp) đã đưa ra thuyết thế. Theo thuyết này thì các phản ứng thế có thể xảy ra mà không làm thay đổi căn bản những tính chất của hợp chất, hay nói một cách khác như Laurent : "Các chất hoá học là những lâu

đài phân tử trong đó ta có thể thay một nguyên tố này bằng một nguyên tố khác mà không làm thay đổi cấu trúc của lâu đài".

Thuyết kiểu. Phát triển "thuyết thế" của Dumas, năm 1856 Gerhardt (Giê-ra, Pháp) đưa ra "thuyết kiểu" hay "thuyết dạng".

Theo thuyết này, các hợp chất hữu cơ có thể được xếp vào một số kiểu xác định. Những hợp chất trong cùng một kiểu có thể coi như là dẫn xuất của một hợp chất cơ bản (vô cơ) bằng cách thay thế những nguyên tử hay những nhóm nguyên tử trong phân tử của những hợp chất này bằng những nguyên tử hay những nhóm nguyên tử khác. Thí dụ : rượu (ROH) và ête (ROR') thuộc kiểu nước (HOH) ; các hợp chất amin như CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ thuộc kiểu amôniac (NH_3).

Thuyết kiểu của Gerhardt đã dẫn đến sự phân loại các hợp chất hoá học. Tuy nhiên, ta thấy rằng sự phân loại này hoàn toàn không dựa trên cơ sở cấu tạo phân tử mà chỉ dựa trên những tương đồng nào đó về thành phần và tính chất của phân tử. Với nguyên tắc này, người ta đã phải gán cho cùng một hợp chất nhiều công thức thuộc nhiều kiểu khác nhau. Để biện bạch cho thuyết của mình, Gerhardt cho rằng công thức hoá học phải nêu lên những sự tương đồng của các phân tử mà không phải là để phản ánh cấu trúc nội tại của phân tử. Theo Gerhardt, sự sắp xếp các nguyên tử trong phân tử, về nguyên tắc, là không thể biết được. Luận điểm "bất khả tri" này của Gerhardt đã kìm hãm sự phát triển của lý thuyết về cấu tạo phân tử.

Sự khám phá ra hiện tượng đồng phân. Cùng trong khoảng thời gian này (năm 1823), hai nhà bác học Đức : Liebig (Li-bích) và Woebler (Vuê-le) đã tìm ra hai hợp chất có tính chất khác nhau nhưng có thành phần hoàn toàn giống nhau ứng với công

thức nguyên là HNCO . (Liebig điều chế được axit funminic: $\overset{(-)}{\text{C}} \equiv \overset{(+)}{\text{N}} - \text{OH}$ và Woebler điều chế được axit xyanic : $\text{H} - \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{C} \equiv \text{N}$). Hiện tượng này được Berzelius gọi là hiện tượng đồng phân và là một điều hoàn toàn mới lạ đối với các nhà hoá học trong thời kỳ đó. Sau này, hiện tượng đồng phân được giải thích bằng sự tồn tại những hợp chất có thành phần hoàn toàn như nhau nhưng có cấu tạo phân tử khác nhau và do đó có tính chất khác nhau.

Sau đó ít lâu, năm 1848, nhà bác học Pháp Pasteur (Pa-xtơ) đã khám phá ra hai dạng hoạt động quang (chất có khả năng làm quay mặt phẳng dao động của ánh sáng phân cực) của axit tactic ($\text{COOH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$) có tính chất hoá, lý giống nhau nhưng có tính chất hoạt động quang ngược nhau (làm quay mặt phẳng dao động của ánh sáng phân cực một góc bằng nhau nhưng theo hai chiều khác nhau). Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng đồng phân quang học* hay *đồng phân gương*. Sau đó, Pasteur cũng đã giải thích hiện tượng trên bằng sự khác nhau về cấu tạo không gian của phân tử.

Hóa trị. Khái niệm hoá trị được nhà bác học Anh Frankland (Fren-clen) đưa ra năm 1852.

Hoá trị được coi là khả năng của một nguyên tử có thể kết hợp với một số xác định nguyên tử khác tạo thành một hợp chất.

Hai nguyên tử hay hai nhóm nguyên tử có cùng hoá trị khi chúng có thể thay thế cho nhau hay kết hợp với nhau.

Với sự thừa nhận hoá trị của hydro bằng một, người ta định nghĩa :

Hoá trị của một nguyên tố bất kỳ là số nguyên tử hydro hay số nguyên tử của một nguyên tố khác tương đương với hydro có thể thay thế hay liên kết với một nguyên tử của nguyên tố trên.

Một nguyên tử hay một nhóm nguyên tử có hoá trị là n nếu nguyên tử hay nhóm nguyên tử này có thể thay thế hay liên kết với n nguyên tử hydro.

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu của mình (chủ yếu là các hợp chất cơ kim như CH_3Na , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$,...) Frankland đã xác định được hoá trị của một số nguyên tố như N, P, Na, Hg, As, Pb, Sn.

Không phụ thuộc vào nhau, ba nhà bác học : Kékulé (Kê-cu-lê, Đức, 1857), Kolbe (Con-be, Đức, 1857) và Couper (Cu-pê, Pháp, 1858) đã tìm thấy hoá trị bốn của cacbon. Trên cơ sở đó, người ta xác định được sự tạo thành mạch cacbon cũng như sự tồn tại các liên kết đôi, ba giữa các nguyên tử cacbon trong các hợp chất hữu cơ. Couper cũng là người đầu tiên đề nghị biểu diễn các liên kết hoá trị bằng những vạch giữa các ký hiệu nguyên tử trong công thức phân tử và trên cơ sở đó Frankland đã viết công thức cấu trúc đầu tiên của phân tử.

Sau đó ít lâu, năm 1861, Butlerow, nhà bác học Nga, đã phát triển và hệ thống hóa các kiến thức về phân tử và đưa ra thuyết "**cấu tạo hoá học**".

Theo thuyết cấu tạo hoá học:

- Các nguyên tử trong phân tử kết hợp với nhau theo một thứ tự xác định phù hợp với hoá trị của chúng.

- Tính chất của một chất không những chỉ phụ thuộc vào số lượng và bản chất của các nguyên tử mà còn phụ thuộc vào cách sắp xếp các nguyên tử nghĩa là phụ thuộc vào "cấu tạo hoá học" của phân tử.

(Bản chất hoá học của một hạt phức tạp được xác định bởi bản chất của các cấu tử cơ bản, bởi số lượng của chúng và bởi "cấu tạo hoá học").

Butlerow đã nhấn mạnh đến tác dụng tương hỗ giữa các nguyên tử trong phân tử và sự phụ thuộc của tính chất hoá học các hợp chất vào cấu trúc phân tử của chúng. Trên cơ sở đó, Butlerow đã phê phán quan điểm "bất khả tri" của Gerhardt và cho rằng "cấu tạo hoá học" có thể xác định được qua các phản ứng hoá học.

Thuyết "cấu tạo hoá học" cũng đã giải thích được hiện tượng đồng phân do Liebig và Woehler khám phá ra năm 1823. Những đồng phân là các hợp chất có thành phần giống nhau (cùng công thức nguyên) nhưng có cấu tạo phân tử khác nhau.

Trên cơ sở lý thuyết về hoá trị và về cấu tạo phân tử, năm 1866 Kékulé đưa ra công thức cấu tạo của benzen và cho rằng benzen phải có cấu tạo vòng với sáu nhóm CH lần lượt liên kết với nhau bằng những nối đơn C - C và những nối đôi C = C. (Trong phần sau, ta sẽ thấy công thức này không phản ánh được đúng quan hệ về liên kết thực trong phân tử benzen).

Hoá trị định hướng và cấu hình phân tử. Năm 1874, một cách độc lập với nhau, nhà bác học Hà Lan van't Hoff (Van Hốp) và nhà bác học Pháp Le Bel (Lơ Ben) đã nêu lên giả thiết cho rằng bốn hoá trị của cacbon (liên kết đơn) được phân bố một cách xác định trong không gian hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều mà tâm trùng với tâm của nguyên tử cacbon (mẫu tứ diện cacbon). Trên cơ sở này xuất hiện khái niệm về sự định hướng của hoá trị cũng như khái niệm "cấu hình không gian" của phân tử. Sự khám phá trên đã đánh dấu một bước phát triển mới trong lý thuyết về cấu tạo phân tử. Trong phân tử, các nguyên tử chẳng những được sắp xếp theo một trật tự nào đó mà còn được phân bố theo một cấu hình hình học xác định.

Sự phát triển việc nghiên cứu cấu trúc không gian của phân tử đã dẫn đến sự xuất hiện ngành *hoá học lập thể* mà người sáng lập chính là *van't Hoff và Le Bel*.

Trong lĩnh vực cấu tạo phân tử, trong thời gian sau đó người ta phải kể đến công trình của nhà bác học Thụy Sĩ Alfred Werner (Véc-ne), người đã vận dụng hoá học lập thể trong các phức chất vô cơ và xây dựng *lý thuyết phối trí về phức chất* (1892).

Cùng với sự phát triển lý thuyết về cấu tạo phân tử, trong thời gian này, trong hoá học, đặc biệt trong ngành hoá học hữu cơ đã có sự phát triển rất nhanh chóng. Hàng ngàn hợp chất mới được tổng hợp. Cấu trúc phân tử của hàng loạt các hợp chất được xác định. Tuy nhiên, đến đây, sự phát triển của khoa học còn chưa cho phép đi sâu vào những vấn đề lý thuyết về liên kết hoá học và đặc biệt về bản chất của lực liên kết mà trong thời gian này còn được gọi một cách khái quát là "lực hoá học".

Hợp chất ion và hợp chất phi ion. Sau khi Arrhenius (A-rê-ni-út, 1883) tìm ra hiện tượng phân ly ion người ta phân biệt được hai loại hợp chất hóa học khác nhau mà được giả thiết là ứng với hai loại liên kết hoá học khác nhau.

Những hợp chất thứ nhất được gọi là những *hợp chất ion*, được cấu tạo bằng những ion tích điện trái dấu. Những hợp chất này thường gặp trong hoá học vô cơ.

Những hợp chất thứ hai được gọi là những *hợp chất phi ion*, được cấu tạo bằng những nguyên tử không tích điện. Những hợp chất này thường gặp trong hoá học hữu cơ.

Bản chất lực liên kết trong các hợp chất thứ nhất có thể giải thích bằng lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu. Tuy nhiên, sự hình thành những ion trái dấu trong các hợp chất này vẫn chưa được giải thích. Riêng đối với các hợp chất phi ion, đến đây vẫn hoàn toàn chưa có sự giải thích về bản chất cũng như sự hình thành liên kết.

Thuyết điện tử về hoá trị. Chúng ta đã biết khái niệm hoá trị đã được Frankland đưa ra năm 1852. Hoá trị của một nguyên tố bất kỳ được coi là số nguyên tử hydro (thay những nguyên tử tương đương với hydro) có thể liên kết hay thay thế một nguyên tử của nguyên tố trên. Sang đầu thế kỷ XX, trên cơ sở sự phát triển lý thuyết về cấu tạo nguyên tử (mô hình nguyên tử Thomson, 1904; mô hình nguyên tử Rutherford, 1911; mô hình nguyên tử Bohr, 1913) nhiều nhà bác học cố gắng giải thích vấn đề hoá trị hay nói chung là vấn đề liên kết hoá học bằng những tương tác điện tử ở lớp vỏ các nguyên tử tương tác.

Năm 1910 Thomson (Tom-xon) đưa ra giả thuyết cho rằng hiện tượng liên kết giữa

các nguyên tử được thực hiện nhờ sự chuyển điện tử từ nguyên tử này sang nguyên tử khác. Những điện tử này được gọi là những **điện tử hoá trị**.

Cùng năm đó, Falk (Phôn-cơ) và Nilson (Nin-xơn) cho rằng hoá trị của một nguyên tố là số điện tử mà một nguyên tử của nguyên tố đó bỏ ra hay thu thêm trong các tương tác hoá học. Hoá trị này được Aberg (A-béc) và Bodlander (Bốt-len-đơ) gọi là **điện hoá trị**.

Năm 1916 nhà bác học Đức W.Kossel (Cốt-xen) đã vận dụng lý thuyết nguyên tử Bohr vào vấn đề liên kết giữa các nguyên tử và nêu lên giả thuyết cho rằng trong nhiều tương tác, các nguyên tử của các nguyên tố có xu hướng thu thêm hay bỏ ra một hay nhiều điện tử để đạt được cấu hình điện tử vững bền của các khí trơ đứng trước hoặc đứng sau nguyên tố đó trong hệ thống tuần hoàn Mendeleev với tám (hoặc hai) điện tử ở lớp ngoài cùng (*quy tắc bát tử*).

Trên cơ sở đó, Kossel cho rằng liên kết giữa hai nguyên tử có thể được hình thành :

- a) Bằng sự chuyển một hay nhiều điện tử từ nguyên tử này sang nguyên tử khác ;
- b) Bằng lực hút tĩnh điện giữa những ion tích điện trái dấu được tạo thành.

Loại liên kết này được gọi là *liên kết ion*. **Số điện tích sơ đẳng dương hoặc âm của các ion được gọi là điện hoá trị**.

Giả thuyết Kossel đã giải thích được sự hình thành những ion trong các hợp chất ion đã được nói đến trong thời gian trước đó.

Cùng năm 1916, nhà bác học Mỹ G.N. Lewis (Li-uyt) nêu lên giả thuyết cho rằng trong những phân tử như H_2 , Cl_2 , CH_4 ,... (những hợp chất phi ion), sự hình thành liên kết giữa hai nguyên tử được thực hiện bằng những cặp điện tử chung cho hai nguyên tử và với sự hình thành những cặp điện tử chung, các nguyên tử tương tác có cấu hình *điện tử* vững bền của các khí hiếm tương ứng^(*). Loại liên kết này được gọi là *liên kết cộng hoá trị*.

Số cặp điện tử mà một nguyên tử có chung với những nguyên tử khác được gọi là cộng hoá trị.

Giả thuyết về liên kết ion của Kossel và giả thuyết về liên kết cộng hoá trị của Lewis được Langmuir (1919) phát triển thành lý thuyết tổng quát về liên kết được gọi là *thuyết điện tử hoá trị*.

Thuyết điện tử về hoá trị cũng đưa ra sự giải thích về loại liên kết hoá học cơ bản thứ ba được gọi là *liên kết kim loại* bằng sự hình thành những ion kim loại dương và những điện tử chuyển động tương đối tự do giữa những ion dương trong tinh thể kim loại.

Lý thuyết cơ học lượng tử về liên kết hoá học. Như chúng ta đã biết, lý thuyết Bohr về nguyên tử không phải là một lý thuyết hoàn chỉnh vì không phản ánh được tính chất sóng của các hạt vi mô. Do đó, thuyết *điện tử* về hoá trị, xây dựng trên mô hình nguyên tử Bohr, cũng không phản ánh được hình ảnh thực tế về phân tử và các tương tác điện tử.

(*) Thực ra, trong cả hai trường hợp : Liên kết ion và liên kết cộng hoá trị, các ion và các nguyên tử không phải luôn luôn có cấu hình điện tử của các khí hiếm.

Đối với liên kết ion, bản chất lực liên kết có thể được giải thích bằng lực hút tĩnh điện giữa các phần tử tích điện khác dấu. Tuy nhiên, trong trường hợp liên kết cộng hoá trị, thuyết *điện tử* về hoá trị chỉ đưa ra một sự giải thích định tính và không cho một khả năng đi sâu vào bản chất lực liên kết.

Phân tử là một hệ thống các vi hạt. Lý thuyết về phân tử phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử. Vì vậy, ngay sau khi cơ học lượng tử ra đời (1926), năm 1927 đã có công trình của Heitler (Hét-le) và London (Lon-đơn) về sự vận dụng cơ học lượng tử để giải bài toán về phân tử hydro. Công trình này đã đặt cơ sở cho việc áp dụng cơ học lượng tử trong việc giải quyết các vấn đề về liên kết hoá học.

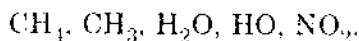
Vì phân tử là một hệ thống phức tạp nên việc giải chính xác phương trình Schroedinger đối với các bài toán về phân tử là không thực hiện được. Vì vậy, người ta phải xây dựng những phương pháp gần đúng cơ học lượng tử để khảo sát các vấn đề về liên kết và phân tử.

Có hai phương pháp cơ bản là *phương pháp liên kết hoá trị* (valence bond, VB) và *phương pháp orbital phân tử* (molecular orbital, MO). Từ hai phương pháp này dẫn đến hai thuyết cơ bản về liên kết hoá học: thuyết liên kết hoá trị và thuyết orbital phân tử.

Sự phát triển nhanh chóng của việc áp dụng lý thuyết cơ học lượng tử trong các vấn đề về liên kết và cấu tạo phân tử nói riêng và trong hoá học nói chung đã làm xuất hiện ngành hoá học lượng tử. Các lý thuyết về hoá học đang được dần dần giải thích và phát triển trên cơ sở của hoá học lượng tử.

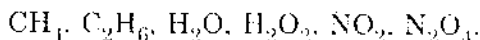
§ 3. CẤU TẠO PHÂN TỬ, CÔNG THỨC HÓA HỌC

Từ nửa cuối thế kỷ XVIII, thực nghiệm đã cho phép xác định thành phần định lượng của các hợp chất hoá học. Từ các dữ kiện thực nghiệm thu được và trên cơ sở những kiến thức cơ bản về lý thuyết nguyên tử (giả thuyết nguyên tử Dalton), đầu thế kỷ XIX người ta đã có thể biểu diễn nhiều hợp chất bằng những công thức được gọi là *công thức chất*, thí dụ:



Trong công thức chất, các hệ số (hệ số tỷ lượng) là những số nguyên nhỏ nhất.

- Tiếp theo đó, sau khi có những phương pháp xác định được khối lượng phân tử tương đối, người ta thành lập **công thức phân tử** để đặc trưng cho phân tử:



Trong công thức phân tử, các hệ số cho biết số nguyên tử tương ứng có trong phân tử.

Các công thức chất và công thức phân tử là những **công thức nguyên**. Các công thức này không cho biết gì về cấu tạo nội tại của phân tử.

Năm 1823, Liebig và Woehler tìm ra hiện tượng đồng phân tức là sự tồn tại một số hợp chất có thành phần như nhau (cùng công thức phân tử) nhưng có cấu tạo phân tử khác nhau và do đó có tính chất khác nhau.

Khái niệm cấu tạo khi đó chỉ mới có nghĩa là cách nối kết các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử trong phân tử mà hiện tại được gọi là **cấu trúc phân tử**.

Xuất phát từ cấu trúc của phân tử và sử dụng các kiến thức kinh điển về hoá trị (Frankland, 1852) người ta biểu diễn phân tử bằng công thức cấu tạo phân tử^(*). Trong công thức cấu tạo, mỗi vạch nối khi đó tượng trưng cho một hoá trị hay một liên kết. Ứng với một công thức phân tử có thể có những phân tử với công thức cấu tạo khác nhau (đồng phân cấu trúc).

Thí dụ: Ứng với công thức phân tử C_2H_6O ta có :



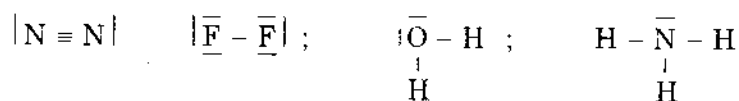
Các công thức trên còn có thể được viết đơn giản dưới dạng :



Sự khám phá ra tính chất định hướng của hoá trị (van't Hoff, Le Bel, 1874) đã làm nảy sinh ra khái niệm "cấu tạo không gian" của phân tử. Đến đây, khái niệm cấu tạo bao gồm cả sự phân bố hình học tương đối của các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử trong phân tử mà hiện nay được gọi là **cấu hình phân tử**.

Năm 1916, Lewis đưa ra giả thuyết cho rằng liên kết hoá học (liên kết cộng hoá trị) được hình thành bằng những cặp *điện tử* chung cho hai nguyên tử tương tác. Theo Lewis những phân tử đặc biệt vững bền là những phân tử mà trong đó mỗi nguyên tử được bao quanh bởi tám *điện tử* hoá trị (nguyên lý bát tử) giống như nguyên tử của các khí hiếm. Trên cơ sở của giả thuyết trên, mỗi vạch hoá trị (vạch nối) tượng trưng cho một cặp *điện tử* hoá trị thuộc chung hai nguyên tử tương tác. Những cặp *điện tử* trên được gọi là những *cặp điện tử liên kết*. Những *điện tử* hoá trị còn lại cũng từng đôi một tạo thành những cặp *điện tử* được gọi là những *cặp điện tử riêng*, *những cặp điện tử tự do* hay những cặp *điện tử không phân chia*. Trong **công thức vạch hoá trị**, mỗi cặp *điện tử* tự do cũng được biểu diễn bằng một vạch vẽ chung quanh ký hiệu của nguyên tử.

Thí dụ:



Người ta gọi số liên kết cộng hoá trị giữa hai nguyên tử là *bậc liên kết* và số liên kết xuất phát từ một nguyên tử xác định là *số liên kết* của nguyên tử đó.

Hiện nay người ta vẫn sử dụng các công thức vạch hoá trị để mô tả một cách định tính, gần đúng về những tương tác điện tử trong phân tử. Tuy nhiên, ta cần hiểu là trên thực tế sự tương tác này rất phức tạp. Trong những phần sau ta sẽ dần dần tìm hiểu các phương pháp cơ học lượng tử khảo sát về phân tử và trên cơ sở đó xét ý nghĩa

(*) Công thức này thực ra mới chỉ cho biết cấu trúc của phân tử nên hiện nay trong nhiều tài liệu người ta gọi là công thức cấu trúc phân tử.

và giới hạn của các khái niệm liên kết kinh điển cũng như xét ý nghĩa và giới hạn của công thức vạch hoá trị.

Theo quan điểm hiện nay, phân tử gồm một số có giới hạn, *điện tử* và hạt nhân nguyên tử phân bố một cách xác định trong không gian. Như vậy, khái niệm cấu tạo phân tử còn phải bao gồm cả sự phân bố mật độ *điện tử* trong phân tử.

Theo nghĩa rộng, khái niệm cấu tạo phân tử bao gồm toàn bộ các thông tin định tính và định lượng về sự phân bố các hạt nhân nguyên tử, về những tương tác giữa các nguyên tử và về sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử (*).

Cấu tạo phân tử, đặc biệt là sự phân bố mật độ *điện tử* trong phân tử quyết định tính chất của phân tử. Nếu từ lý thuyết có thể xác định được cấu tạo phân tử, đặc biệt là sự phân bố mật độ *điện tử* trong phân tử thì ta có thể tiên đoán được mọi tính chất của phân tử (điện, từ, quang...) kể cả khả năng phản ứng hóa học của hợp chất. Ngược lại, việc khảo sát các tính chất của phân tử bằng thực nghiệm cho phép ta đánh giá mức độ chính xác của các lý thuyết về cấu tạo phân tử cũng như việc xác định giới hạn của các lý thuyết này.

§ 4. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN

Chúng ta đã biết, năm 1823 Liebig và Woehler đã tìm ra hai hợp chất (axit funminic và axit xyanic) có tính chất khác nhau nhưng có thành phần hoàn toàn giống nhau ứng với công thức nguyên là HCNO. Hiện tượng này được Berzelius gọi là *hiện tượng đồng phân*.

Một cách tổng quát, hiện tượng đồng phân sau này được định nghĩa là *sự tồn tại những hợp chất có thành phần hoàn toàn như nhau nhưng có cấu tạo phân tử khác nhau và do đó có tính chất khác nhau*.

Sự phát triển nhanh chóng của hoá học cấu tạo trong khoảng 100 năm qua đã cho phép xác định được rất nhiều đồng phân khác nhau. Hiện tại người ta phân biệt hai loại đồng phân chính :

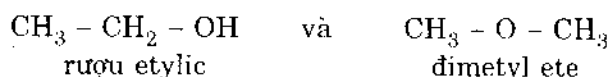
I - ĐỒNG PHÂN CẤU TRÚC

Những đồng phân cấu trúc có thành phần giống nhau nhưng khác nhau về cấu trúc phân tử, nghĩa là khác nhau về cách nối kết các nguyên tử trong phân tử. Thí dụ :

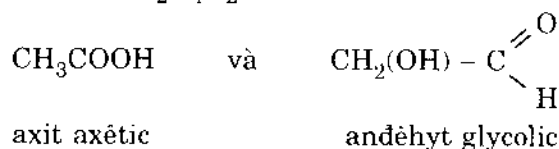
(*) Ta thấy "công thức cấu tạo" được nói ở phần trên chưa phản ánh được cấu tạo nội tại của phân tử ngay cả sự phân bố hình học của các hạt nhân nguyên tử (Thí dụ, trong phân tử CH₄, các góc HCH là những góc tứ diện nhưng trong các công thức hoá học, các góc này được biểu diễn dưới hình thức những góc vuông). Tuy nhiên, một mặt vì sự phân bố hình học của các hạt nhân nguyên tử cũng như sự phân bố mật độ điện tử trong đa số các phân tử là chưa được xác định chính xác và mặt khác, vì sự biểu diễn cấu trúc không gian của phân tử trên mặt phẳng giấy là khá phức tạp nên công thức hoá học trên thường được thông dụng để biểu diễn các hợp chất hoá học. Trên cơ sở lý thuyết về cấu tạo phân tử, với các công thức hoá học, các nhà hoá học có thể hình dung và diễn tả với một mức độ nào đó về cấu tạo phức tạp của phân tử.

9.828.1806
9.828.1806
9.828.1806
9.828.1806
9.828.1806

Ứng với công thức nguyên C_2H_6O ta có :



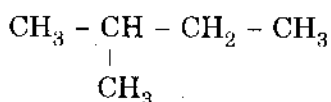
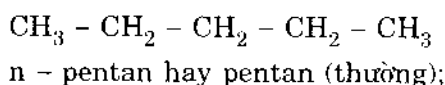
Ứng với công thức nguyên $C_2H_4O_2$ ta có :



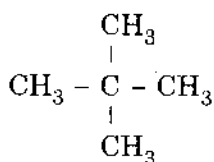
Trong các đồng phân cấu trúc có một số dạng đặc biệt được gọi là *đồng phân bộ khung*, *đồng phân vị trí* và *đồng phân tautôme*.

Những đồng phân bộ khung là những đồng phân có sự khác nhau về bộ khung carbon trong phân tử.

Thí dụ: Ứng với công thức nguyên C_5H_{12} ta có:

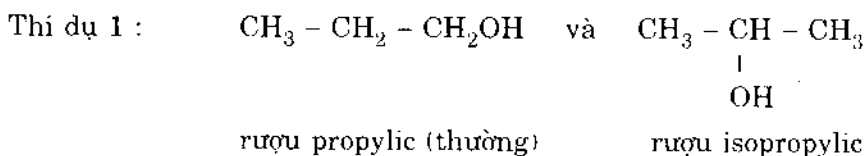


isopentan hay 2-metylbutan;

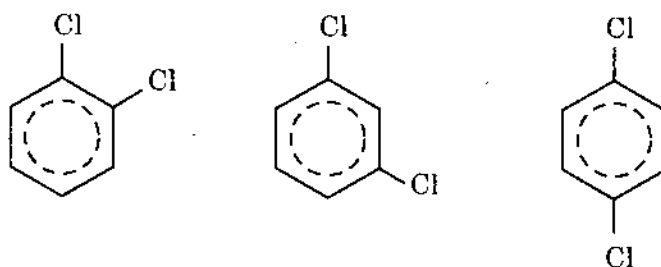


neopentan hay 2,2 - đimetylpropan.

Những đồng phân vị trí là những đồng phân có bộ khung carbon như nhau nhưng khác nhau về vị trí của các nhóm chức.



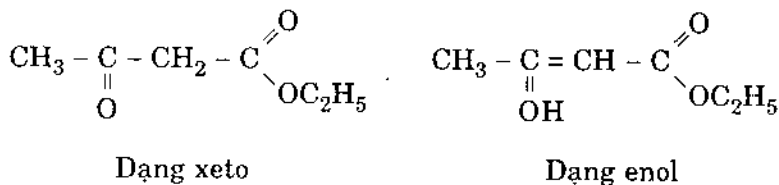
Thí dụ 2 :



ortho - điclobenzen, meta - điclobenzen. para - điclobenzen

Những đồng phân tautôme khác nhau về vị trí của một nguyên tử hydro trong phân tử. Khác với những loại đồng phân khác, sự chuyển từ dạng đồng phân tautôme này sang dạng đồng phân tautôme khác chỉ là sự thay đổi vị trí một nguyên tử hydro. Do đó những dạng đồng phân này dễ dàng chuyển hoá sang nhau và về nguyên tắc, chúng nằm cân bằng với nhau.

Thí dụ :



II - ĐỒNG PHÂN CẤU HÌNH

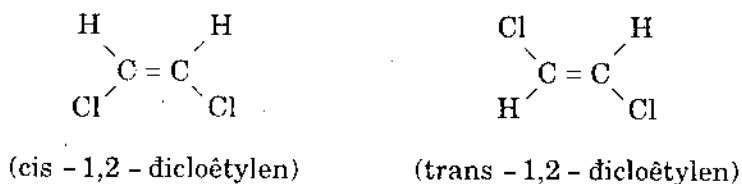
Đồng phân cấu hình còn được gọi là đồng phân không gian hay đồng phân lập thể. Những đồng phân này có cùng cấu trúc nhưng khác nhau về cấu hình nghĩa là khác nhau về sự phân bố hình học của những nguyên tử hay những nhóm nguyên tử đối với nhau.

Một cách tương tự, muốn chuyển một cấu hình này sang một cấu hình khác ứng với cùng một cấu trúc thì phải thay đổi vị trí các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử tương ứng cho nhau.

Một dạng đồng phân cấu hình được gọi là **đồng phân hình học** hay **đồng phân cis - trans**.

Trong các *đồng phân cis - trans*, hai nguyên tử hay hai nhóm nguyên tử (nhóm thế) hoặc ở vị trí cạnh nhau (cis) hoặc ở vị trí đối lập (trans).

Thí dụ:



Ta cần nhớ rằng vì các nguyên tử và các nhóm nguyên tử có thể quay tự do chung quanh mỗi liên kết đơn nên hiện tượng đồng phân cis - trans không tồn tại ở những hợp chất không vòng chỉ chứa những liên kết đơn (thí dụ không có hiện tượng đồng phân cis - trans trong trường hợp đicloêtan).

Các đồng phân hình học có các tính chất vật lý và hoá học khác nhau. Thí dụ : cis - 1,2 - đicloêtylen có $k_p = 60,3^\circ\text{C}$, trans - 1,2 - đicloêtylen có $k_p = 48,4^\circ\text{C}$.

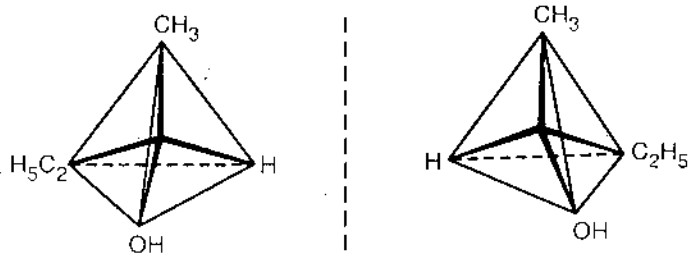
- Trong những điều kiện xác định (thí dụ, khi được đốt nóng, khi được chiếu bằng tia tử ngoại, v.v...) các đồng phân cis - trans hữu cơ có thể chuyển từ dạng này sang dạng khác.

Trong trường hợp đicloetylen trên thì dạng cis có năng lượng thấp hơn dạng trans. Tuy nhiên, theo quy luật chung thì có quan hệ ngược lại, dạng trans có năng lượng thấp hơn dạng cis.

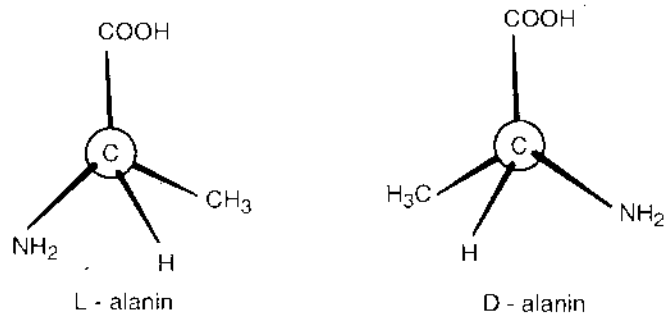
Một dạng đồng phân cấu hình khác được gọi là **đồng phân quang học**. Cấu hình của chúng quan hệ với nhau như vật và ảnh trong gương.

Thí dụ: rượu isôbutylic có hai đồng phân quang học (hình 1-1).

Những đồng phân quang học có tính chất hoá học hoàn toàn giống nhau nhưng có tính chất hoạt động quang học ngược nhau (*đôi quang* hay *ngịch quang*). Một dạng quay mặt phẳng phân cực của ánh sáng phân cực về phía phải (dạng hữu tuyến, D hoặc +) và một dạng khác quay mặt phẳng này về phía trái (dạng tả tuyến, L hoặc -). Hình 1-2. là sơ đồ cấu hình của hai dạng đồng phân D và L - alanin.



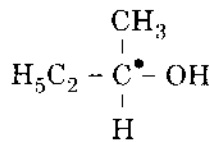
Hình 1-1. Hai dạng đồng phân quang học của rượu isôbutylic.



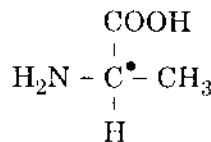
Hình 1-2. Hai dạng đồng phân quang học của alanin.

Trong hai thí dụ trên ta thấy các phân tử rượu isôbutylic và alanin đều chứa những nguyên tử C liên kết trực tiếp với 4 nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau. Trong trường hợp chung, người ta gọi những nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với 4 nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau là những *nguyên tử cacbon bất đối xứng* (nguyên tử cacbon bất đối xứng được đánh dấu *).

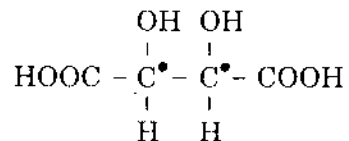
Rượu isôbutylic:



Alanin:



Trong phân tử axit tactic (hợp chất được Pasteur nghiên cứu và từ đó khám phá ra hiện tượng đồng phân quang học) cũng có những nguyên tử cacbon bất đối xứng.

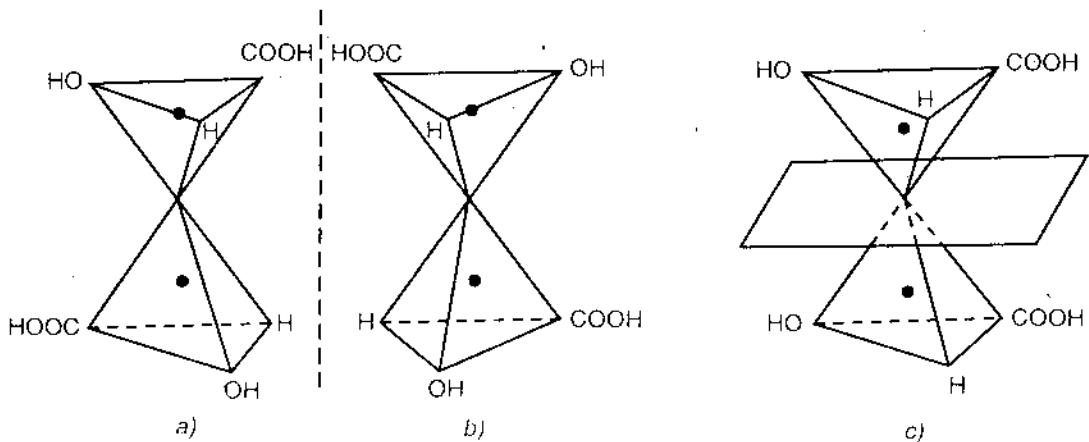


Trên cơ sở của mô hình tứ diện cacbon, van't Hoff và Le Bel đã giải thích sự tồn tại các chất đối quang bằng sự có mặt của những nguyên tử cacbon bất đối xứng. Tuy nhiên, thực ra sự có mặt của những nguyên tử cacbon bất đối xứng không phải là điều kiện cần mà cũng không phải là điều kiện đủ về hiện tượng hoạt động quang học. Trên thực tế, có thể có những chất hoạt động quang nghĩa là có những đồng phân quang học nhưng phân tử không chứa những nguyên tử cacbon bất đối xứng (những phân tử hữu cơ có cấu hình bất đối xứng, nhiều phức chất vô cơ cũng có những đồng phân quang học). Ngược lại, có trường hợp phân tử chứa nguyên tử cacbon bất đối xứng nhưng không hoạt động quang học. Axit tactic thực ra có 3 đồng phân khác nhau nhưng trong đó có một đồng phân (sơ đồ c, hình 1-3) không hoạt động quang học vì phân tử có một mặt phẳng đối xứng.

Điều kiện cần và đủ để phân tử có hoạt động quang như vậy không phải là sự có mặt của nguyên tử cacbon bất đối xứng mà là phân tử phải có cấu hình bất đối xứng nghĩa là không có mặt phẳng đối xứng và tâm đối xứng.

Bằng phương pháp tổng hợp hoá học các hợp chất người ta không thu được từng đồng phân riêng rẽ mà chỉ thu được hỗn hợp của hai dạng đối quang với thành phần ngang nhau. (Hỗn hợp này được gọi là raxemat). Do đó, với hỗn hợp này, sự quay của mặt phẳng phân cực ánh sáng không được thể hiện và do đó không quan sát thấy được.

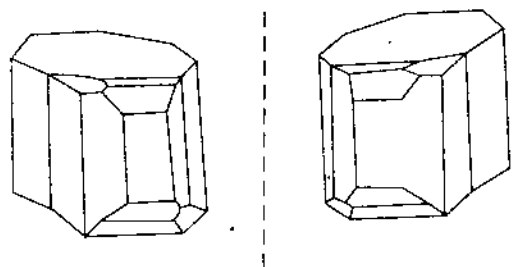
Vì hai dạng đồng phân quang học có tính chất hoá học giống nhau nên không có thể tách chúng một cách trực tiếp bằng phương pháp hoá học.



Hình 1-3. Những đồng phân của axit tactic. a) và b) những đồng phân quang học, c) đồng phân không hoạt động quang.

Dưới đây là ba phương pháp tách riêng các đồng phân quang học do Pasteur tìm ra:

1. Vì tinh thể của các đồng phân quang học có tính chất bất đối xứng khác nhau (vật và ảnh trong gương) nên có thể dùng phương pháp nhặt chọn riêng tinh thể của các đồng phân trên. Chính trên cơ sở này, năm 1848 Pasteur đã phát hiện ra hai dạng đồng phân của axit tactic.

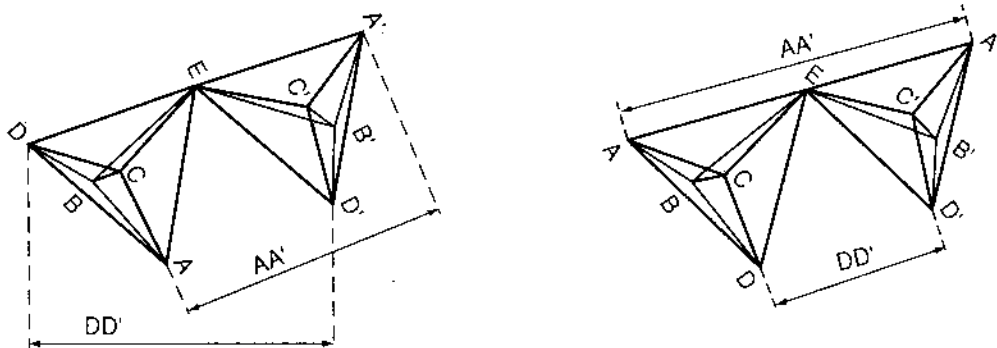


Hình 1-4. Những tinh thể đôi hình của muối natri - amoni của axit tactic.

2. Vì vi sinh vật thường chỉ phân huỷ một dạng đồng phân xác định để xây dựng cơ thể sống nên bằng phương pháp vi sinh có thể thu được riêng các dạng đồng phân quang học.

3. Khi tổng hợp các dạng đồng phân quang học khác nhau với một chất hoạt động quang khác ta sẽ thu được hai dạng của một loại đồng phân đặc biệt (diastereomer) với tính chất khác nhau.

Hình 1-5 biểu diễn một cách đại cương hai dạng đồng phân trên. Theo hình này ta thấy những khoảng cách AA' và DD' trong hai dạng đồng phân thu được có giá trị khác nhau. Vì vậy chúng có tính chất khác nhau nên có thể được tách riêng bằng phương pháp hoá học. Sau khi các đồng phân này đã được tách riêng người ta có thể thu được các dạng đồng phân quang học ban đầu bằng cách tách riêng chúng ra khỏi phân tử hoạt động quang học khác được kết hợp.



Hình 1-5. Các hợp chất (diastereomer) được tạo thành từ sự kết hợp các đồng phân quang học với một chất hoạt động quang khác.

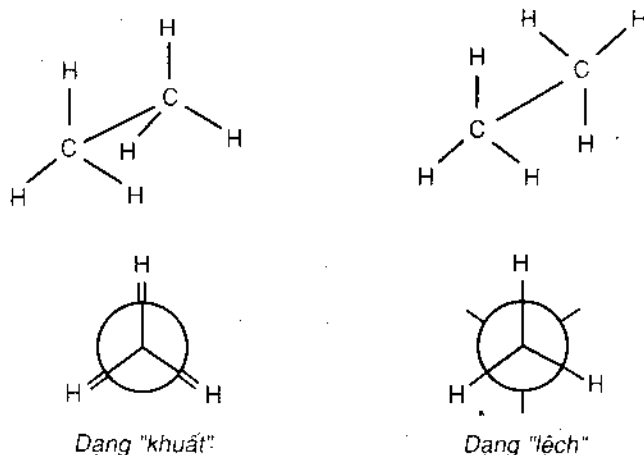
III - ĐỒNG PHÂN CẤU DẠNG

Trong các hợp chất phân tử, ngoài hai dạng đồng phân chính là đồng phân cấu trúc và đồng phân cấu hình người ta còn kể đến dạng đồng phân thứ ba được gọi là *đồng phân cấu dạng*.

Đối với một cấu trúc và một cấu hình xác định, cấu dạng của phân tử cho biết sự phân bố hình học tương đối của các nhóm nguyên tử xác định kết nối với nhau bằng một liên kết đơn.

Những phân tử có cùng một cấu trúc và cùng một cấu hình nhưng có cấu dạng khác nhau được gọi là những đồng phân cấu dạng.

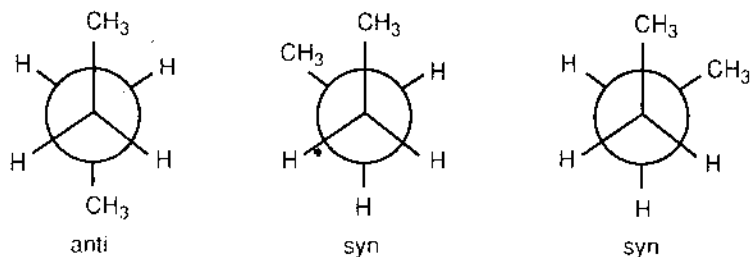
Tại nhiệt độ cao, trong phân tử thường tồn tại chuyển động quay tự do của các nhóm nguyên tử kết nối với nhau bằng một liên kết đơn (thí dụ hai nhóm CH_3 trong etan $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$). Chỉ tại nhiệt độ thấp mới xuất hiện một cấu hình ưu tiên. Thí dụ đối với etan (cùng như đối với đa số các trường hợp) dạng ưu tiên đó là dạng "lệch" (hình 1-6).



Hình 1-6. Những cấu dạng của êtan.

Nếu các nguyên tử H của etan được thế bằng các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử khác nhau thì sẽ có nhiều cấu dạng ưu tiên.

Thí dụ đối với 1,2 - đimetyletan (n - butan), sự quay hai phần của phân tử chung quanh liên kết C - C ở giữa sẽ dẫn đến ba vị trí thuận lợi về mặt năng lượng. Cấu dạng anti có năng lượng thấp hơn cấu dạng syn khoảng $0,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Hình 1-7. Những cấu dạng của n - butan

§ 5- LIÊN KẾT VÀ NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT

1 - KHÁI NIỆM LIÊN KẾT

Khái niệm liên kết, một khái niệm cơ bản của lý thuyết phân tử, đã được hình thành từ lý thuyết cấu tạo kinh điển.

Trong lý thuyết kinh điển, khái niệm này gắn liền với sự tương tác (mà lúc đầu được gọi là lực hoá học) giữa hai nguyên tử xác định trong phân tử và với sự hình thành những cặp điện tử chung thuộc hai nguyên tử mà người ta biểu diễn bằng những vạch nối giữa các ký hiệu của hai nguyên tử tương tác. (Thí dụ đối với phân tử nước ta có công thức: O - H; theo lý thuyết kinh điển thì trong phân tử có những tương tác riêng



riêng giữa nguyên tử ôxy và hai nguyên tử hydro).

Theo quan điểm hiện nay, sự hình thành phân tử từ những nguyên tử xuất hiện do tác dụng tương hỗ giữa tất cả các nguyên tử tham gia tạo thành phân tử. Tác dụng tương hỗ này dẫn đến sự thay đổi cấu tạo của các nguyên tử tương tác và sự phân bố các hạt nhân nguyên tử cũng như các điện tử theo một cấu hình vùng bền xác định ứng với sự giảm năng lượng của hệ thống. Sự giảm năng lượng của hệ được giải thích bằng sự tăng mật độ điện tử trong khoảng không gian giữa các hạt nhân nguyên tử. Theo cơ học lượng tử những lực cơ bản tác dụng trong phân tử đều có nguồn gốc tĩnh điện⁽¹⁾. Tuy nhiên, ta cần hiểu là, do tính chất sóng của các vi hạt, sự tương tác ở đây không phải là sự tương tác giữa những điện tích điểm mà là sự tương tác của các điện tích được phân bố dưới dạng những "đám mây" điện tích.

Về mặt toán học, những hàm sóng mô tả các trạng thái của toàn bộ phân tử phải được xác định từ việc giải phương trình Schrodinger, trong đó biểu thức thế năng bao gồm tất cả các số hạng biểu thị mọi tương tác trong phân tử. Từ việc xác định hàm sóng chung cho toàn bộ phân tử ta sẽ biết được sự phân bố mật độ xác suất điện tử trong phân tử và từ đó có thể giải thích được các tính chất lý, hoá học của phân tử.

Vì phân tử là một hệ thống thống nhất, trong đó có sự tương tác của tất cả các hạt nhân và các điện tử nên về nguyên tắc, ta không thể cô lập hoàn toàn một tương tác nào đó trong phân tử ra khỏi các tương tác khác nghĩa là không thể xét riêng các tương tác trong phân tử. Sự phân biệt các tương tác riêng rẽ trong phân tử do đó không có tính chất toán học chặt chẽ.

Tuy nhiên, trên thực tế, vì phân tử là một hệ thống phức tạp, việc giải chính xác phương trình Schrodinger trong trường hợp chung là không thể thực hiện được nên việc khảo sát cơ học lượng tử về phân tử phải được thực hiện bằng những phương pháp gần đúng. Nói chung, trong các phương pháp gần đúng, một cách định tính người ta chỉ khảo sát các tương tác mạnh và coi các tương tác yếu như là những yếu tố nhiễu loạn không làm thay đổi những kết quả định tính của các tương tác mạnh.

Trước hết, vì sự đóng góp của các điện tử thuộc lớp ngoài cùng (các điện tử hoá trị) của các nguyên tử vào năng lượng hình thành phân tử từ các nguyên tử thường lớn hơn nhiều so với sự đóng góp của các điện tử thuộc các lớp bên trong nguyên tử nên việc khảo sát gần đúng cơ học lượng tử về phân tử thường được giới hạn trong việc khảo sát sự phân bố mật độ xác suất của các điện tử hoá trị.

Mặt khác, vì trong các phương pháp gần đúng cơ học lượng tử (phương pháp VB, phương pháp MO) việc xác định các hàm điện tử của phân tử lại phải xuất phát từ các hàm đơn điện tử nguyên tử⁽²⁾ nên việc khảo sát sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử được giới hạn trong việc khảo sát sự "tương tác" giữa các orbital hoá trị của các nguyên tử trong phân tử.

(1) Ta cũng cần chú ý là, ngoài lực tĩnh điện Coulomb, trong phân tử (cũng như trong nguyên tử) còn có những tương tác cơ bản chất từ. Tuy nhiên, tương tác này rất nhỏ so với tương tác điện.

(2) Trong phương pháp VB, các cấu tạo hoá trị (hay tổ hợp các cấu tạo hoá trị) được xây dựng từ các orbital nguyên tử. Trong phương pháp MO, hàm sóng toàn phần của phân tử được xây dựng từ các orbital phân tử (các MO) và các orbital phân tử thường được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử.

93.932.932

Đối với những trường hợp không phức tạp (chủ yếu là đối với các liên kết σ), trong khuôn khổ các phép tính gần đúng, sự khảo sát các tương tác trong phân tử được đưa về việc khảo sát riêng sự "tương tác" của những orbital nguyên tử (hay những orbital lai hoá) thuộc hai nguyên tử xác định trong phân tử⁽¹⁾). Từ đó dẫn đến việc sử dụng khái niệm liên kết hoá học (liên kết định cư hai tâm hai điện tử) cũng như việc sử dụng công thức vạch hoá trị để biểu diễn một cách tượng trưng các tương tác trên.

Trong những trường hợp phức tạp (thí dụ đối với các hệ thơm), ngay với mức độ định tính, sự tương tác trong phân tử không thể quy về những "tương tác" giữa các orbital thuộc hai nguyên tử xác định nghĩa là người ta không thể sử dụng mô hình về liên kết định cư hai tâm và diễn tả quan hệ về các tương tác trong phân tử bằng những công thức vạch hoá trị xác định. Khi ấy khái niệm liên kết phải được mở rộng và người ta nói đến khái niệm liên kết nhiều tâm hay liên kết không định cư.

Ta thấy, về nguyên tắc, cơ học lượng tử không cần đến các khái niệm liên kết hoá học, tuy nhiên, trên thực tế các khái niệm liên kết hoá học, những khái niệm được hình thành từ sự tổng hợp các kinh nghiệm tích lũy được trong lý thuyết cấu tạo kinh điển, hiện nay vẫn được coi là một khái niệm cơ bản và có hiệu quả trong việc giải thích định tính các tương tác trong phân tử và trong việc biện luận các tính chất của phân tử.

Trong những phần sau ta sẽ thấy là đối với một số tính chất xác định của phân tử thì tính chất của phân tử, một cách gần đúng có thể coi là bằng tổng các tính chất của những liên kết và của những nguyên tử trong phân tử (tổng những hợp phần hay các phần đóng góp của các liên kết và của các nguyên tử). Thí dụ, năng lượng hình thành phân tử từ nguyên tử bằng tổng các năng lượng liên kết trong phân tử. Nguyên lý trên được gọi là *nguyên lý cộng tính*. Nguyên lý cộng tính như vậy được giải thích bằng sự thừa nhận tính chất độc lập của các liên kết riêng rẽ trong phân tử. Tuy nhiên, từ những điều được trình bày ở trên ta thấy ngay là nguyên lý cộng tính chỉ có tính chất gần đúng và tính hạn chế của nguyên lý này sẽ được thể hiện rất rõ đối với những phân tử có liên kết không định cư.

Cuối cùng, một lần nữa ta cần chú ý là sự khảo sát phân tử càng chặt chẽ "cơ học lượng tử" thì khái niệm liên kết hoá học càng mất tính chất cụ thể của nó và công thức vạch hoá trị được sử dụng để mô tả một cách hình tượng các tương tác trong phân tử càng trở nên thô đại. Vì vậy, người ta nói: sự khảo sát nghiêm ngặt cơ học lượng tử về phân tử hoà tan mọi khái niệm của lý thuyết cấu tạo kinh điển kể cả khái niệm cơ bản nhất là khái niệm liên kết hoá học.

II - NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT

Chúng ta đã biết, phân tử là một hệ thống vững bền có năng lượng thấp hơn năng lượng của các nguyên tử riêng rẽ tạo thành. Vì vậy, quá trình hình thành phân tử từ các nguyên tử luôn luôn gắn liền với quá trình giải phóng năng lượng. Ngược lại, sự

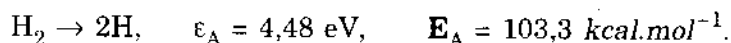
(1) Sự phân bố mật độ điện tử trong khoảng giữa hai hạt nhân nguyên tử được khảo sát một cách định tính bằng cách xét sự xen phủ của các orbital liên kết.

phá vỡ phân tử thành những nguyên tử riêng rẽ luôn luôn gắn liền với sự thu nhận năng lượng⁽¹⁾.

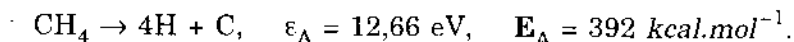
Người ta gọi năng lượng cần thiết để phá vỡ một phân tử (hay một mol) ở 0K⁽²⁾ thành những nguyên tử riêng rẽ cũng ở 0K là năng lượng nguyên tử hoá ϵ_A (hay E_A)⁽³⁾. Về trị số tuyệt đối, năng lượng này bằng năng lượng tạo thành phân tử (ở 0K) từ các nguyên tử riêng rẽ.

Thí dụ :

Năng lượng nguyên tử hoá của hydro :



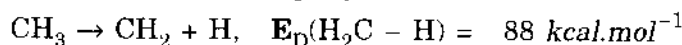
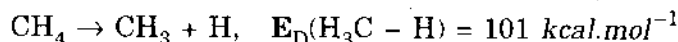
Năng lượng nguyên tử hoá của metan :



Năng lượng cần thiết để tách phân tử R - R' ở 0 K thành hai phần R và R' được gọi là năng lượng phân ly $\epsilon_D(R - R')$.

Đối với phân tử hai nguyên tử (thí dụ H_2) thì năng lượng phân ly trùng với năng lượng nguyên tử hóa.

Đối với phân tử nhiều nguyên tử dạng AB_n (thí dụ CH_4), trong đó các liên kết đều là liên kết A - B và hoàn toàn đồng nhất thì sự tách lần lượt các nguyên tử B đòi hỏi những năng lượng khác nhau. Vì trong quá trình tách lần lượt các nguyên tử B ta có những cấu trúc khác nhau và do đó năng lượng tương tác giữa các nguyên tử trong các cấu trúc trên cũng không giống nhau. Thí dụ, đối với phân tử CH_4 , sự tách lần lượt bốn nguyên tử H đòi hỏi những năng lượng phân ly khác nhau:



Năng lượng nguyên tử hoá của CH_4 ($392 \text{ kcal.mol}^{-1}$), chỉ cho biết tổng năng lượng phân ly của các liên kết trên.

Từ năng lượng nguyên tử hoá của CH_4 , ta dễ dàng tính ra năng lượng phân ly trung bình cho một liên kết C - H :

$$\overline{E_D(C - H)} = \frac{E_A}{4} = 98 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

(1) Năng lượng được giải phóng thường có dấu âm, năng lượng phải cung cấp thường có dấu dương.

(2) Hiệu ứng nhiệt độ thường không lớn. Hiệu số các giá trị của E_A ở 0 K và ở 298 K (25°C) thường không vượt quá 1 kcal.mol^{-1} .

(3) Năng lượng ϵ_A đối với một phân tử được tính ra eV, năng lượng E_A đối với một mol được tính ra kcal.mol^{-1} .

$$1\text{eV} = 23,06 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Trong trường hợp chung, đối với phân tử AB_n ta có :

$$\bar{E}_D(A - B) = \frac{E_A}{n}$$

Năng lượng $\bar{E}_D(A - B)$ đáng lẽ được gọi là năng lượng phân ly liên kết trung bình của liên kết A - B người ta còn gọi vắn tắt là *năng lượng liên kết A - B trung bình*.

Năng lượng nguyên tử hoá E_A , năng lượng liên kết trung bình $\bar{E}_D(A - B)$ và năng lượng phân ly $E_D(R - R')$ của một số phân tử được ghi trong bảng 1-1.

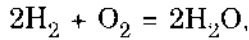
Bảng 1-1.

Năng lượng nguyên tử hoá E_A , năng lượng liên kết trung bình $E_D(A - B)$ và năng lượng phân ly $E_D(R - R')$ của một số phân tử (tính ra $kcal.mol^{-1}$)

Phân tử	E_A	$E_D(A - B)$	Phân ly	
			R - R'	$E_D(R - R')$
H ₂	103,3			
O ₂	118,0			
F ₂	37,0			
Cl ₂	57,1			
Br ₂	54,4			
HF	134,3			
HCl	102,2			
HBr	86,7			
CO	255,8			
CO ₂	381,5	190,8	CO - O	125,7
H ₂ O	219,4	109,7	HO - H	118,0
H ₂ S	172,1	86,1	HS - H	90,7
NH ₃	276,8	92,3	H ₂ N - H	104,0
CH ₄	392,1	98,0	H ₃ C - H	101,0
CF ₄	462,2	115,6	F ₃ C - F	118,0
CCl ₄	308,0	77,0	Cl ₃ C - Cl	66,0
H ₂ O ₂	252,3		HO - OH	49,6
			HO ₂ - H	87,3
N ₂ O	263,7		N ₂ - O	38,7
			ON - N	113,7
N ₂ O ₄	456,5		O ₂ N - NO ₂	12,8
			O ₃ N ₂ - O	75,0

Năng lượng phân ly và năng lượng liên kết trung bình có thể được xác định bằng nhiều phương pháp khác nhau (khảo sát quang phổ phân tử, xác định hiệu ứng năng lượng trong các quá trình khác nhau...). Dưới đây ta xét một thí dụ về việc xác định năng lượng liên kết trung bình của liên kết O - H trong phân tử H₂O từ việc xác định năng lượng được giải phóng trong quá trình đốt cháy hydro.

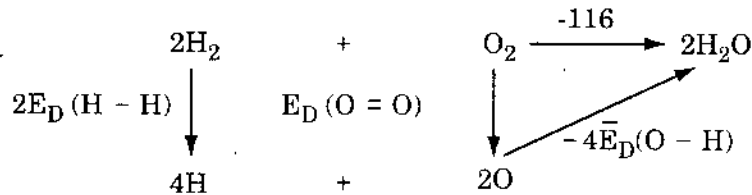
Quá trình đốt cháy hydro, theo phương trình :



giải phóng ra một năng lượng bằng 116 kcal (xác định bằng thực nghiệm).

Quá trình này có thể được hình dung như sau :

Các liên kết H - H và O = O được phá vỡ và các nguyên tử được tạo thành kết hợp lại thành phân tử H₂O.



Từ định luật bảo toàn năng lượng ta có :

$$2E_D(\text{H}-\text{H}) + E_D(\text{O}=\text{O}) - 4\bar{E}_D(\text{O}-\text{H}) = -116 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

và từ đó nếu đã biết trị số năng lượng của hai trong ba liên kết trên ta sẽ tính được năng lượng của liên kết thứ ba. Thí dụ từ $E_D(\text{H}-\text{H}) = 103,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $E_D(\text{O}=\text{O}) = 118 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ta xác định được $\bar{E}_D(\text{O}-\text{H})$:

$$E_D(\text{O}-\text{H}) = \frac{2 \cdot 103,3 + 118 + 116}{4} = 110,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Trong phần trên ta đã nói đến nguyên lý cộng tính về năng lượng liên kết. Năng lượng hình thành phân tử từ các nguyên tử được coi là bằng tổng các hợp phần năng lượng liên kết trong phân tử.

Từ năng lượng nguyên tử hoá của CH₄ và CCl₄ ta tính được $E_D(\text{C}-\text{H}) = 98 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và $E_D(\text{C}-\text{C}) = 77 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Áp dụng nguyên lý cộng tính và nếu sử dụng các năng lượng trên như là các hợp phần năng lượng của các liên kết C - H và C - Cl ta sẽ tính ra được năng lượng nguyên tử hoá của các hợp chất thế clo của metan như CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃. Trong trường hợp này ta sẽ thu được những giá trị trùng với các giá trị thực nghiệm.

Tuy nhiên, nếu sử dụng các giá trị trên để tính năng lượng nguyên tử hoá của các hydro cacbon khác hay của các dẫn xuất của chúng ta sẽ có sự sai lệch lớn. Vì vậy, từ sự tổng hợp các tài liệu thực nghiệm người ta thành lập một hệ thống các hợp phần năng lượng $\bar{E}_D(\text{A}-\text{B})$ của các liên kết. Các hợp phần năng lượng này được gọi là năng lượng liên kết.

Năng lượng liên kết của một số liên kết thường gặp trong các phân tử hữu cơ được ghi trong bảng 1-3.

Bảng 1-2.

Năng lượng nguyên tử hoá của CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃

Phân tử	E_A (kcal.mol ⁻¹)	
	Giá trị thực nghiệm	Giá trị tính được từ năng lượng liên kết trung bình
CH ₃ Cl	371,6	$98 \times 3 + 77 = 371$
CH ₂ Cl ₂	350,8	$98 \times 2 + 77 \times 2 = 350$
CHCl ₃	330,6	$98 + 77 \times 3 = 329$

Bảng 1-3.

Năng lượng liên kết (kcal.mol⁻¹)

Liên kết A - B	E_D (A - B)	Liên kết A - B	E_D (A - B)
C - H	98,75	C - F	105
C - C	82,87	C - Cl	78,5
C = C	143	C - Br	66
C ≡ C	194	C - I	57
C - O	84	O - H	111
C = O	182	N - H	93
C - N	70	N - N	38
C = N	207	N = N	100

Từ các giá trị năng lượng ghi trong bảng 1-3 ta thấy :

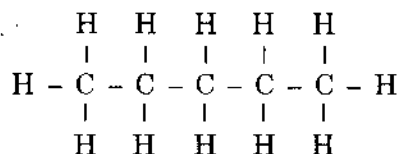
Năng lượng liên kết tăng cùng với bậc liên kết: liên kết ba > liên kết đôi > liên kết đơn.

Trong việc sử dụng các giá trị năng lượng liên kết trên để xác định năng lượng nguyên tử hóa của phân tử người ta thừa nhận là mỗi liên kết hóa học tồn tại độc lập với các liên kết khác và không chịu ảnh hưởng của các liên kết bên cạnh. Vì giả thiết trên chỉ có tính chất gần đúng nên giá trị năng lượng nguyên tử hóa thu được chỉ là giá trị gần đúng, phỏng chừng. Vì với cách tính trên, ảnh hưởng của các liên kết bên cạnh không được chú ý đến nên sự xác định năng lượng nguyên tử hóa của các đồng phân khác nhau sẽ dẫn đến cùng một kết quả. Thí dụ, đối với các đồng phân khác nhau của pentan (n-pentan, isôpentan, neôpentan) năng lượng nguyên tử hóa đều được tính theo hệ thức :

$$E_A(C_5H_{12}) = 4\bar{E}_D(C - C) + 12\bar{E}_D(C - H)$$

Điều này trái với các dữ kiện thực nghiệm thu được. Kết quả nhận được có thể khác hơn nếu ta chú ý đến ảnh hưởng của các liên kết bên cạnh đến liên kết cần xét.

Thí dụ, trong phân tử n-pentan :



đối với các liên kết C - H và C - C, tùy theo loại và số các liên kết bên cạnh người ta phân biệt các năng lượng liên kết (hợp phần năng lượng) khác nhau:

6 liên kết C - H, đứng cạnh 2 liên kết C - H và 1 liên kết C - C.

6 liên kết C - H, đứng cạnh 1 liên kết C - H và 2 liên kết C - C.

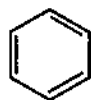
2 liên kết C - C, đứng cạnh 5 liên kết C - H và 1 liên kết C - C.

2 liên kết C - C, đứng cạnh 4 liên kết C - H và 2 liên kết C - C.

Nếu sử dụng hệ thống chi tiết được thành dựa trên cơ sở này để xác định năng lượng nguyên tử hóa của n-pentan, isôpentan và nêôpentan ta sẽ thu được các giá trị khác nhau và gần với giá trị thực nghiệm hơn. Tuy nhiên, như đã trình bày trong phần I trên, ngay cả trong những trường hợp này đã có sự đơn giản hóa các tương tác phức tạp trong phân tử. Khi sử dụng các hệ thống năng lượng liên kết ta cần chú ý đến đặc điểm trên.

Như đã được nói ở phần trên, tính hạn chế của nguyên lý cộng tính thể hiện đặc biệt rõ đối với các phân tử thơm. Ở đây, các liên kết p hoàn toàn không thể được coi là những liên kết định cư.

Nếu ta giả dụ, trong phân tử benzen, ứng với công thức hóa trị:



có ba liên kết định cư C - C, ba liên kết định cư C = C và sáu liên kết C - H (nghĩa là ta giả dụ có một cyclôhexatrien) và sử dụng hệ thống năng lượng liên kết thu được từ các giá trị thực nghiệm về năng lượng nguyên tử hóa của các polyen mạch hở ($\bar{E}_D(\text{C} - \text{C}) = 85 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\bar{E}_D(\text{C} = \text{C}) = 143 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\bar{E}_D(\text{C} - \text{H}) = 100 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ta sẽ thu được giá trị sau đây :

$$\begin{aligned}
 E_A(\text{tính}) &= 3E_D(\text{C} - \text{C}) + 3E_D(\text{C} = \text{C}) + 6E_D(\text{C} - \text{H}) \\
 &= 3.85 + 3.143 + 6.100 = 1284 \text{ kcal.mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Trên thực tế, năng lượng nguyên tử hóa của benzen xác định được từ thực nghiệm là : $E_A(\text{thực nghiệm}) = 1384 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Điều đó có nghĩa là phân tử benzen tồn tại thực tế bền vững hơn phân tử cyclôhexatrien được giả định. Hiện tại giá trị năng lượng trên được gọi là *năng lượng bền vững hóa* E_S .

$$E_S = E_A(\text{thực nghiệm}) - E_A(\text{tính})$$

Đối với benzen, như vậy ta có:

$$E_g = 34 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Những đặc điểm của trạng thái thơm chỉ được giải thích trên quan điểm cơ học lượng tử về phân tử.

Trong chương II ta sẽ đi sâu hơn về vấn đề độ dài liên kết. Giữa độ dài liên kết và năng lượng liên kết có quan hệ sau :

Giữa hai nguyên tử xác định A và B, năng lượng liên kết càng lớn thì độ dài liên kết càng nhỏ.

Như những điểm được trình bày ở trên, ta thấy năng lượng liên kết trung bình có thể được sử dụng để làm thước đo độ bền của liên kết và năng lượng nguyên tử hóa của phân tử càng lớn thì phân tử càng bền vững so với các nguyên tử tự do xuất phát. Tuy nhiên, đối với phân tử nhiều nguyên tử thì năng lượng nguyên tử hóa không phải là thước đo độ bền thực của phân tử vì với những năng lượng nhỏ hơn nhiều cũng đã có thể xảy ra hiện tượng phân ly, hiện tượng chuyển hóa hay phản ứng hóa học với các phân tử khác.

Một phân tử càng bền nếu cấu trúc nguyên tử và cấu trúc hình học của phân tử càng khó thay đổi do các tác dụng bên ngoài.

Những tác dụng bên ngoài chủ yếu là :

1. Năng lượng mà phân tử nhận được bằng va chạm (chuyển động nhiệt của phân tử), bằng sự hấp thụ bức xạ. Sự hấp thụ năng lượng dẫn đến sự kích thích chuyển động dao động, chuyển động quay và trạng thái điện tử của phân tử. Những trạng thái kích thích này có thể gây nên sự phân bố hình học mới của các hạt nhân nguyên tử hay sự phân ly phân tử.

2. Tương tác của phân tử với các phân tử khác loại.

Nếu chỉ có tác dụng của yếu tố thứ nhất (nghĩa là khi không có mặt những phân tử có khả năng phản ứng khác) thì năng lượng phân ly có thể được coi là thước đo độ bền của phân tử. (Vấn đề độ bền của phân tử liên quan đến yếu tố thứ hai thuộc vấn đề của nhiệt động học và động học).

Chương 2

CẤU TẠO HÌNH HỌC CỦA PHÂN TỬ

1. HÌNH HỌC PHÂN TỬ

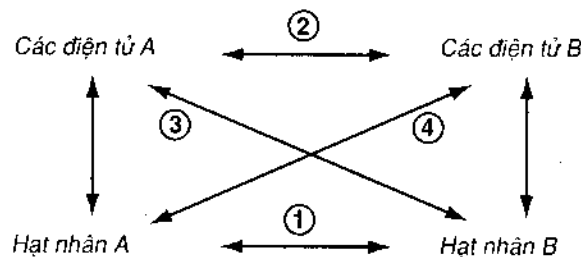
I. ĐỘ DÀI LIÊN KẾT

Chúng ta đã biết, mỗi nguyên tử gồm có một hạt nhân mang điện tích dương và một lớp vỏ điện tử mang điện tích âm.

Khi hai nguyên tử A và B chẳng hạn tiến lại đủ gần nhau thì sẽ xuất hiện những tác dụng tương hỗ giữa các cấu tử của chúng.

Tác dụng tương hỗ giữa hạt nhân của nguyên tử này và các điện tử của nguyên tử khác (3 và 4) là tác dụng hút. Tác dụng tương hỗ này dẫn đến sự giảm thế năng của hệ.

Ngược lại, tác dụng tương hỗ giữa các hạt nhân cũng như giữa các điện tử (1 và 2) của hai nguyên tử là tác dụng đẩy. Tác dụng tương hỗ này dẫn đến sự tăng thế năng của hệ.



Sự giảm năng lượng của hệ khi hình thành phân tử chỉ xuất hiện khi tương tác hút chiếm ưu thế.

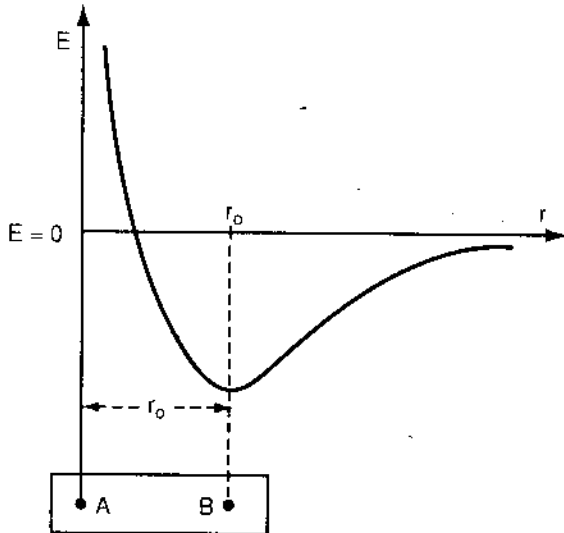
Ta dễ dàng thấy là năng lượng của hệ thống hai nguyên tử là hàm của khoảng cách các hạt nhân (hình 2-1).

Khi hai nguyên tử cách nhau một khoảng cách đủ lớn, giữa hai nguyên tử không có tác dụng tương hỗ. Thế năng tương tác bằng không.

Khi có sự hình thành phân tử từ hai nguyên tử A và B thì thoạt đầu tác dụng hút (3 và 4) chiếm ưu thế, nghĩa là có sự giảm thế năng tương tác khi chúng tiến lại gần nhau.

Đến một khoảng cách r_0 xác định, thế năng có giá trị cực tiểu. Sau đó, khi khoảng cách tiếp tục giảm thì thế năng tương tác bắt đầu tăng vì với khoảng cách quá nhỏ, tương tác đẩy, chủ yếu là tương tác giữa hai hạt nhân cùng tích điện dương, chiếm ưu thế và tăng nhanh.

Vì hệ thống phân tử luôn luôn có xu hướng trở về trạng thái có năng lượng cực tiểu nên ở trạng thái vững bền của phân tử, hai nguyên tử A và B đứng cách nhau một khoảng cách r_0 ứng với vị trí cực tiểu của đường cong thế năng. Khoảng cách này được gọi là **độ dài liên kết**.



Hình 2-1. Đường cong thế năng đối với phân tử hai nguyên tử.

Trong phép gần đúng bậc nhất, độ dài liên kết được coi là bằng tổng các bán kính cộng hóa trị :

$$d_{A-B} \approx r_A + r_B$$

Bán kính cộng hóa trị được hiểu là nửa độ dài liên kết d_{A-A} của một liên kết đồng hạch A - A. Một số bán kính nguyên tử cộng hóa trị được ghi trong bảng 2-1.

Từ các giá trị ghi trong bảng này ta thấy :

Bán kính nguyên tử cộng hóa trị cũng như độ dài liên kết càng nhỏ khi bậc liên kết càng lớn :

Liên kết đơn > Liên kết đôi > Liên kết ba.

Bảng 2-1.

Bán kính nguyên tử cộng hóa trị

Nguyên tố									H
Bậc liên kết									1
Bán kính nguyên tử cộng hóa trị [Å]									0,30
C			N			O		F	
1	2	3	1	2	3	1	2	1	
0,77	0,67	0,60	0,70	0,60	0,55	0,66	0,55	0,64	
Si			P			S		Cl	
1	2	3	1	2	3	1	2	1	
1,17	1,07	1,00	1,10	1,00	0,93	1,04	0,94	0,99	
			As			Se		Br	
			1	2	1	2	1		
			1,21	1,11	1,17	1,07	1,14		
						Te		1	
						1	2	1	
						1,37	1,27	1,33	

Ngoài bán kính nguyên tử cộng hóa trị, một hợp phần tính chất đối với khoảng cách hạt nhân trong phân tử, người ta còn sử dụng khái niệm *bán kính nguyên tử Van der Waals* (Van-đéc-Van). Bán kính nguyên tử Van der Waals là hợp phần tính chất đối với kích thước không gian của phân tử và được đánh giá từ kết quả nghiên cứu về độ nhớt ở pha khí. Một số bán kính Van der Waals do Stuart (Xtu-a) đưa ra được ghi trong bảng 2-2.

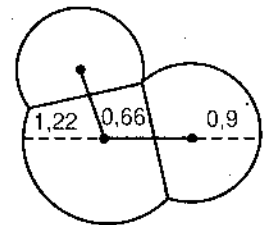
Bảng 2-2.

Bán kính nguyên tử Van der Waals của một số nguyên tử

Nguyên tử	r [Å]	Nguyên tử	r [Å]
H	0,90	F	1,25
C	1,45	Cl	1,58
N	1,35	Br	1,7
O	1,22	J	1,82

(Ngoài hệ thống bán kính Van der Waals của Stuart còn hệ thống tương tự do Briegleb (Bri-gờ-lép) đề nghị).

Trên cơ sở của các bán kính Van der Waals người ta xây dựng những mô hình về phân tử được gọi là "mô hình ca-lốt"^(*), phản ánh thể tích hữu hạn của phân tử. Hình 2-2 là sơ đồ mô hình của phân tử nước. "Mô hình ca-lốt" được sử dụng để diễn tả kích thước không gian hữu hạn của phân tử và cho phép xác định xem cấu tạo phân tử nào không thể tồn tại do hiệu ứng lập thể.



Hình 2-2. Mô hình ca-lốt của phân tử nước (theo Stuart).

II - GÓC LIÊN KẾT

Đối với những phân tử có từ 3 nguyên tử trở lên thì cấu tạo hình học của phân tử chẳng những được đặc trưng bằng độ dài các liên kết mà còn được đặc trưng bằng *góc liên kết* hay *góc hóa trị* tức là góc tạo bởi hai nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của một nguyên tử nào đó và đi qua hạt nhân của hai nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nguyên tử trên.

Tùy theo bản chất của nguyên tử và các liên kết cũng như số nguyên tử trong phân tử mà xuất hiện rất nhiều cách phân bố các nguyên tử trong phân tử. Trong nhiều trường hợp mặc dù các phân tử có cùng số nguyên tử như nhau nhưng có thể có cấu tạo hình học hoàn toàn khác nhau. Sự xét đoán định tính về hình học phân tử có thể thu được một cách đơn giản từ mô hình sức đẩy cặp điện tử mà ta sẽ xét tới trong phần tiếp sau đây.

Như đã được nói ở trên, các bán kính nguyên tử có thể được xác định từ các khoảng cách hạt nhân. Khi so sánh các khoảng cách C - C trong các phân tử etan, êtilen, axêtilen và benzen ta thấy chúng có những giá trị rất khác nhau và từ đó ta thu được các bán kính nguyên tử khác nhau. Nguyên nhân ở đây được giải thích bằng sự khác nhau về loại tương tác và cường độ tương tác giữa các nguyên tử cacbon trong các phân tử trên.

(*) Calotte (tiếng Pháp) = mũ tròn đội trên chòm đầu.

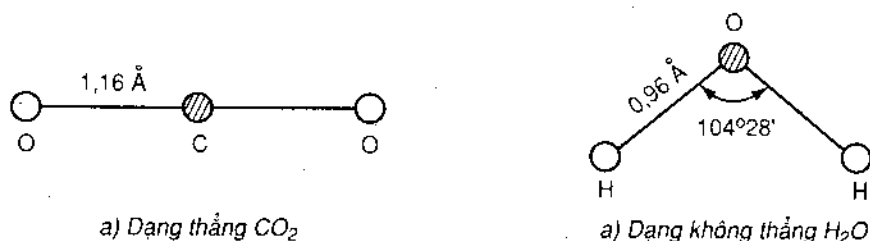
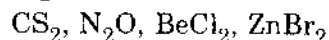
Đối với những phân tử đơn giản, độ dài liên kết và góc liên kết có thể được xác định bằng phương pháp phổ vi sóng hay phương pháp nhiễu xạ điện tử. Đối với những chất kết tinh, các thông số phân tử có thể thu được từ phương pháp nhiễu xạ röntgen và nhiễu xạ neutron.

Dưới đây ta xét cấu tạo hình học của những loại phân tử đơn giản :

Phân tử loại AB_2

Phân tử loại AB_2 có thể có 2 dạng :

Dạng thẳng, thí dụ phân tử CO_2 (hình 2-3a). Những thí dụ khác :



Hình 2-3. Phân tử loại AB_2 .

Dạng không thẳng, thí dụ H_2O (hình 2-3b). Nhiều hợp chất của các nguyên tố p thuộc nhóm VI có dạng không thẳng hay dạng hình chữ V. Ở đây, đối với những phân tử có thành phần tương tự, góc \widehat{BAB} biến thiên một cách có quy luật :

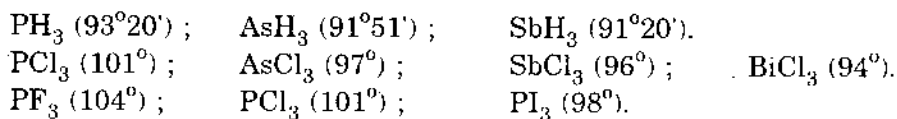


Phân tử loại AB_3 .

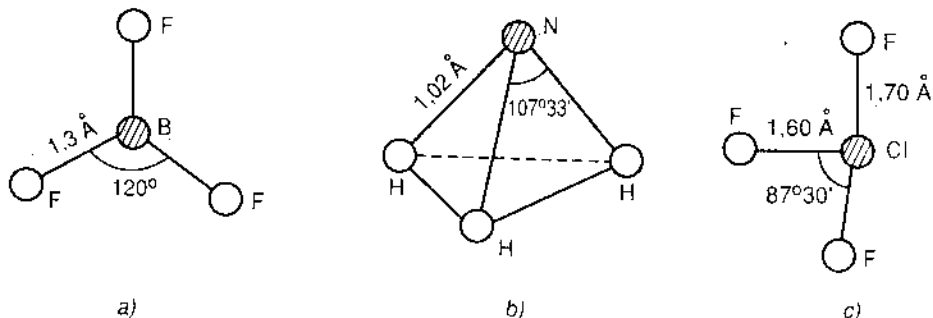
Phân tử loại AB_3 có thể có 3 dạng :

Phẳng tam giác, thí dụ : BF_3 (hình 2-4a). Những thí dụ khác : $AlCl_3, AlBr_3$ (hợp chất của những nguyên tố thuộc nhóm III), SO_3 và những ion NO_3^-, CO_3^{2-} ...

Tháp tam giác, thí dụ: phân tử NH_3 (hình 2-4b). Những thí dụ khác :



Hình chữ T, thí dụ phân tử ClF_3 (hình 2-4c).



Hình 2-4. Phân tử loại AB_3 .

a) Phẳng tam giác : BF_3 ; b) Tháp tam giác : NH_3 ; c) Hình chữ T : ClF_3

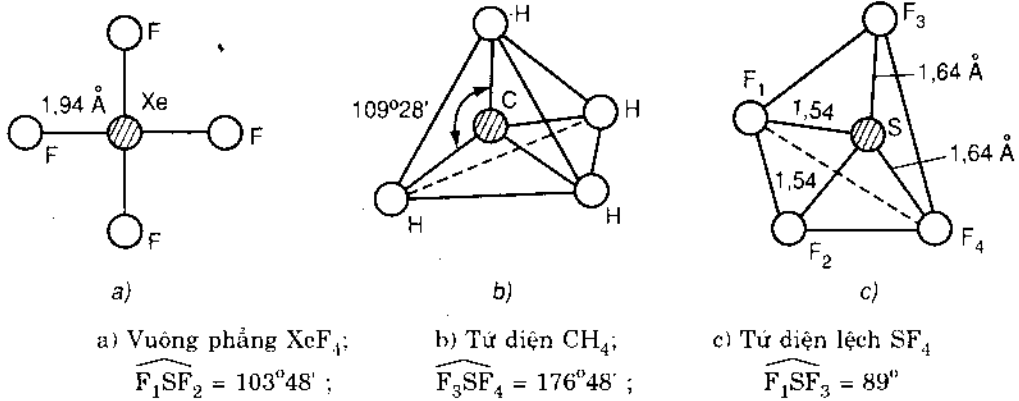
Phân tử loại AB₄.

Phân tử loại AB₄ có thể có các dạng :

Vuông phẳng, thí dụ phân tử XeF₄ (hình 2-5a). Thí dụ khác : PdCl₄.

Tứ diện, thí dụ phân tử CH₄ (hình 2-5b). Thí dụ khác : NH₄⁺, SO₄²⁻.

Tứ diện biến dạng (lệch). Thí dụ phân tử SF₄ (hình 2-5c). Thí dụ khác : TeCl₄.



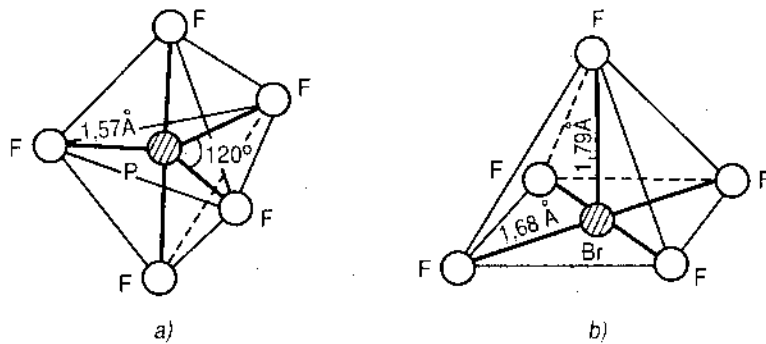
Hình 2-5. Phân tử loại AB₄

Phân tử loại AB₅.

Phân tử loại AB₅ có thể có các dạng :

Lưỡng tháp tam giác, thí dụ phân tử PF₅ (hình 2-6a), thí dụ khác : PCl₅.

Tháp vuông, thí dụ phân tử BrF₅ (hình 2-6b). Thí dụ khác : IF₅.



Hình 2-6. Phân tử loại AB₅.

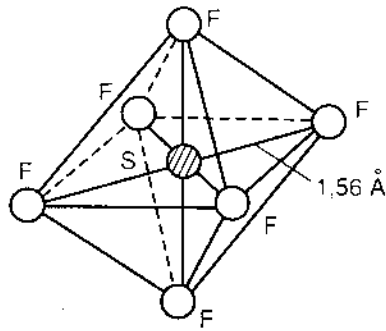
Phân tử loại AB₆.

Phân tử loại AB₆ thường có dạng bát diện thí dụ SF₆ (hình 2-7a).

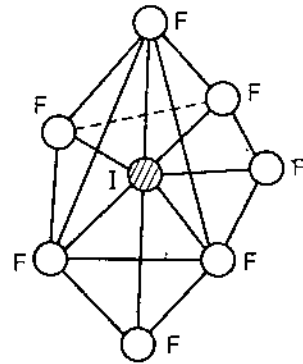
Phân tử loại AB₇.

Phân tử loại AB₇ thường có dạng lưỡng tháp ngũ giác, thí dụ IF₇ (hình 2-7b).

Phân tử loại A₂B₂.



a)



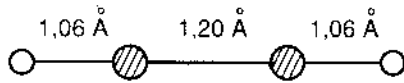
b)

Hình 2-7. Phân tử loại AB_6 và phân tử loại AB_7 .

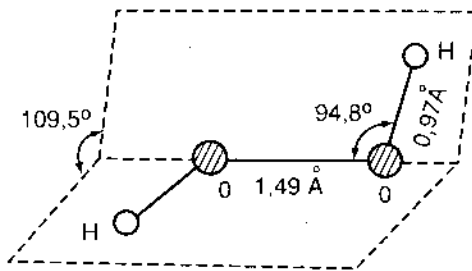
a) Bát diện SF_6 ; b) Lăng trụ ngũ giác IF_7 .

Axêtilen (C_2H_2) có cấu tạo thẳng (hình 2-8a). Hydrôperôxít (H_2O_2) có cấu tạo không phẳng (hình 2-8b).

Phân tử loại A_2B_4 .

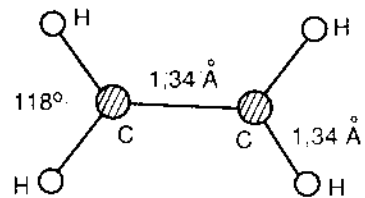


a) C_2H_2



b) H_2O_2

Hình 2-8. Phân tử loại A_2B_2 .



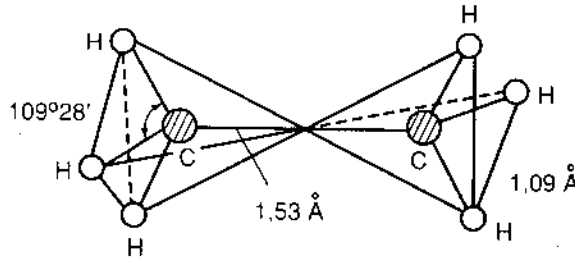
Hình 2-9. Phân tử loại A_2B_4 (C_2H_4).

Trong phân tử êtilen, các nguyên tử cacbon liên kết phẳng tam giác (hình 2-9). Thí dụ khác: N_2O_4 .

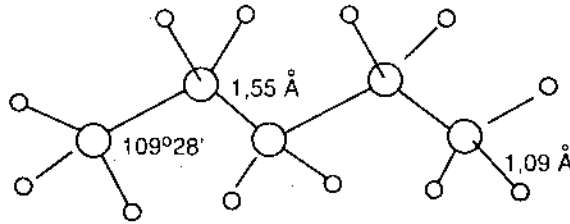
Phân tử loại A_2B_6 .

Trong phân tử êtan các nguyên tử cacbon liên kết tứ diện với góc liên kết $109^{\circ}28'$ (hình 2-10).

Trong các phân tử **hydrôcacbon no thuộc dãy metan**, thí dụ pentan (hình 2-11), các nguyên tử cacbon liên kết theo kiểu tứ diện như etan, mạch cacbon như vậy có cấu tạo gấp khúc tạo thành các góc bằng $109^{\circ}28'$.



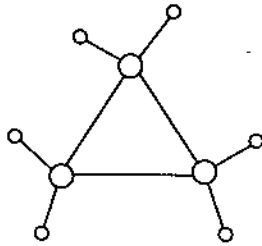
Hình 2-10. Phân tử loại A_2B_6 (C_2H_6).



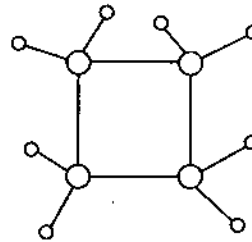
Hình 2-11. Phân tử pentan.

Trong các **hydrôcacbon vòng no** với công thức nguyên là C_nH_{2n} , góc hoá trị tại các nguyên tử cacbon phụ thuộc vào số nguyên tử cacbon.

Trong *xyclôprôpan* góc này bằng 60° . Trong *xyclôbutan* góc này bằng 90° . Các vòng cacbon này tương đối không bền.



Hình 2-12. Xyclôprôpan.



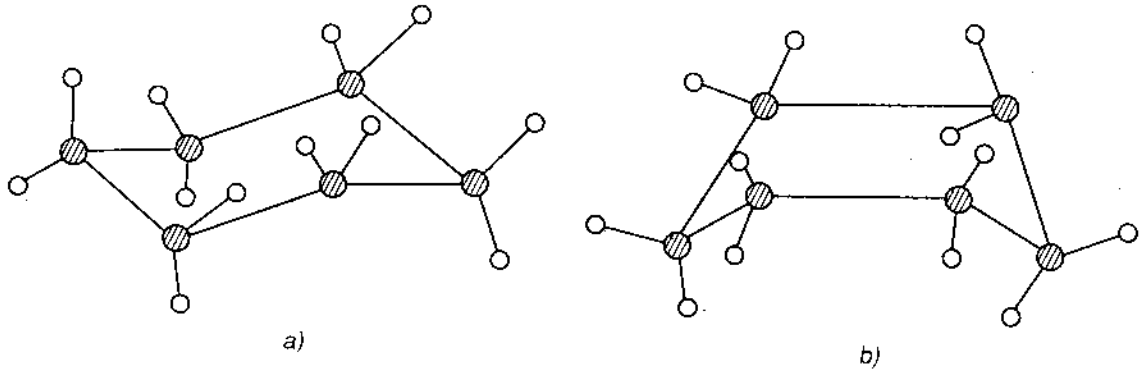
Hình 2-13. Xyclôbutan.

Theo *thuyết sức căng của Baeyer* thì sự không bền của các vòng cacbon phụ thuộc chủ yếu vào sự biến dạng của góc hoá trị tại các nguyên tử cacbon. Sự biến dạng hay sự sai lệch của góc liên kết so với góc tứ diện ($109^{\circ}28'$) sẽ làm phát sinh một sức căng của vòng cacbon và do đó là nguyên nhân của tính không bền vững trên.

Đối với *xyclôpentan*, nếu giả thiết các nguyên tử cacbon đều nằm trên cùng một mặt phẳng thì sẽ có sự sai lệch nhỏ của góc liên kết so với góc tứ diện.

Đối với *xyclôhexan* và đối với các vòng có số nguyên tử cacbon lớn hơn thì sự biến

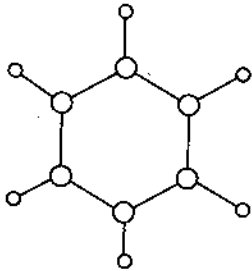
dạng của góc liên kết cũng lớn hơn, nếu giả thiết vòng cacbon có cấu tạo phẳng. Tuy nhiên, trên thực tế các vòng này lại là những vòng cacbon bền.



Hình 2-14. Xyclôhexan

a) Dạng ghế; b) Dạng thuyền tằm.

Để giải thích đặc điểm này, năm 1872 Sachse (Zác-xơ) đã đưa ra giả thuyết cho rằng khi hình thành các vòng trên, các nguyên tử cacbon sẽ được phân bố sao cho các góc hoá trị tại các nguyên tử này đạt được giá trị của góc tứ diện. Trên cơ sở đó, Sachse cho rằng xyclôhexan có cấu tạo không phẳng ứng với hai dạng khác nhau được gọi là *dạng ghế* hay *dạng thuyền tằm* (dạng thuyền). Việc xác định hình học của xyclôhexan mới đây cho biết là ở điều kiện bình thường, xyclôhexan thực tế tồn tại dưới dạng ghế.



Hình 2-15. Phân tử benzen.

Đối với *benzen* ứng với loại phân tử A_6H_6 ta có cấu tạo *phẳng*. Các nguyên tử cacbon kết nối theo kiểu *phẳng tam giác* (hình 2-15).

§ 2. MÔ HÌNH TÍNH ĐIỆN VỀ HÌNH HỌC PHÂN TỬ

Trong việc biện luận và giải thích các góc liên kết trong phân tử người ta thường sử dụng một *mô hình tính điện* được gọi là *mô hình sức đẩy cặp điện tử hóa trị* (mô hình VSEPR^(*)) mô hình này được Sidgewich (Xích-uych) và Powell (Pô-ven) đưa ra năm 1940 và được Lenard- Jones (Lêna - Giôn), Gillespie (Đi-le-xpi) và Nyholm (Nai-hôm) phát triển và bổ sung.

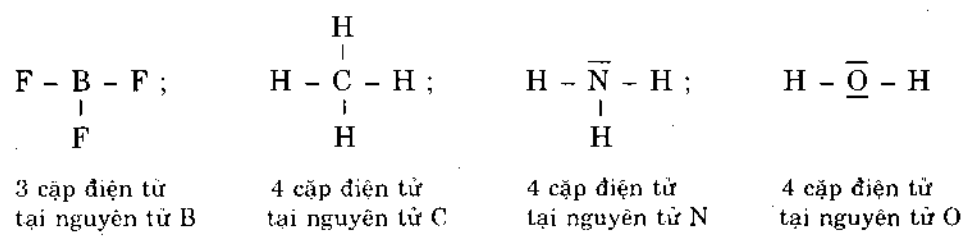
Mô hình sức đẩy cặp điện tử cho phép xác định chính xác các góc liên kết trong những phân tử có đối xứng cao và giải thích một cách định tính các góc liên kết trong những phân tử ít đối xứng. Mô hình này có giá trị trực tiếp đối với những phân tử loại AB_n . Tuy nhiên, nó cũng có thể áp dụng được cho những phân tử khác.

Ở đây người ta chỉ chú ý đến những điều kiện hoá trị trực tiếp bao quanh nguyên

(*) VSEPR : Valence shell electron pair repulsion.

tử trung tâm A nghĩa là những điện tử hoá trị của nguyên tử này và những điện tử hoá trị do các phối tử B đóng góp.

Thí dụ:

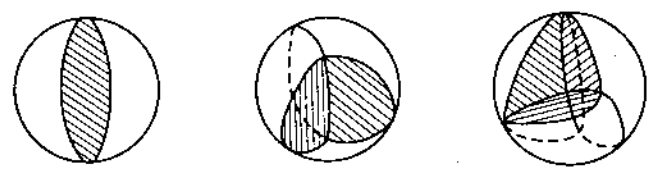


Cơ sở lý thuyết của mô hình này là ba tính chất đại cương của các điện tử :

1. Các điện tử đẩy lẫn nhau.
2. Các điện tử có spin giống nhau không thể ở trên cùng một orbital (nguyên lý Pauli).
3. Mặc dù có sức đẩy tĩnh điện nhưng hai điện tử có spin khác dấu có thể ở trên cùng một orbital.

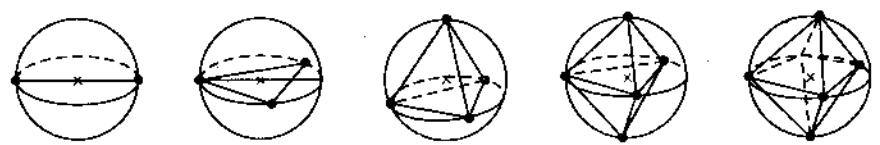
Trên cơ sở của ba tính chất trên người ta thừa nhận là, với khuynh hướng phân bố cách xa nhau ở mức tối đa, mỗi cặp điện tử (liên kết cũng như tự do) có một không gian khu trú xác định được gọi là không gian khu trú điện tử^(*).

Theo sự hình dung trên, các cặp điện tử như vậy được phân bố trong một không gian hình cầu chung quanh hạt nhân nguyên tử. Hình 2-16 biểu diễn các không gian khu trú điện tử đối với những trường hợp mà chung quanh nguyên tử trung tâm có hai, ba và bốn cặp điện tử.



Hình 2-16. Những không gian khu trú cho hai, ba và bốn cặp điện tử.

Để đơn giản hóa ta hình dung là các cặp điện tử ở các điểm trung tâm của các không gian khu trú điện tử, phân bố trên mặt cầu mà tâm là hạt nhân của nguyên tử trung tâm. Sự phân bố các trung tâm của các không gian khu trú điện tử được biểu diễn trên hình 2-17.



Hình 2-17. Sự phân bố các trung tâm của các không gian khu trú trên mặt cầu.

(*) Điều này mâu thuẫn với nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại. Tuy nhiên, người ta có thể chấp nhận được vì mô hình sức đẩy cặp điện tử không giải thích về sự phân bố điện tử mà chỉ nói đến tính chất hình học của phân tử.

Các góc tạo bởi hai nửa đường thẳng xuất phát từ tâm hình cầu và đi qua hai trung tâm không gian khu trú nào đó có những giá trị khác nhau ứng với số các không gian khu trú khác nhau.

2 không gian : $\alpha = 180^\circ$

3 không gian : $\alpha = 120^\circ$

4 không gian : $\alpha = 109^\circ 28'$

5 không gian : $\alpha = 90^\circ$ (một tâm ở xích đạo, một tâm ở trục)

$\alpha = 120^\circ$ (hai tâm ở xích đạo)

$\alpha = 180^\circ$ (hai tâm ở trục)

6 không gian : $\alpha = 90^\circ$ (lân cận)

$\alpha = 180^\circ$ (đối diện)

(Trên thực tế thường ít gặp trường hợp mà chung quanh nguyên tử trung tâm có số không gian khu trú lớn hơn sáu. Trong trường hợp này có thể có nhiều cách phân bố gần đẳng giá).

Trên cơ sở của mô hình trên, các phối tử B và các cặp điện tử tự do E của nguyên tử trung tâm A được phân bố theo hướng của các trung tâm không gian khu trú điện tử và do đó sự phân bố hình học của các phối tử được suy ra từ sự phân bố các không gian khu trú điện tử cũng như sự phân bố các trung tâm của chúng. Sự phân bố hình học của các phối tử đối với số các cặp điện tử (liên kết và tự do) khác nhau được tóm tắt trong bảng 2-3.

Mô hình sức đẩy cặp điện tử cho phép ta dễ dàng thấy là sự phân bố các phối tử trong BeH_2 (ở trạng thái khí) là sự phân bố thẳng, trong phân tử BF_3 phẳng tam giác, trong phân tử CH_4 tứ diện, trong phân tử PF_5 lưỡng tháp tam giác và trong phân tử SF_6 bát diện.

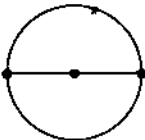
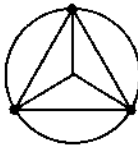




Trên cơ sở của mô hình sức đẩy các cặp điện tử ta thấy các cặp điện tử tự do của nguyên tử trung tâm cũng giữ vai trò quyết định đến sự phân bố hình học của các phối tử giống như các cặp điện tử liên kết.

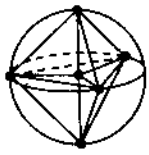
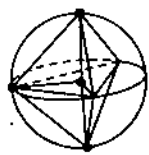
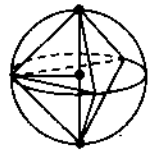
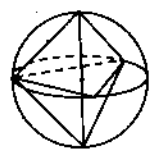

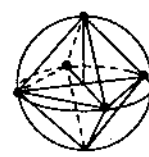
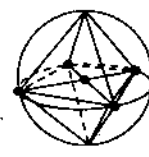
Trong các phân tử CH_4 , NH_3 , H_2O , chung quanh nguyên tử trung tâm (C, N, O) đều có 4 cặp điện tử như nhau. Theo mô hình trên, các không gian khu trú của 4 cặp điện tử trên có xu hướng phân bố theo kiểu tứ diện. Trên thực tế, bốn nguyên tử H trong phân tử CH_4 nằm trên bốn đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là nguyên tử C. Trong phân tử NH_3 , một trong bốn đỉnh không có nguyên tử mà chỉ có cặp điện tử tự do nên trên thực tế phân tử NH_3 tạo thành hình tháp tam giác với nguyên tử N ở đỉnh và ba nguyên tử H ở đáy. Trong phân tử H_2O , vì hai đỉnh tứ diện không có nguyên tử mà chỉ có hai cặp điện tử tự do nên phân tử H_2O tạo thành tam giác phẳng mà không phải là phân tử thẳng.

Vì các cặp điện tử tự do chỉ thuộc về nguyên tử trung tâm mà không bị hút bởi phối tử như những cặp điện tử liên kết nên cặp điện tử tự do đòi hỏi một không gian khu trú lớn hơn. Vì lý do này nên trong phân tử NH_3 sự phân bố tứ diện bị biến dạng. Góc $\widehat{\text{HNH}}$ ($107,5^\circ$) nhỏ hơn góc tứ diện ($109^\circ 28'$). Cũng vì lý do này mà góc $\widehat{\text{HOH}}$ trong phân tử H_2O trên thực tế là $104,5^\circ (< 109^\circ 28')$.

Bảng 2-3.

Sự phân bố hình học của các phối tử theo mô hình sức đẩy cặp điện tử

Số không gian khu trú	Số cặp điện tử tự do	Kiểu phân tử	Sự phân bố hình học của các phối tử	Thí dụ
1	2	3	4	5
2	0	AB_2	 thẳng	BeH_2 CO_2
3	0	AB_3	 phẳng tam giác	BF_3 NO_3^-
	1	AB_2E	 hình V	NO_2 SO_2
4	0	AB_4	 tứ diện	CH_4 SO_4^{2-}
	1	AB_3E	 tháp tam giác	NH_3 SO_3^{2-}
	2	AB_2E_2	 hình V	H_2O H_2S

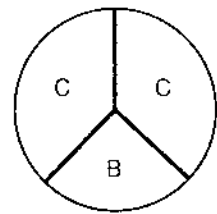
1	2	3	4	5
5	0	AB_5	 <p>lưỡng tháp tam giác</p>	PF_5 PCl_5
	1	AB_4E	 <p>tứ diện biến dạng</p>	SF_4 SeF_4
	2	AB_3E_2	 <p>hình T</p>	ClF_3 BrF_3
	3	AB_2E_3	 <p>thẳng</p>	ICl_2^{2-} I_3^-
6	0	AB_6	 <p>bát diện</p>	SF_6 PCl_6^-
	1	AB_5E	 <p>tháp vuông</p>	BrF_5 IF_5
	3	AB_4E_2	 <p>vuông phẳng</p>	XeF_4 ICl_4^-

Khác với các cấu hình đều khác, cấu hình lưỡng tháp tam giác có hai vị trí không tương đương là xích đạo và trục. Nếu quan sát từ vị trí xích đạo ta chỉ thấy có hai vị trí (trục) nằm trên đường thẳng góc với phương quan sát và hai vị trí (hai vị trí xích đạo khác) nằm trên đường thẳng tạo với phương quan sát một góc là 120° . Ngược lại, ứng với một vị trí trục có ba vị trí (xích đạo) nằm trên đường thẳng góc với phương quan sát. Vì cặp điện tử tự do đòi hỏi một không gian khu trú lớn nên nếu có những cặp điện tử tự do thì chúng sẽ chiếm những vị trí xích đạo. Điều này giải thích cấu hình tứ diện biến dạng của SF_4 , SeF_4 , hình chữ T của ClF_3 , BrF_3 và cấu tạo thẳng của XeF_2 , ICl_2^- , I_3^- .

Mô hình trên cũng thừa nhận là nếu nguyên tử trung tâm có từ hai cặp điện tử tự do trở lên thì chúng sẽ được phân bố ở những vị trí xa nhau với mức độ tối đa cho phép. Điều này giải thích cấu hình vuông phẳng của XeF_4 , ICl_4 với hai cặp điện tử tự do ở vị trí đối diện.

Ở trên chúng ta đã xét những trường hợp mà các phối tử đều giống nhau. Trong những trường hợp mà nguyên tử trung tâm không có cặp điện tử tự do (trường hợp AB_n với $n = 2, 3, 4, 5, 6$) thì phân tử có một cấu tạo hình học đều đặn với những góc liên kết là những góc hình học xác định.

Trong những trường hợp mà các phối tử khác nhau thì sẽ có sự sai lệch đối với những cấu tạo hình học lý tưởng trên. Muốn xét đoán chiều hướng của sự sai lệch đó ta phải chú ý đến tương quan giữa độ âm điện của các phối tử. Phối tử càng âm điện nghĩa là khả năng kéo các điện tử càng lớn thì cặp điện tử liên kết càng có xu hướng đứng xa nguyên tử trung tâm và vì vậy cặp điện tử liên kết của phối tử âm điện lớn (B) sẽ cần một không gian khu trú nhỏ và ngược lại không gian khu trú cho các phối tử dương điện hơn (C) sẽ được mở rộng (hình 2-18). Trên cơ sở đó ta dễ dàng giải thích sự biến thiên của các góc \widehat{HCH} , \widehat{ClCCl} , \widehat{FCF} khi các nguyên tử H, Cl, hay F trong các phân tử CH_4 , CCl_4 , CF_4 được thay thế bằng những nguyên âm điện hơn hay dương điện hơn.



Hình 2-18. Sơ đồ biểu diễn các không gian khu trú của các điện tử liên kết trong phân tử có những phối tử khác nhau ($x_B > x_C$)

CH_4	CH_3Cl	CCl_4	$CFCl_3$
$\widehat{HCH} : 109,5^\circ$	$110,3^\circ$	$\widehat{ClCCl} : 109,5^\circ$	$111,5^\circ;$
	CF_4	CF_3Cl	
	$\widehat{FCF} : 109,5^\circ$	$108,6^\circ$	

Trong trường hợp mà phân tử có những liên kết đôi, liên kết ba thì người ta phải thừa nhận là các cặp liên kết này có chung một không gian khu trú được gọi là không gian khu trú nhiều điện tử (không gian 4 điện tử hoặc không gian 6 điện tử). Như vậy, trong việc xét sự phân bố hình học phân tử, trong trường hợp này người ta chỉ cần chú ý đến số cặp điện tử tự do và số các phối tử (số các liên kết đơn, đôi, hoặc ba). Đối với yêu cầu về các không gian khu trú ta có qui tắc thực nghiệm sau:

Không gian hai điện tử cho một cặp điện tử tự do	}	Không gian bốn điện tử cho liên kết đôi	}	Không gian hai điện tử cho liên kết đơn
--	---	---	---	---

Trong các phân tử $O = C = O$ và $H - C \equiv N$, các nguyên tử C chỉ có hai phối tử và không có cặp điện tử tự do. Chúng đều là những phân tử thẳng.

Trong các phân tử $COCl_2$ và COF_2 , nguyên tử trung tâm C có ba không gian cư trú (2 không gian hai điện tử và 1 không gian bốn điện tử). Chúng đều có dạng tam giác phẳng. Tuy nhiên các góc \widehat{ClCCl} trong $COCl_2$ và \widehat{FCF} trong COF_2 đều nhỏ hơn 120° .

Trong các phân tử SO_2 , $NOCl$ các nguyên tử S và N đều có hai phối tử và một cặp điện tử tự do. Chúng cũng đều có dạng tam giác phẳng.

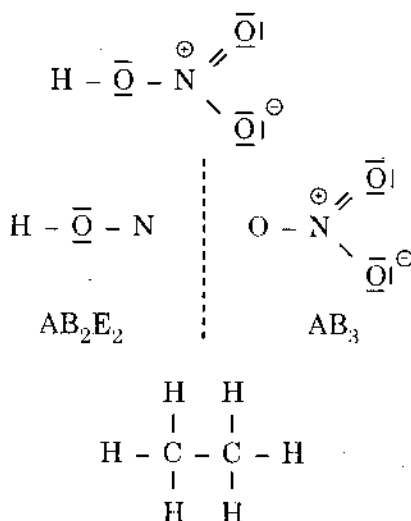
Trong các phân tử $SOCl_2$, SO_3^{2-} , IO_3^- , XeO_3 , các nguyên tử trung tâm đều có ba phối tử và một cặp điện tử tự do. Vì dạng phân bố hình học cơ bản là dạng tứ diện nên với ba phối tử, các phân tử này có dạng hình tháp.

Trên cơ sở của mô hình trên ta dễ dàng giải thích sự giống nhau về dạng phân bố hình học của các phối tử hay những ion có số điện tử bao quanh nguyên tử trung tâm giống nhau và có sự phân bố các điện tử ấy giống nhau (những phân tử đồng điện tử).

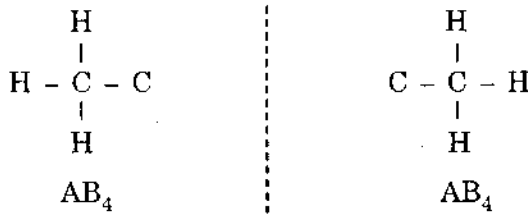
Thí dụ :

- $COCl_2$ và COF_2 (phẳng tam giác)
- SF_6 , PF_6^- , SiF_6^{2-} (bát diện)
- NH_3 , OH_3^+ (tháp)
- BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ (tứ diện)

Trong việc vận dụng mô hình sức đẩy cặp điện tử vào các phân tử phức tạp người ta phải coi phân tử như là gồm có các nhóm nguyên tử kiểu AB_x và khảo sát từng nhóm riêng rẽ. Tuy nhiên, mô hình này không cho phép xét đoán về sự phân bố tương đối của các nhóm trên (cấu hình và cấu dạng) trong phân tử. Dưới đây là một số thí dụ về sự phân tách các nhóm trong phân tử.



16
D. B. 3. 6
D. O. 0
8. 000. 92B



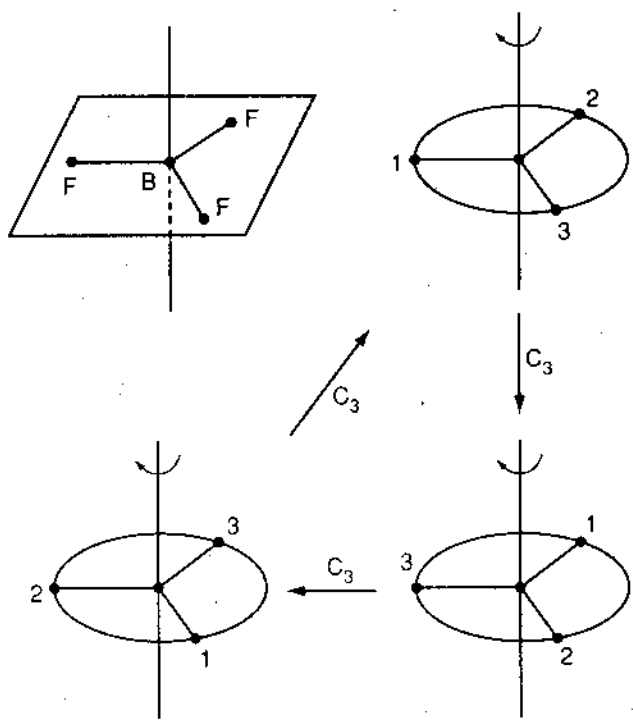
Về nguyên tắc, mô hình sức đẩy cặp điện tử không áp dụng được trong các phân tử mà nguyên tử trung tâm là một nguyên tử của nguyên tố chuyển tiếp, vì ở đây, trong việc khảo sát về sự phân bố hình học của phân tử phải xét đến vai trò của các điện tử trên các phân lớp d chưa bão hòa.

§ 3. TÍNH CHẤT ĐỐI XỨNG CỦA PHÂN TỬ

I - KHÁI QUÁT, KHÁI NIỆM

Như đã được nói ở trên, sự phân bố hình học của các hạt nhân nguyên tử được đặc trưng một cách đơn giản bằng độ dài của liên kết và các góc liên kết trong phân tử. Hình học phân tử còn đặc trưng bằng tính chất đối xứng trong phân tử. Những phân tử có cùng tính chất đối xứng thường có những sơ đồ các số hạng giống nhau về mặt định tính. Để cụ thể hoá về tính chất đối xứng của phân tử ta xét thí dụ về trường hợp phân tử BF_3 .

Như chúng ta đã biết, phân tử BF_3 có cấu tạo phẳng, tam giác. Ta ví dụ, nếu quay phân tử này một góc bằng 120° ($2\pi/3$) chung quanh trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử và đi qua tâm điểm của phân tử thì nguyên tử F_1 sẽ đến vị trí trùng với vị trí của nguyên tử F_2 ban đầu, nguyên tử F_2 sẽ đến trùng với vị trí của nguyên tử F_3 và nguyên tử F_3 sẽ đến vị trí trùng với vị trí của nguyên tử F_1 . Vì các nguyên tử F_1, F_2, F_3 hoàn toàn đồng nhất (sự đánh số các nguyên tử không có ý nghĩa vật lý) nên người ta nói phép quay một góc 120° đưa phân tử trùng lên chính nó. Người ta còn nói khi quay một góc 120° (quanh trục được nói ở trên) các hạt nhân nguyên tử được đưa về vị trí tương đương với vị trí ban đầu. Sự quay tiếp theo một góc 120° lại đưa phân tử trùng lên chính nó và sau đó, nếu ta lại quay thêm một góc 120° thì các hạt nhân nguyên tử được đưa về vị trí đồng nhất với vị trí ban đầu.



Hình 2-19. Phép quay C_3 tại phân tử BF_3 .

936 838 936
936 838 936
936 838 936
936 838 936
936 838 936

Trong trường hợp nói chung, người ta gọi những phép biến đổi đưa một hệ thống trùng lên chính nó là những *phép đối xứng*.

Đối với phân tử, phép đối xứng là phép biến đổi vị trí các hạt nhân nguyên tử về vị trí tương đương hay vị trí đồng nhất với vị trí ban đầu.

Phép quay một góc $2\pi/3$ chung quanh trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử và đi qua tâm điểm của phân tử như vậy là một trong những phép đối xứng đối với phân tử BF_3 .

Tất cả các phép đối xứng có thể có của phân tử BF_3 xác định *tính đối xứng* của phân tử. Trong trường hợp chung, tính đối xứng của một hệ thống được xác định bởi toàn bộ các phép đối xứng khả dĩ đối với hệ thống đó.

Ở trên ta đã nói đến phép quay chung quanh một trục. Trục này được gọi là trục quay. Trục quay được nói đến ở trên là một trong những *yếu tố đối xứng*.

II. CÁC LOẠI CƠ BẢN CỦA CÁC PHÉP ĐỐI XỨNG. CÁC PHÉP ĐỐI XỨNG QUAN TRỌNG ĐỐI VỚI PHÂN TỬ

Có ba loại cơ bản của các phép đối xứng :

1. *Phép quay* hệ thống một góc xác định chung quanh một trục xác định.
2. *Phép phản chiếu* qua một mặt phẳng xác định.
3. *Phép tịnh tiến* hệ thống theo một đoạn thẳng xác định.

Mỗi phép đối xứng có thể được coi là sự tổ hợp của ba loại cơ bản của các phép đối xứng trên.

Phép tịnh tiến chỉ tồn tại đối với các hệ thống vô hạn (thí dụ trong tinh thể). Vì phân tử là một hệ thống hữu hạn nên đối với phân tử chỉ có hai loại cơ bản 1 và 2.

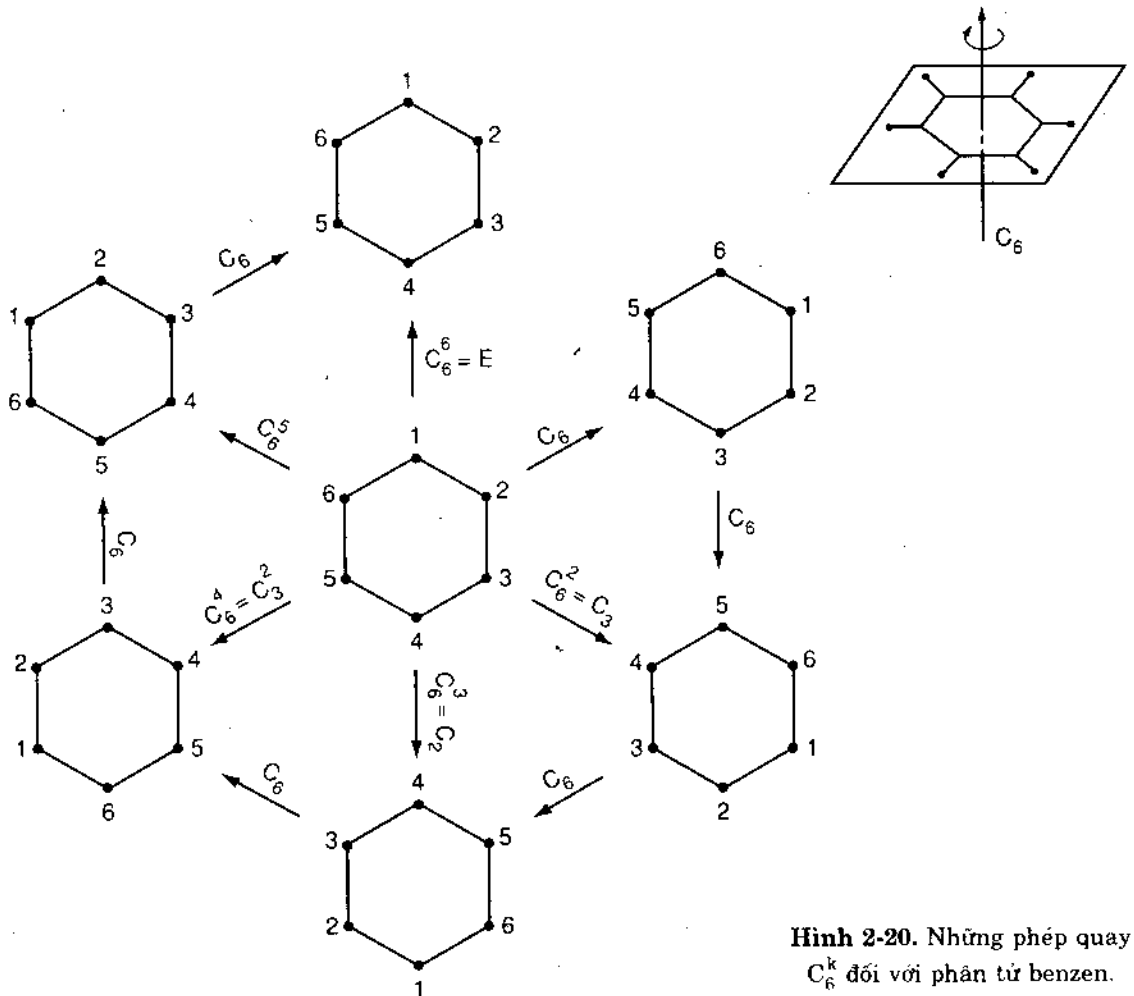
Dưới đây ta xét những phép đối xứng quan trọng đối với phân tử và những ký hiệu thông dụng của các phép đối xứng tương ứng.

1. Phép quay C_n với góc $2\pi/n$ chung quanh một trục. Trong thí dụ về phân tử BF_3 được nói ở trên, sự quay phân tử một góc bằng $2\pi/3$ (chung quanh trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử và qua tâm của phân tử) đưa các hạt nhân nguyên tử về vị trí tương đương với vị trí ban đầu. Phép quay trên được gọi là phép quay C_3 và trục quay trên được gọi là trục đối xứng bậc 3.

Trong trường hợp chung, phép quay một góc bằng $2\pi/n$ được gọi là phép quay C_n và trục quay tương ứng được gọi là *trục đối xứng bậc n* (cũng được ký hiệu là C_n).

Với phép quay C_n ($n \geq 2$) các hạt nhân nguyên tử trong phân tử được đưa về vị trí tương đương với vị trí ban đầu. Ngoài ra ta cũng thấy, sự quay với các góc $2(2\pi/n)$, $3(2\pi/n)$, $k(2\pi/n)$, ... ($n-1)(2\pi/n)$ cũng đưa các hạt nhân nguyên tử về vị trí tương đương. Sự thực hiện hai lần, ba lần... phép quay C_n được viết dưới dạng tích :

$$C_n C_n = C_n^2 ; \quad C_n C_n C_n = C_n^3 , \dots$$



Hình 2-20. Những phép quay C_6^k đối với phân tử benzen.

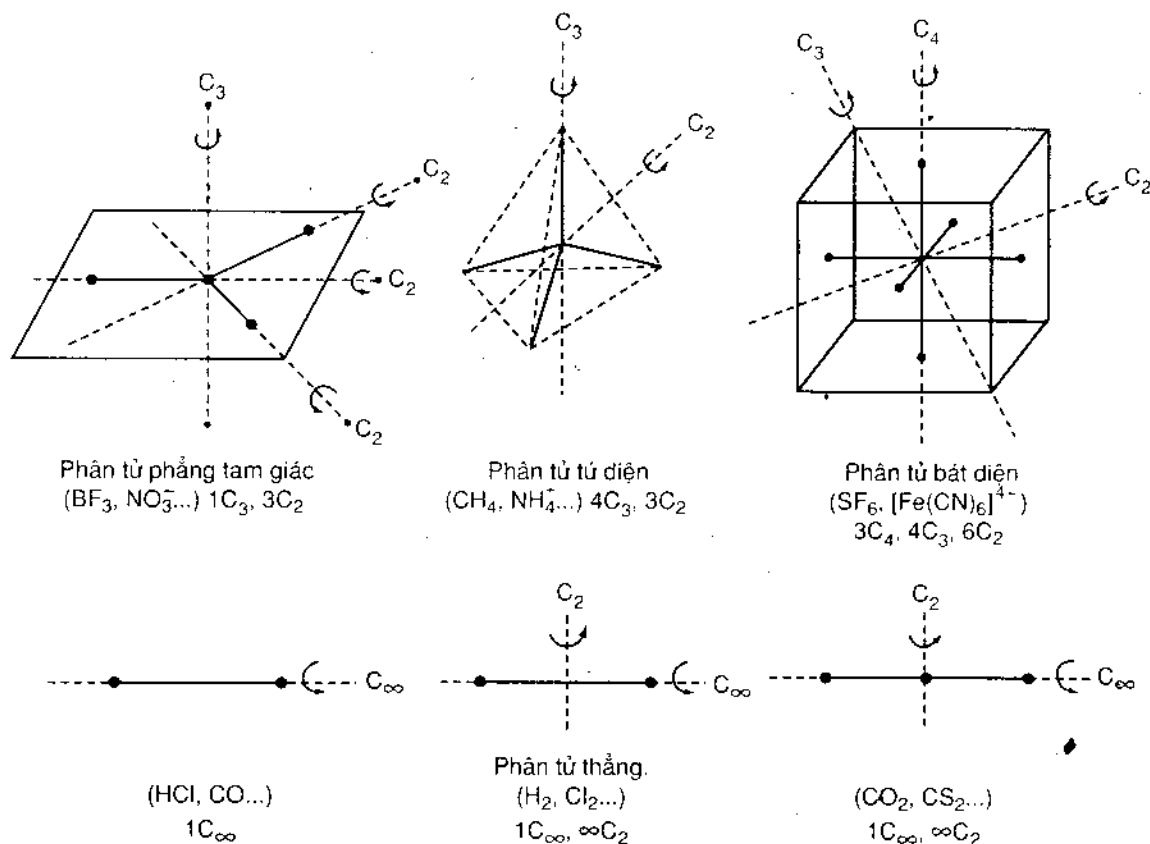
Sự thực hiện liên tiếp n lần phép quay C_n đưa các hạt nhân nguyên tử về vị trí đồng nhất.

Một cách tổng quát người ta gọi phép biến đổi bất kỳ là *phép biến đổi đồng nhất E* khi với phép biến đổi này tất cả các hạt nhân nguyên tử trong phân tử giữ nguyên vị trí ban đầu. Từ đó ta có $C_n^n = E$.

Khi bậc n của trục quay là bội số nguyên của số các phép quay (k) ta có : $C_n^k = C_{n/k}$.

Thí dụ đối với phân tử benzen (trục quay bậc sáu) ta có $C_6^2 = C_3$; $C_6^3 = C_2$; $C_6^4 = C_3^2$; $C_6^6 = E$.

Trong một phân tử đối xứng thường có nhiều trục quay. Trục quay có bậc n lớn nhất được gọi là trục *đối xứng chính*. Những trục quay đối với một số phân tử được trình bày trong hình 2-21. Trong một phân tử phẳng tam giác (BF_3 , NO_3^-) có *một* trục quay bậc 3 (trục đối xứng chính) và *ba* trục quay bậc 2. Trong phân tử tứ diện (CH_4 , NH_4^+ ...) có *bốn* trục quay bậc 3 và *ba* trục quay bậc 2. Trong phân tử bát diện (SF_6 , $Fe(CN)_6^{4-}$...) có *ba* trục quay bậc 4, *bốn* trục quay bậc 3 và *sáu* trục quay bậc 2. Đối với những phân tử thẳng (HCl , H_2 , CO_2) thì trục phân tử là trục quay bậc ∞ . Riêng



Hình 2-21. Những trục quay trong một số phân tử.

đối với một số phân tử thẳng (có tâm đối xứng : H_2, CO_2) thì ngoài ra còn có vô số trục quay bậc 2.

Những phân tử thẳng trên được gọi là *những phân tử có đối xứng trục*. Điều đó có nghĩa là các phép quay với một góc φ bất kỳ chung quanh trục phân tử đều là những phép quay khả dĩ.

2. Các phép phản chiếu σ qua một mặt phẳng. Sự phản chiếu tất cả các nguyên tử qua một mặt phẳng đi qua phân tử được gọi là *phép phản chiếu* và được ký hiệu là σ . Do sự phản chiếu qua một mặt phẳng, các hạt nhân nguyên tử trong phân tử được đưa về những vị trí tương đương. Mặt phẳng trên được gọi là *mặt đối xứng* và cũng được ký hiệu là σ .

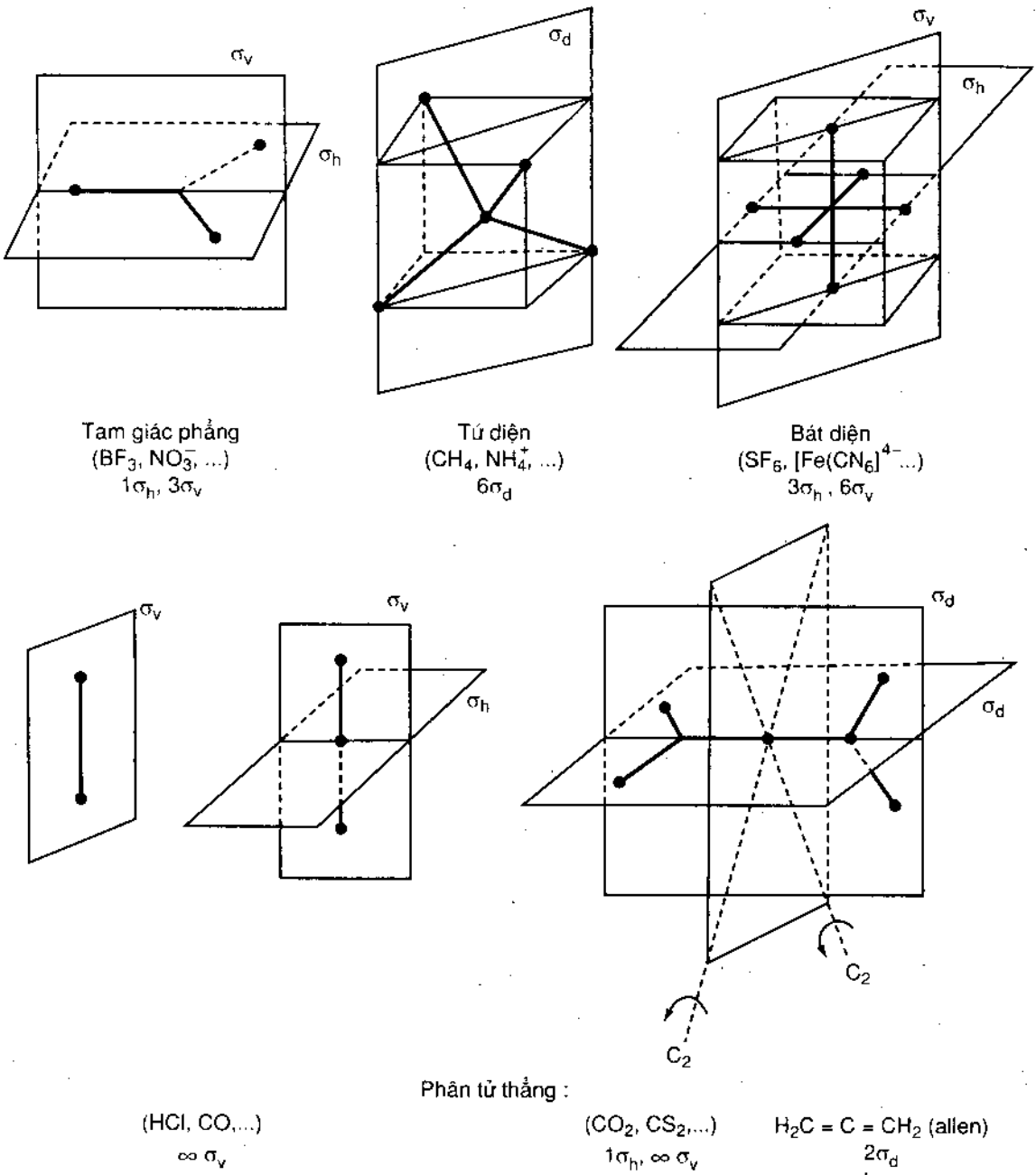
Sự phản chiếu hai lần qua một mặt phẳng đưa các hạt nhân nguyên tử về vị trí đồng nhất : $\sigma^2 = E$. Đối với phép phản chiếu người ta phân biệt 3 trường hợp:

σ_h : Mặt phẳng đối xứng nằm thẳng góc (horizontal) với trục đối xứng chính.

σ_v : Mặt phẳng đối xứng chứa trục đối xứng chính (vertical).

σ_d : Mặt phẳng đối xứng chứa trục đối xứng chính và chia đôi góc tạo bởi hai trục (diagonal) đối xứng bậc 2 nằm thẳng góc với trục đối xứng chính.

Những mặt phẳng đối xứng đối với một số loại phân tử được trình bày trong hình 2-22.



Hình 2-22. Những mặt đối xứng với một số loại phân tử.

Trong phân tử phẳng tam giác (BF₃, NO₃⁻ ...) có một mặt đối xứng σ_h và ba mặt đối xứng σ_v .

Trong phân tử tứ diện (CH₄, NH₄⁺ ...) có sáu mặt đối xứng σ_d .

Trong phân tử bát diện (SF₆, [Fe(CN)₆]⁴⁻, ...) có ba mặt đối xứng σ_h và sáu mặt đối xứng σ_v .

Trong các phân tử thẳng (HCl, H₂, CO₂) có vô số mặt đối xứng σ_v và đối với một số phân tử (có tám đối xứng, H₂, CO₂) còn có một mặt đối xứng σ_h .

3. Phép phản chiếu quay S_n . Sự tổ hợp (theo thứ tự bất kỳ) của phép quay C_n chung quanh một trục đi qua phân tử (với một góc là $2\pi/n$) và phép phản chiếu các nguyên tử tại một mặt phẳng thẳng góc với trục trên được gọi là phép phản chiếu quay và được ký hiệu là S_n .

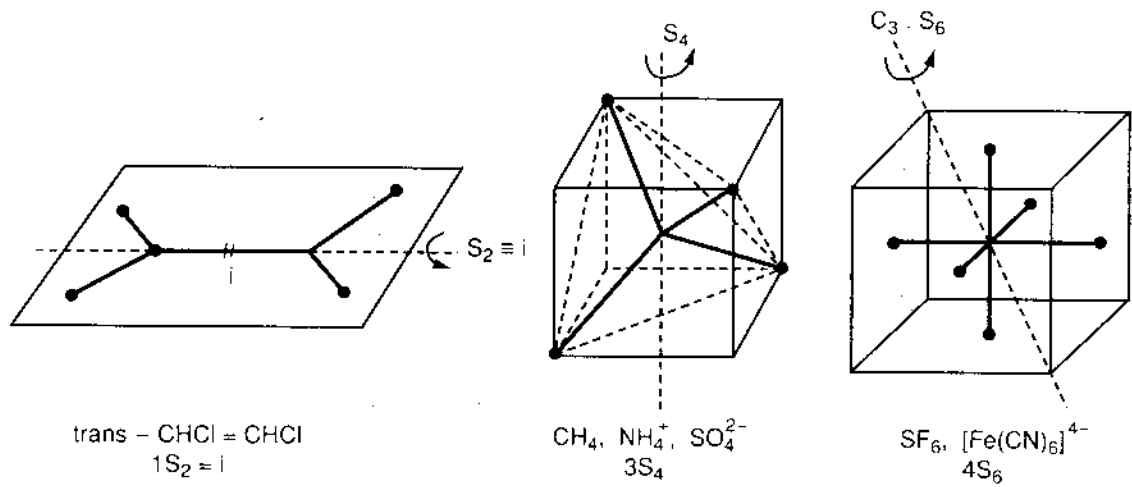
$$S_n = C_n \sigma_n = \sigma_n C_n$$

Trục trên được gọi là *trục phản chiếu quay bậc n* và cũng được ký hiệu là S_n .

Ở trên ta đã xét các trục đối xứng và các mặt đối xứng đối với phân tử BF_3 . Ngoài các phép đối xứng khác, phân tử BF_3 có phép đối xứng C_3 và phép phản chiếu σ tại mặt phẳng thẳng góc với trục đối xứng C_3 . Ta dễ dàng thấy rằng phân tử BF_3 do đó có phép đối xứng S_3 .

Nhìn chung, nếu phân tử có mặt đối xứng σ_h thì trục đối xứng chính C_n đồng thời là trục phản chiếu quay S_n .

Những trục phản chiếu quay đối với một số phân tử được trình bày trong hình 2-23.



Hình 2-23. Các trục phản chiếu quay S_n đối với một số phân tử.

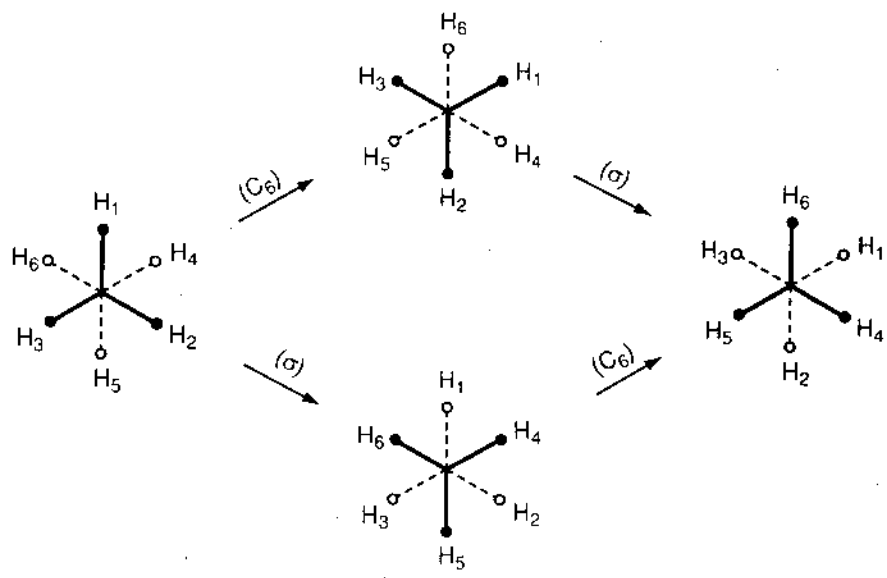
Ta đã biết đối với phân tử BF_3 có phép phản chiếu quay S_3 và đồng thời có cả phép quay C_3 và phép phản chiếu σ . Tuy nhiên trong nhiều trường hợp có thể có phép đối xứng S_n nhưng không tồn tại các phép đối xứng C_n và σ tương ứng riêng rẽ. Để cụ thể ta xét trường hợp êtan ở vị trí lệch. Ở đây trục C - C không phải là trục đối xứng C_6 , mặt phẳng nằm thẳng góc với trục C - C và đi qua điểm giữa của trục này cũng không phải là mặt đối xứng nhưng phân tử lại có trục phản chiếu quay S_6 . (hình 2-24).

4. Phép đảo chuyển i. Phép phản chiếu quay bậc 2 : S_2 là một trường hợp đặc biệt của các phép phản chiếu quay.

Phép đối xứng này tương đương với một phép đối xứng đặc biệt được gọi là phép đảo chuyển *i* tức là sự phản chiếu tất cả các nguyên tử qua một điểm gọi là *tâm đối xứng*. Tâm đối xứng chính là giao điểm của trục đối xứng bậc 2 và mặt phẳng thẳng góc với trục trên.

$$S_2 = C_2 \sigma_h = \sigma_h C_2 = i$$

136.836.836.836.
 136.836.836.836.
 136.836.836.836.
 136.836.836.836.



Hình 2-24. Phân tử $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ (dạng lệch) C_6 và σ_h không phải là các phép đối xứng, trong khi đó S_6 là phép đối xứng.

Phương trình trên cho thấy là các phép đối xứng C_2 , σ_h , và i không độc lập đối với nhau. Nếu trong phân tử có hai trong ba phép đối xứng trên thì sẽ tồn tại phép đối xứng thứ ba. Phương trình trên cho thấy là từ C_2 và σ_h ta có i . Tương tự ta cũng có các hệ thức :

$$iC_2 = \sigma_h C_2 C_2 = \sigma_h E = \sigma_h$$

và $i\sigma_h = C_2 \sigma_h \sigma_h = C_2 E = C_2$.

Từ hình 2-23 ta thấy phân tử $\text{trans-CHCl} = \text{CHCl}$ có một tâm đối xứng. Ta có thể kể đến những ví dụ khác như phân tử vuông phẳng XeF_4 , phân tử lục giác phẳng C_6H_6 .

Trong trường hợp XeF_4 , ở tâm đối xứng có một nguyên tử nhưng ngược lại, trong trường hợp benzen không có nguyên tử nào ở tâm đối xứng.

Trong việc khảo sát về phân tử, nếu muốn đi từ tính đối xứng của phân tử để rút ra những kết luận về các tính chất thì người ta phải xét tất cả các phép đối xứng có thể có của phân tử.

Một phân tử càng đối xứng (hay có đối xứng cao) nếu tại phân tử càng có nhiều phép đối xứng khác loại.

Khi so sánh hai phân tử BF_3 (phẳng) và NF_3 (tháp tam giác) ta thấy phân tử NF_3 có đối xứng thấp hơn. Đối với phân tử này có phép đối xứng C_3 và các phép phản chiếu qua 3 mặt phẳng xác định bởi trục C_3 và các liên kết N - F. Ở đây các phép đối xứng C_2 và phép phản chiếu qua mặt phẳng phân tử (thực tế không có mặt phẳng phân tử) cũng như phép phản chiếu quay S_3 không tồn tại. (Số các phép đối xứng không phải là mục thước chính xác cho tính đối xứng cao hay thấp). Thông thường phân tử bát diện SF_6 được coi là có tính chất đối xứng cao hơn phân tử

thẳng HCN mặc dù tại phân tử HCN có thể thực hiện được một số vô cùng lớn các phép đối xứng.

III. NHÓM ĐỐI XỨNG

Tập hợp toàn thể các phép đối xứng của một phân tử được gọi là nhóm đối xứng của phân tử. Những phép đối xứng riêng rẽ được gọi là các phần tử của nhóm.

Vì phân tử là một hệ thống hữu hạn nên khi thực hiện một phép đối xứng bất kỳ (để phân tử trùng lên chính nó) thì ít nhất phải có một điểm cố định. Do đó, tất cả các trục đối xứng và các mặt đối xứng phải có một giao điểm chung.

(Ta giả dụ, nếu thực hiện những phép quay chung quanh hai trục song song nhau thì phân tử không thể đến trùng với chính nó vì những phép quay này dẫn đến một phép tịnh tiến).

Vì lý do trên, các nhóm đối xứng của phân tử được gọi là *những nhóm điểm*.

Dưới đây ta xét một số nhóm đối xứng và bắt đầu từ những nhóm đơn giản nhất (chỉ có một yếu tố đối xứng như C_n , S_{2n}) rồi lần lượt từng bước thêm vào những yếu tố đối xứng mới (ở đây cần phân biệt yếu tố đối xứng và phân tử của nhóm gọi tắt là phần tử nhóm hay phần tử).

1. Các nhóm C_n

Mỗi nhóm này chỉ có một trục đối xứng bậc n (một yếu tố đối xứng) và n phần tử nhóm E , C_n , C_n^2 , ..., C_n^{n-1} .

Nhóm đơn giản nhất là *nhóm C_1* , nhóm chỉ gồm có phép biến đổi đồng nhất (nhóm không đối xứng). Các thí dụ khác :

Nhóm C_1 : CHClBr (nguyên tử cacbon bất đối xứng).

Nhóm C_2 : H_2O_2 , N_2H_4 .

2. Các nhóm S_{2n}

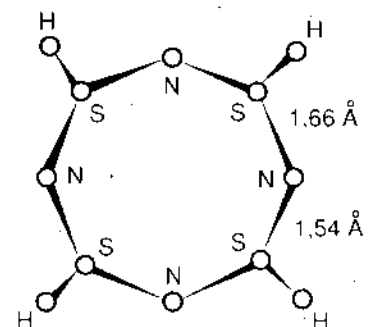
Nhóm chỉ có một trục đối xứng S_{2n} (bậc phải là bậc chẵn vì nếu là bậc lẻ thì sẽ có thêm những yếu tố đối xứng khác và khi ấy phân tử sẽ thuộc vào nhóm đối xứng phức tạp hơn). Nhóm này chỉ gồm các phép phản chiếu quay ($2n$ phần tử) chung quanh trục S_{2n} .

Thí dụ : Nhóm S_4 : $S_2N_4H_4$.

Nhóm đặc biệt thuộc loại này là nhóm S_2 . Vì phép đối xứng S_2 tương đương với phép đảo chuyển i (nhóm có 2 phần tử là E và i). Vì vậy nhóm đặc biệt này còn được gọi là *nhóm C_i* . Thí dụ nhóm S_2 hay C_i : trans - ClBrHC - CHBrCl.

3. Các nhóm C_{nh}

Nhóm C_{nh} gồm có một trục đối xứng bậc n và một mặt phẳng đối xứng thẳng góc



Hình 2-25. Phân tử $S_2N_4H_4$ (S_2).

với trục trên. (Nhóm gồm có $2n$ phần tử : n phép quay của nhóm C_n và n phép phản chiếu quay $C_n^k \sigma_h$ với $k = 1, 2, \dots, n$).

Khi n chẵn ($n = 2p$) nhóm có một phép đảo chuyển i (phần tử có một tâm đối xứng) vì :

$$C_{2p}^p \sigma_h = C_2 \sigma_h = i$$

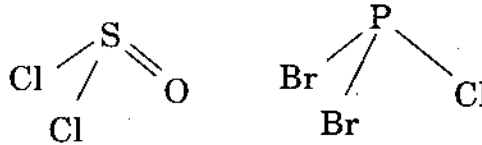
Các thí dụ : Nhóm C_{2h} : trans - ClHC = CHCl

Nhóm C_{3h} : $B(OH)_3$

Nhóm đơn giản nhất ở đây là nhóm C_{1h} . (Nhóm chỉ gồm 2 phần tử nhóm là E và σ_h).

Phần tử thuộc nhóm này chỉ có một mặt đối xứng, vì vậy nhóm đặc biệt này còn được gọi là nhóm C_s .

Thí dụ : Nhóm C_s : $SOCl_2, PClBr_2$.



4. Các nhóm C_{nv}

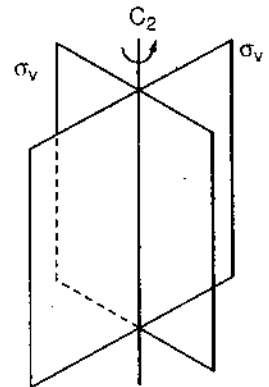
Phần tử thuộc nhóm C_{nv} có trục đối xứng bậc n và tập hợp n mặt đối xứng chứa trục đối xứng trên và tạo với nhau một góc bằng π/n . Trục đối xứng và các mặt đối xứng của nhóm C_{2v} , được trình bày trên hình 2-26 (nhóm C_{nv} gồm có $2n$ phần tử : n phép quay chung quanh trục quay bậc n và n phép phản chiếu qua các mặt phẳng đứng (vertical)).

Thí dụ về các nhóm C_{nv} :

C_{2v} : H_2O

C_{3v} : $NH_3, PF_3, C_6H_6Cr(CO)_3$

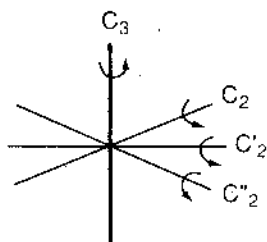
C_{4v} : $S_4N_4H_4$.



Hình 2-26. Trục đối xứng và các mặt phẳng đối xứng của nhóm C_{2v} .

5. Các nhóm D_n

Phần tử thuộc nhóm D_n có một trục đối xứng C_n và một tập hợp n trục đối xứng bậc 2 đứng thẳng góc với trục trên và tạo với nhau một góc bằng π/n . Hình 2-27 biểu diễn những trục đối xứng của nhóm D_3 (nhóm D_n gồm có $2n$ phần tử : n phép quay chung quanh trục quay bậc n và n phép quay với góc quay bằng π chung quanh trục bậc 2 thẳng góc với trục trên). Nhóm D_2 như vậy có 3 trục quay bậc 2 nằm thẳng góc với nhau.



Hình 2-27. Các trục đối xứng của nhóm D_3 .

Những phần tử thuộc nhóm D_n thường ít gặp.

Thí dụ về nhóm D_2 : $CH_2 = CH_2$ không phẳng.

Thí dụ về nhóm D_3 : $[Co(en)_3]^{3+}$ hay $Fe(acac)_3$.

6. Các nhóm D_{nh}

Ở đây, ngoài các trục đối xứng của nhóm D_n còn có một mặt phẳng đối xứng thẳng góc với trục đối xứng chính và n mặt đối xứng mà trong đó mỗi mặt phẳng này chứa trục đối xứng chính và một trục đối xứng bậc 2 thẳng góc với trục trên. (Nhóm D_{nh} như vậy gồm có $2n$ phần tử của nhóm D_n , n phép phản chiếu σ_v và n phép phản chiếu $C_n^k \sigma_h$ với $k = 1, 2, \dots, n$ nghĩa là gồm có $4n$ phần tử).

Hình 2-28 biểu diễn các trục đối xứng và các mặt phẳng đối xứng của nhóm D_{3h} .

Một số thí dụ :

Nhóm D_{2h} : $\text{pd}(\text{acac})_2$, $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2-}$ phân tử phẳng trans.

Nhóm D_{3h} : Tất cả các phân tử AB_3 phẳng, thí dụ BF_3 , các phân tử lưỡng tháp tam giác như PCl_5 , PF_2Cl_3 .

Nhóm D_{4h} : XeF_4 , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ cũng như rất nhiều ion vuông AB_4 .

Nhóm D_{5h} : $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$

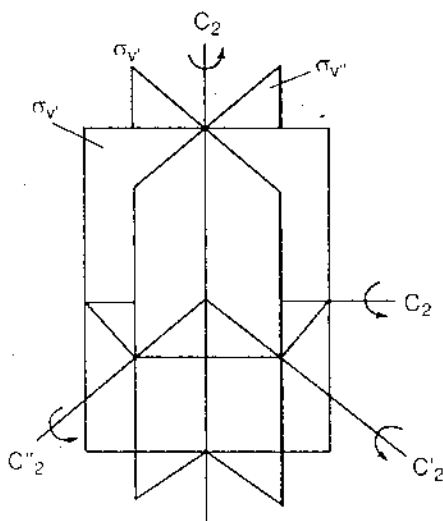
Nhóm D_{6h} : C_6H_6

Ta cần chú ý là, nhóm đối xứng D_{nh} dẫn đến sự có mặt của n mặt phẳng đứng σ_v chứa các trục C_2 và sự có mặt của trục S_n trùng với trục C_n . Những yếu tố đối xứng này là hệ quả tất yếu của sự có mặt các yếu tố đối xứng C_n , nC_2 và σ_h .

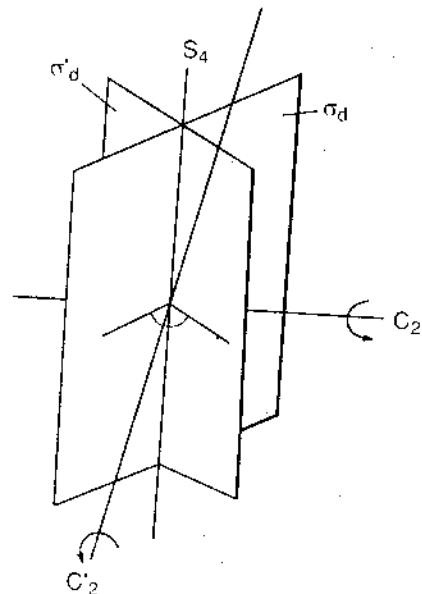
7. Các nhóm D_{nd}

Nếu thêm vào các trục đối xứng của D_n (C_n và nC_2) n mặt đối xứng mà trong đó mỗi mặt phẳng chứa trục đối xứng chính và nằm chính giữa từng cặp hai trục đối xứng bậc 2 bên cạnh nhau ta sẽ được nhóm D_{nd} .

Hình 2-29 biểu diễn các trục đối xứng và các mặt phẳng đối xứng của nhóm D_{2d} .



Hình 2-28. Các trục và các mặt đối xứng của nhóm D_{3h} .



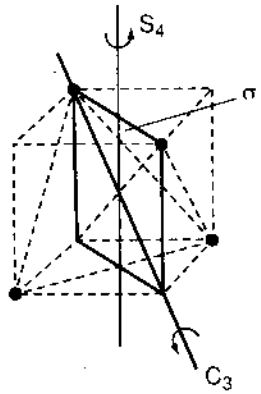
Hình 2-29. Các trục và mặt phẳng đối xứng của nhóm D_{2d} .

(Nhóm D_{nd} như vậy gồm tất cả $4n$ phần tử: $2n$ phần tử của nhóm D_n , n phép phản chiếu σ_d qua các mặt phẳng đứng và n phép biến đổi $C_2\sigma_d$. Vì $C_2\sigma_d = \sigma_h C_{2n} = S_{2n}$ nên thuộc nhóm D_{nd} có n phép quay phản chiếu quanh trục đứng. Trục đứng C_n như vậy không phải là trục đối xứng bậc n mà là trục phản chiếu quay bậc $2n$).

Thí dụ:

Nhóm D_{2d} : $H_2C = C = CH_2$ (những mặt phẳng của các nhóm CH_2 nằm thẳng góc với nhau).

Nhóm D_{3d} : etan.



Hình 2-30. Một trong những trục S_4 , một trong những trục C_3 và một trong những mặt σ_d của phân tử thuộc nhóm T_d .

8. Nhóm T_d

Những phân tử thuộc nhóm T_d gồm có một tập hợp bốn trục C_3 , một tập hợp ba trục S_4 và một tập hợp sáu mặt phẳng σ_d .

Hình 2-30 biểu diễn các yếu tố đối xứng của nhóm T_d (tứ diện). Nếu hình dung tứ diện đều được đặt trong một hình hộp thì ba trục quay S_4 sẽ đi qua các tâm điểm của các mặt hình hộp đối diện, bốn trục quay bậc 3 trùng với các đường chéo góc của hình hộp và sáu mặt σ_d sẽ qua các cạnh đối diện của hình hộp. (Nhóm T_d gồm 24 phần tử, phép đồng nhất E , 4 phép quay C_3 với góc quay bằng $2\pi/3$, 4 phép quay C_3^2 với góc quay bằng $2.2\pi/3$, 3 phép phản chiếu quay S_4 , 3 phép phản chiếu quay S_4^3 , 3 phép phản chiếu quay S_4^3 cũng như sáu phép phản chiếu tại các mặt σ_d). Những phân tử thuộc nhóm T_d như vậy là những phân tử có tính chất đối xứng đặc biệt cao. Thí dụ: CH_4, NH_4^+ .

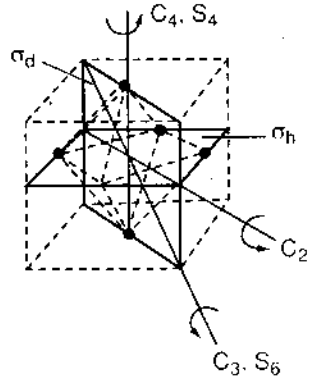
9. Nhóm O_h

Những yếu tố đối xứng đặc trưng của nhóm O_h là tập hợp của bốn C_3 , tập hợp của ba C_4 , tập hợp của ba σ_d trong đó mỗi mặt phẳng chứa hai trục C_4 và một tập hợp sáu σ_d trong đó mỗi mặt phẳng chứa một trục C_4 và chia đôi góc tạo bởi hai trục C_4 khác. Từ sự tổ hợp các yếu tố đối xứng trên còn xuất hiện các yếu tố đối xứng khác S_6, S_6^5, C_2 và i . Một sự khác nhau quan trọng giữa T_d và O_h là sự vắng mặt một tâm đối xứng đối với nhóm T_d .

(Nhóm O_h gồm có 48 phần tử: E ; phép quay C_3 và C_3^2 ; 9 phép quay C_4, C_4^2 và C_4^3 ; 6 phép quay C_2 ; phép đảo chuyển i ; 8 phép phản chiếu quay S_6 và S_6^5 ; 6 phép phản chiếu quay $C_4\sigma_h$ và $C_4^3\sigma_h$; 3 phép phản chiếu σ_h tại các mặt phẳng nằm thẳng góc với các trục bậc 4, 6 phép phản chiếu σ_v tại các mặt phẳng chứa các trục ấy).

Thí dụ về nhóm O_h : SF_6 .

(Ngoài các nhóm T_d, O_h còn nhóm I (Icosaeder) thuộc loại nhóm có đối xứng đặc biệt cao, tuy nhiên, trên thực tế những phân tử với tính chất đối xứng này rất ít tồn tại nên nhóm này ít có ý nghĩa thực tế).



Hình 2-31. Những loại yếu tố đối xứng của nhóm O_h .

Những nhóm điểm được nói đến ở trên có một số hữu hạn các phần tử. Ngoài những nhóm hữu hạn còn những nhóm điểm có một số vô hạn các phần tử. Đó là những nhóm đối xứng cầu và đối xứng trục. Tính đối xứng cầu chỉ có ý nghĩa đối với nguyên tử. Tính đối xứng trục có thể xuất hiện trong hệ thống phân tử khi các hạt nhân nguyên tử trong phân tử đều nằm trên một đường thẳng.

Đối với sự nghiên cứu về các phân tử thẳng có hai nhóm đối xứng quan trọng là nhóm $C_{\infty v}$ và nhóm $D_{\infty h}$.

10. Nhóm $C_{\infty v}$

Nhóm $C_{\infty v}$ là trường hợp giới hạn của nhóm C_{nv} khi $n \rightarrow \infty$. Nhóm này chứa tất cả các phép quay $C(\varphi)$ với những góc quay φ bất kỳ chung quanh trục đối xứng và tất cả các phép phản chiếu σ_v qua các mặt phẳng chứa các trục đối xứng. Tất cả những phân tử thẳng không có mặt phẳng đối xứng thẳng góc với trục phân tử đều thuộc nhóm $C_{\infty v}$.

Thí dụ : HCl, CO, HCN.

11. Nhóm $D_{\infty h}$

Nếu một phân tử thẳng đối xứng qua điểm tâm của nó thì phân tử sẽ có đối xứng $D_{\infty h}$. Nhóm $D_{\infty h}$ như vậy xuất hiện từ nhóm $C_{\infty v}$ với sự tồn tại một tâm đối xứng. Ở đây ngoài những phần tử của nhóm $C_{\infty v}$ còn có phép phản chiếu σ_h và những phép quay C_2 chung quanh tất cả các trục qua tâm và thẳng góc với trục phân tử.

Thí dụ : CO_2 , $CH \equiv CH$, XeF_2 , $HgCl_2$.

∴

Muốn xác định nhóm đối xứng của một phân tử với tính chất hình học đã biết ta phải xác định toàn bộ các phép đối xứng khả dĩ đối với phân tử.

Tuy nhiên, các phân tử thẳng cũng như các phân tử có đối xứng cao đặc biệt (T_d , O_h) thì rất dễ nhận biết.

Đối với các phân tử khác ta cần xác định một số yếu tố đối xứng quan trọng (ghi phía trái, sơ đồ dưới) rồi dựa vào sơ đồ "dẫn đường" để xác định nhóm điểm của phân tử.

Bắt đầu từ mũi tên đi từ trên xuống dưới, khi đến các điểm nút • ở ngã ba, nếu phân tử cần xét có yếu tố đối xứng ghi bên trái cùng hàng thì rẽ sang phải, nếu không thì rẽ sang trái. Tiếp tục bằng cách ấy cuối cùng ta sẽ biết được nhóm đối xứng của phân tử (ghi hàng cuối cùng).

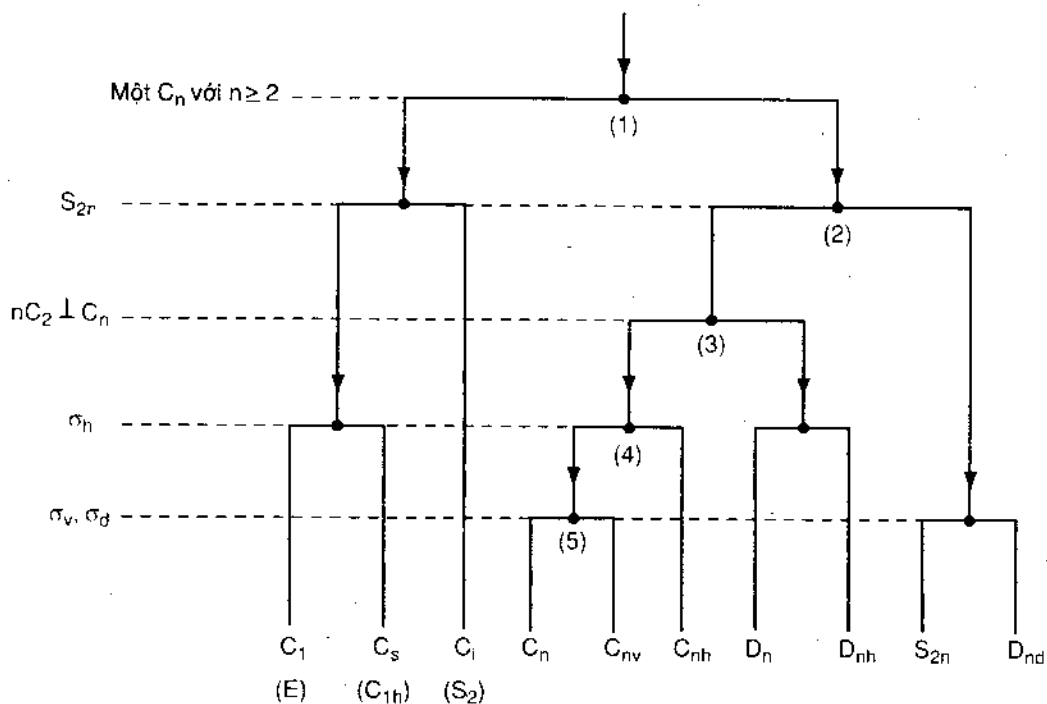
Thí dụ : Xác định nhóm đối tượng của phân tử H_2O , biết rằng phân tử này có trục đối xứng C_2 và hai mặt đối xứng σ_v và σ_v' chứa trục đối xứng.

- Vì phân tử có C_n với $n = 2$ nên đến (1) thì rẽ phải.
- Vì không có S_{2n} nên đến (2) thì rẽ trái.
- Vì phân tử không có trục C_2 thẳng góc với trục C_2 trên nên đến (3) cũng rẽ trái.
- Đến (4) cũng rẽ trái vì phân tử không có σ_h .
- Vì có σ_v nên đến (5) thì rẽ phải.



Bảng 2-4.

Sơ đồ xác định nhóm đối xứng của phân tử



Và cuối cùng ta thấy H_2O thuộc nhóm C_{2v} (vì $n = 2$).

- Cuối cùng, trong bảng 2-5 chúng ta tóm tắt những khái niệm về vấn đề cấu tạo phân tử sắp xếp theo mức độ kiến thức tăng dần.

Bảng 2-5.

Tóm tắt các khái niệm về cấu tạo nguyên tử

Khái niệm	Mức độ kiến thức
Thành phần hóa học	Lượng của từng nguyên tố (khối lượng %). Lượng của từng nguyên tố (mol %). Công thức chất. Khối lượng phân tử tương đương. Công thức phân tử.
Cấu trúc	Sự kết nối các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử.
Cấu hình	Vị trí của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử đối với nhau đối với sự phân bố tĩnh (cứng chắc).
Cấu dạng	Vị trí của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử đối với nhau đối với sự phân bố động (không cứng chắc).
Đối xứng phân tử	Các phép biến đổi đối xứng khả dĩ. Nhóm điểm.
Hình học phân tử	Sự phân bố hình học của các hạt nhân nguyên tử đối với nhau (độ dài liên kết, góc liên kết).

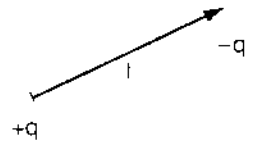
Chương 3

TÍNH CHẤT PHÂN TỬ

§ 1. SỰ PHÂN CỰC CỦA PHÂN TỬ

1 - MOMEN LƯƠNG CỰC VĨNH CỬU CỦA PHÂN TỬ

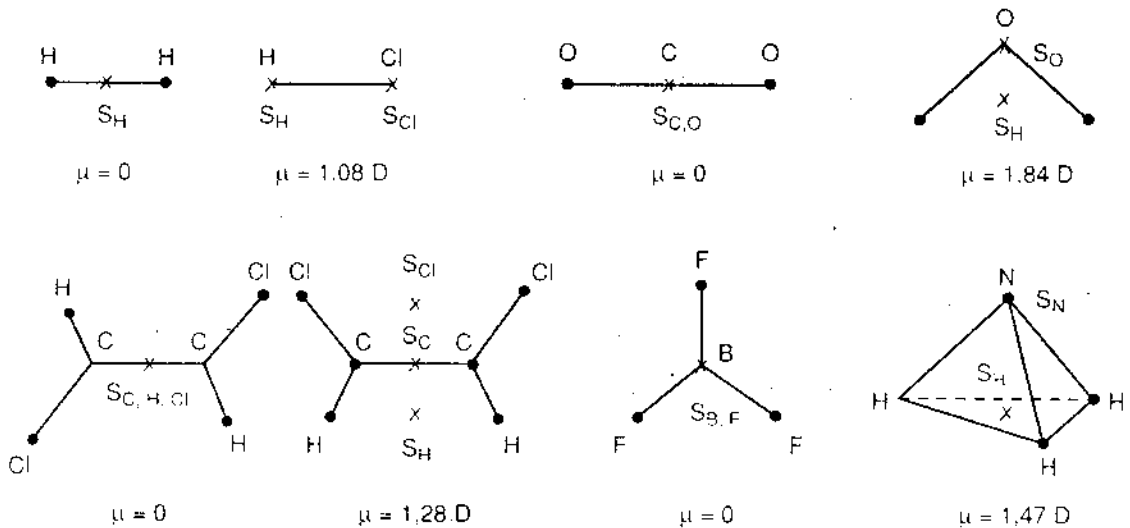
Lương cực điện. Lương cực điện là một hệ gồm hai điện tích $+q$ và $-q$ có giá trị tuyệt đối bằng nhau nhưng khác nhau về dấu và đứng cách nhau một khoảng cách l nào đó. Đại lượng đo bằng tích của điện tích q và tay đòn l của lương cực điện được gọi là *mômen lương cực điện*. Người ta thường biểu diễn mômen lương cực điện bằng một vectơ hướng theo trục lương cực từ *điện tích dương đến điện tích âm* (hình 3-1).



Hình 3-1. Mômen lương cực điện.

Trong phân tử, những hạt nhân nguyên tử là những hạt tích điện dương còn những điện tử là những hạt tích điện âm. Ta có thể hình dung rằng trong phân tử ta có thể tìm được một trọng tâm cho các hạt tích điện dương và một trọng tâm cho các hạt tích điện âm. Nếu hai trọng tâm trên trùng nhau, phân tử được gọi là *phân tử không có cực*. Trong trường hợp ngược lại, nếu hai trọng tâm trên không trùng nhau, phân tử được gọi là *phân tử có cực*. Trong trường hợp này phân tử được coi là một lương cực điện và có một *mômen lương cực vĩnh cửu*. Mômen lương cực như vậy đặc trưng cho độ có cực của phân tử.

Trong một phân tử nếu trọng tâm điện tích S_A của các hạt nhân nguyên tử **A** trùng với trọng tâm điện tích S_B của các hạt nhân nguyên tử **B**,... và trùng với trọng tâm S_Z của các hạt nhân nguyên tử **z** thì phân tử không thể có một mômen lương cực vĩnh cửu



Hình 3-2. Hình học phân tử và mômen lương cực điện.

Bảng 3-1.

Mômen lưỡng cực và khả năng phân cực hóa

Phân tử	Mômen lưỡng cực μ [D]	Khả năng phân cực hóa [cm^3]	
		Điện $\alpha_{\pi} \cdot 10^{24}$	Quang học $\alpha_{\pi, \infty} \cdot 10^{24}$
H ₂	0	0,8	0,8
N ₂	0	1,8	1,8
Cl ₂	0	4,7	4,6
Br ₂	0	7,0	7,0
I ₂	0	-	12,7
HCl	1,08	3,1	2,6
HBr	0,79	3,6	3,5
HI	0,38	5,5	5,2
CO	0,11	2,0	1,9
NO	0,15	1,9	1,7
CO ₂	0	2,9	2,6
CS ₂	0	9,0	8,1
N ₂ O	0,17	3,1	2,9
NO ₂	0,32	-	3,0
SO ₂	1,67	4,2	3,9
H ₂ O	1,84	1,5	1,3
H ₂ S	0,78	3,6	3,4
BF ₃	0	3,5	2,4
SO ₃	0	4,8	4,3
NH ₃	1,47	2,5	2,2
NF ₃	0,24	3,7	2,8
CH ₃	0	2,6	2,5
CF ₃	0	4,0	2,9
CCl ₃	0	11,2	10,2
PF ₅	0	6,1	3,7
SF ₆	0	6,2	4,5
N ₂ O ₄	0	6,7	6,5
C ₂ H ₆	0	4,5	4,4
C ₂ H ₅ OH	1,58	5,6	4,9
C ₆ H ₆	0	10,7	9,9
C ₆ H ₅ CN	4,14	13,4	12,5

Phân tử H_2 có $\mu = 0$; trọng tâm điện tích âm của các điện tử trùng với trọng tâm điện tích dương của các hạt nhân, nghĩa là nằm ở điểm giữa đường nối hai hạt nhân. Các điện tử như vậy được phân bố đồng đều cho hai hạt nhân nguyên tử. Trên cơ sở của quan điểm về liên kết, người ta nói liên kết ở đây là *liên kết không có cực*.

Phân tử HCl có $\mu \neq 0$ ($\mu = 1,08D$); trọng tâm điện tích âm như vậy không trùng với trọng tâm điện tích dương mà bị xê dịch đi một khoảng cách nhất định. Liên kết ở đây được gọi là *liên kết có cực*. Sự có cực của liên kết được giải thích chủ yếu bằng sự phân bố không đồng đều của cặp điện tử hoá trị cho hai nguyên tử. Mật độ điện tử này được tập trung nhiều ở nguyên tử, được coi là âm điện hơn. Trong hóa học, *khái niệm độ âm điện* được đưa ra để đặc trưng cho khuynh hướng kết hợp điện tử khi tạo thành liên kết, hay khả năng hút các điện tử trong phân tử của nguyên tử.

(Ý nghĩa và giới hạn của khái niệm này cũng như cách thành lập thang âm điện của các nguyên tố được nói kỹ hơn trong chương IV).

Trong phân tử (hai nguyên tử cũng như nhiều nguyên tử) liên kết giữa hai nguyên tử càng có cực nếu sự khác nhau về độ âm điện của chúng càng lớn.

Vì các nguyên tố đều có độ âm điện khác nhau nên cũng như trường hợp phân tử HCl , tất cả các phân tử hai nguyên tử dị hạch đều có một mômen lưỡng cực vĩnh cửu xác định.

Trong việc khảo sát mômen lưỡng cực của phân tử nhiều nguyên tử người ta thừa nhận là cũng như trường hợp liên kết trong phân tử hai nguyên tử, mỗi liên kết riêng rẽ trong phân tử nhiều nguyên tử cũng có một hợp phần, mômen xác định được gọi là mômen liên kết và mômen lưỡng cực của phân tử nhiều nguyên tử bằng tổng vectơ của các mômen liên kết riêng rẽ (nguyên lý cộng tính).

Trên cơ sở đó, từ các dữ kiện thực nghiệm người ta thành lập hệ thống hợp phần mômen cho các liên kết khác nhau và dựa vào hệ thống này người ta xác định mômen lưỡng cực của phân tử.

Ở đây ta cần chú ý đến phần góp (hợp phần mômen) của các cặp điện tử tự do^(*) (Thí dụ trong các phân tử NH_3 , H_2O), vì thông thường trọng tâm điện tích của đám mây điện tử của cặp điện tử tự do không trùng với hạt nhân nguyên tử.

Sự so sánh về độ âm điện của hai nguyên tử cho phép ta xác định được chiều của mômen liên kết và từ đó ta có thể xác định chiều của mômen lưỡng cực của phân tử. Điều này quan trọng vì sự xác định mômen lưỡng cực bằng thực nghiệm chỉ cho biết giá trị tuyệt đối mà không cho biết chiều của mômen.

Đối với các mômen $C - X$ (trừ $X = H$) và đối với tất cả các mômen $H - X$ thì cực âm đều hướng về nguyên tử X (thí dụ $X = O, S, N, Cl, Br, \dots$).

Ở đây ta cần nhắc lại rằng, nguyên lý cộng tính dựa trên sự thừa nhận về tính chất độc lập hay tính chất định cư của các liên kết trên cơ sở của mô hình liên kết kinh điển, chỉ có tính chất định tính gần đúng. Cũng như tất cả các hợp phần tính chất khác, mômen liên kết không hoàn toàn là một hằng số. Ảnh hưởng của các liên

(*) Điều này trước đây không được chú ý tới trong việc thành lập hệ thống mômen liên kết. Vì vậy việc sử dụng hệ thống này trong việc xác định mômen lưỡng cực của phân tử thường dẫn đến những sai lệch lớn.

kết bên cạnh cũng như của tính chất không định cư của liên kết có thể là rất lớn và không được chú ý đến.

Mặc dù với tính chất gần đúng, sự xác định mômen lưỡng cực của phân tử từ các mômen liên kết cho phép ta xét đoán về cấu hình của phân tử. Trong phương pháp này người ta xác định mômen lưỡng cực của phân tử đối với các mô hình được giả thiết khác nhau. Mô hình phù hợp với cấu hình thực của phân tử sẽ là mô hình cho giá trị mômen lưỡng cực tính được gần giá trị thực nghiệm nhất.

Dưới đây ta xét vài ví dụ đơn giản :

Như ta đã biết đicloêtilen có hai dạng đồng phân cis và trans. Đồng phân trans có $\mu = 0$ và đồng phân cis có $\mu \neq 0$ ($\mu = 1,28D$). Từ việc xác định mômen lưỡng cực bằng thực nghiệm ta dễ dàng xác định được dạng đồng phân đicloêtylen mà ta cần biết.

Phân tử benzen có tính chất đối xứng nên bản thân benzen không có cực ($\mu = 0$) nhưng những dẫn xuất đơn của benzen đều là những lưỡng cực. Bằng thực nghiệm ta có thể xác định được giá trị của mômen lưỡng cực trên và áp dụng quy tắc cộng vectơ ta có thể xác định được mômen lưỡng cực của dẫn xuất nhiều lần.

Trường hợp hai nhóm thế giống nhau (thí dụ điclobenzen) mômen lưỡng cực của các đồng phân được tính theo công thức:

$$\text{Dẫn xuất para : } \mu_p = \mu_1 - \mu_1 = 0$$

$$\text{Dẫn xuất ortho : } \mu_o = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos 60^\circ} = \mu_1 \sqrt{3}$$

$$\text{Dẫn xuất meta : } \mu_m = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos 120^\circ} = \mu_1$$

Ta giả dụ đã tổng hợp được một đồng phân của điclobenzen và cần xác định dạng của đồng phân này. Muốn vậy ta chỉ cần xác định mômen lưỡng cực của hợp chất thu được (bằng thực nghiệm). Nếu $\mu = 0$, đồng phân thu được là p-điclobenzen ; nếu $\mu \neq 0$, thì bằng cách so sánh giá trị đo được với giá trị mômen μ_1 của mônôclôbenzen ($\mu_1 = 1,53D$) ta sẽ xác định được đồng phân đó là đồng phân meta ($\mu = \mu_1 = 1,53D$) hay ortho ($\mu = \mu_1 \sqrt{3} = 2,65D$).

Trường hợp hai nhóm thế khác nhau ($\mu_1 \neq \mu_2$). Ở đây người ta phải chú ý đến chiều của vectơ mômen.

Trong trường hợp nitrôclôbenzen, các vectơ mômen đều hướng từ nhân benzen ra ngoài, mômen lưỡng cực phân tử được tính theo hệ thức :

$$\text{Dẫn xuất para : } \mu_p = \mu_1 - \mu_2$$

$$\text{Dẫn xuất ortho : } \mu_o = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1 \mu_2}$$

$$\text{Dẫn xuất meta : } \mu_m = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1 \mu_2}$$

(Mônôclôbenzen $\mu_1 = 1,53D$, Nitrôbenzen $\mu_2 = 3,9D$)

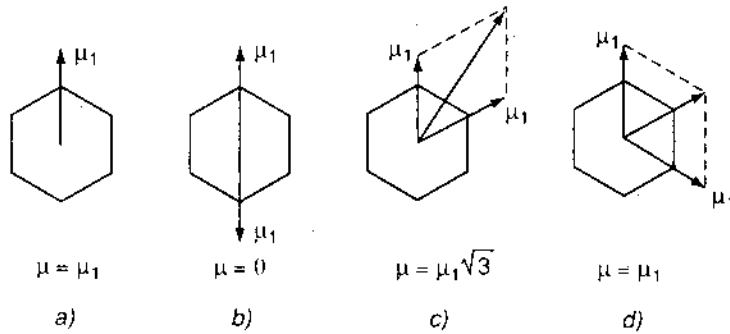
Trong trường hợp ngược lại, nếu một vectơ hướng vào nhân benzen và một vectơ khác hướng từ nhân benzen ra ngoài, thí dụ trường hợp cloanilin hay nitrôanilin mômen lưỡng cực phân tử được tính theo hệ thức:

$$\text{Dẫn xuất para : } \mu_p = \mu_1 + \mu_2$$

Dẫn xuất ortho : $\mu_o = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1\mu_2}$

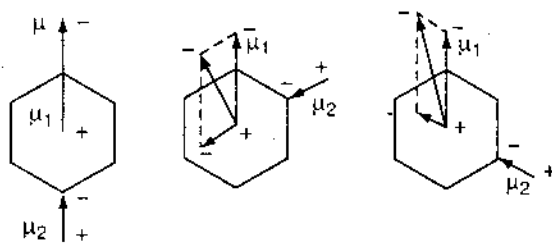
Dẫn xuất meta : $\mu_m = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1\mu_2}$

(Anilin; $\mu = 1,6D$)



Hình 3-3. Mômen lưỡng cực của dẫn xuất đơn (a) và của các dẫn xuất thế hai lần với các nhóm thế giống nhau (b), (c) và (d).

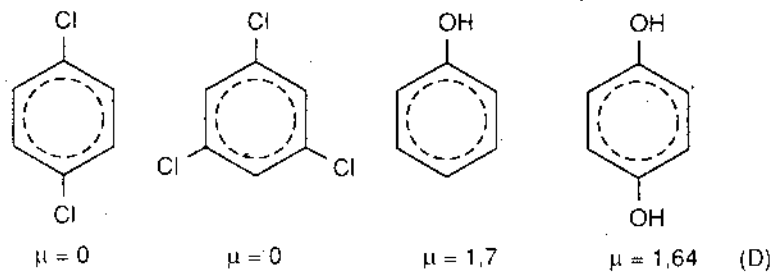
Giá trị mômen lưỡng cực của một số hợp chất hữu cơ được ghi trong bảng 3-2.



Hình 3-4. Mômen lưỡng cực của các dẫn xuất của benzen trong đó có hai nhóm thế phân cực với μ_1 và μ_2 khác nhau.

Theo các dữ kiện được ghi trong bảng 3-2 ta thấy *p*-điclobenzen và sym-triclobenzen có $\mu = 0$. Điều đó có nghĩa là các vectơ mômen của các liên kết C - Cl đều nằm trong mặt phẳng của vòng benzen.

Trong trường hợp hydroquinon, nếu những liên kết O - H đều nằm trong mặt phẳng của vòng benzen thì mômen phải bằng không. Tuy nhiên trên thực tế hydroquinon có $\mu = 1,64D$. Điều đó chứng tỏ những liên kết O - H không ở trong cùng một mặt phẳng với vòng benzen mà tạo với mặt phẳng này một góc xác định nào đó.



Hình 3-5. Mômen lưỡng cực của *p*-điclobenzen, sym-triclobenzen, quinon và hydroquinon.

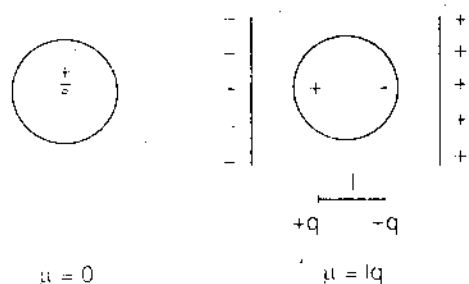
Bảng 3-2.

Mômen lưỡng cực của một số hợp chất hữu cơ (D)

Dẫn xuất của benzen	μ (thực nghiệm)	μ (tính)
Mônôclobenzen	1,53	-
<i>p</i> -Diclobenzen	0	0
<i>o</i> -Diclobenzen	2,25	2,65
<i>m</i> -Diclobenzen	1,48	1,53
Nitrôbenzen	3,9	-
<i>p</i> -Dinitrôbenzen	0	0
<i>m</i> -Dinitrôbenzen	3,7	3,9
<i>o</i> -Dinitrôbenzen	6	6,75
<i>p</i> -Nitrôclobenzen	2,55	2,37
<i>o</i> -Nitrôclobenzen	4,25	4,85
<i>m</i> -Nitrôclobenzen	3,38	3,40
Anilin	1,6	-
<i>p</i> -Nitranilin	6,5	5,5
<i>o</i> -Nitranilin	4,45	3,4
<i>m</i> -Nitranilin	4,72	4,9
sym-Triclobenzen	0	0
Quinon	1,74	-
Hydrôquinon	1,64	-

III. SỰ PHÂN CỰC HÓA PHÂN TỬ

Phân cực hoá biến dạng. Một phân tử (có cực hay không có cực) nếu được đặt trong một điện trường thì dưới tác dụng của điện trường thì sẽ có sự xô dịch đám mây điện tử (về phía dương cực) so với các hạt nhân nguyên tử và từ đó có sự xô dịch tương đối của các hạt nhân nguyên tử trong phân tử. Điện trường ngoài như vậy có tác dụng



Hình 3-6. Sự phân cực hoá cảm ứng.

làm phân cực hoá phân tử (trọng tâm điện tích âm của phân tử xô dịch về phía dương cực và trọng tâm điện tích dương xô dịch về phía âm cực) và từ đó làm xuất hiện trong phân tử một mômen lưỡng cực cảm ứng. Hiện tượng này được gọi là sự phân cực hoá cảm ứng. Vì sự phân cực ở đây xuất hiện do sự biến dạng của phân tử dưới tác dụng của điện trường nên sự phân cực hoá cảm ứng còn được gọi là sự phân cực hoá biến dạng.

Mômen lưỡng cực cảm ứng tỷ lệ thuận với cường độ điện trường. Về trị số tuyệt đối ta có:

$$\mu_{c,ur} = \alpha E$$

Hệ số tỷ lệ α được gọi là *khả năng phân cực hoá, độ cực hoá* hay *hệ số biến dạng*.

Mômen lưỡng cực cảm ứng xuất hiện trong tất cả các phân tử do tác dụng của một điện trường ngoài và được đặc trưng bởi khả năng phân cực hoá α .

Khả năng phân cực hoá α của phân tử phụ thuộc vào sự định hướng của phân tử nghĩa là có tính chất dị hướng. Vì vậy, khi nói đến khả năng phân cực hoá α của phân tử chúng ta hiểu đó chỉ là một giá trị trung bình.

Vì sự phân cực phân tử ở đây xuất hiện do sự xê dịch đám mây điện tử và sự xê dịch các nguyên tử trong phân tử nên sự phân cực hoá cảm ứng có thể được coi là bao gồm hai hiệu ứng: *Sự phân cực hoá nguyên tử* và *sự phân cực hoá điện tử*⁽²⁾. Vì lý do này nên hệ số α cũng được coi là bằng tổng độ cực hoá điện tử và độ cực hoá nguyên tử:

$$\alpha = \alpha_{d,t} + \alpha_{n,t}$$

Độ cực hoá điện tử, còn được gọi là *độ cực hoá quang học* $\alpha_{q,h}$ đặc trưng cho sự phân cực hoá điện tử và *độ cực hoá nguyên tử* đặc trưng cho sự phân cực hoá nguyên tử.

Khả năng phân cực hoá α thường được ghi theo đơn vị của hệ thống đơn vị tính điện (α_{π}). Quan hệ với đơn vị SI được xác định bằng hệ thức: $\alpha_{\pi} = \frac{a}{4\pi\epsilon}$ (ϵ là hằng số điện môi trong chân không). α_{π} có thứ nguyên của thể tích. Khả năng phân cực hoá của một số phân tử được ghi trong bảng 3-1.

Phân cực hoá định hướng. Đối với những phân tử đã có sẵn một mômen lưỡng cực vĩnh cửu (thí dụ HCl, H₂O) thì khi không có điện trường bên ngoài, do chuyển động nhiệt hỗn loạn, các mômen tổng hợp của tất cả các phân tử bằng không nhưng nếu có tác dụng của điện trường bên ngoài, các phân tử có xu hướng định hướng ứng với hướng của điện trường bên ngoài. Hiện tượng này được gọi là *sự phân cực hoá định hướng của các lưỡng cực vĩnh cửu*. Như vậy, dưới tác dụng của điện trường, trong trường hợp tổng quát, trường hợp mà phân tử đã có sẵn một mômen lưỡng cực, thì sẽ xảy ra đồng thời cả sự phân cực hoá cảm ứng và sự phân cực hoá định hướng.

Chúng ta cần lưu ý rằng sự phân cực hoá cảm ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ nhưng ngược lại, sự phân cực hoá định hướng thì phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng thì sự phân cực hoá định hướng càng yếu vì khi nhiệt độ tăng, sự chuyển động nhiệt của các phân tử cũng tăng và do đó sự định hướng ổn định của các phân tử bị cản trở.

Độ phân cực hoá. Những đại lượng được nói ở trên như mômen lưỡng cực vĩnh cửu và khả năng phân cực hoá là những tính chất của từng phân tử (những tính chất vi mô). Trên thực tế, chúng ta không thể khảo sát từng phân tử riêng rẽ mà trong việc nghiên cứu chúng ta phải sử dụng một lượng chất nào đó bao gồm một số rất lớn phân tử nghĩa là khảo sát tính chất vĩ mô có thể quan sát được. Vì tính chất vĩ mô thể hiện ở tính chất vĩ mô nên giữa tính chất vĩ mô và tính chất vi mô có một quan hệ xác định và nếu biết được quan hệ này thì từ những tính chất vĩ mô quan sát được ta có thể suy ra tính chất vi mô của chất.

33.98.98.5
 33.98.98.5
 33.98.98.5
 33.98.98.5
 33.98.98.5

Nếu một chất được đưa vào trong một điện trường thì những lưỡng cực điện của phân tử được định hướng theo hướng của trường ngoài (như ta đã biết, cả những phân tử không có cực khi được đặt trong điện trường ngoài cũng có một mômen lưỡng cực cảm ứng). Do đó điện trường ngoài bị yếu đi. Sự giảm cường độ của điện trường được đặc trưng bằng một đại lượng (vĩ mô) được gọi là *hằng số điện môi* ϵ (Hằng số điện môi được định nghĩa là tỷ số giữa cường độ điện trường ở chân không và cường độ điện trường trong chất khảo sát).

Đối với những hợp chất mà phân tử của chúng không có sẵn một mômen lưỡng cực vĩnh cửu thì dưới tác dụng của điện trường, phân tử chỉ chịu sự phân cực hóa cảm ứng đặc trưng bằng khả năng phân cực hoá α . Bằng con đường nửa thực nghiệm O.F. Mosotti (Môzôt-ti, 1850) và R. Clausius (Cờ-lao-zi-út, 1879) đã thiết lập được phương trình liên hệ giữa hằng số điện môi (đại lượng vĩ mô) của chất và khả năng phân cực hoá (đại lượng vĩ mô) của phân tử.

$$P_{c.u} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_\pi$$

(trong đó, M là phân tử khối, d là tỷ khối, N_A là hằng số Avogadro).

Đại lượng $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = 2,52 \cdot 10^{24} \alpha_\pi$ [ml] được gọi là *độ phân cực hóa mol*.

Vì hằng số điện môi ϵ là một đại lượng không có thứ nguyên, còn $\frac{M}{d} = V$ là thể tích

mol nên độ phân cực hoá mol P và hệ số biến dạng α đều có thứ nguyên của thể tích. Điều này không có gì ngạc nhiên vì sự phân cực hoá biến dạng xuất hiện do sự xê dịch đám mây điện tử và sự xê dịch các nguyên tử trong phân tử nghĩa là do sự biến dạng của một thể tích dưới tác dụng của điện trường ngoài.

Khả năng phân cực hoá $\alpha = \alpha_{dt} + \alpha_{nt}$, có độ lớn vào khoảng độ lớn của thể tích phân tử ($\sim 10^{-24} \text{ cm}^3$) và $P_{c.u}$ cũng có giá trị tương đương với thể tích của các phân tử trong một mol phân tử.

Đối với những chất mà phân tử đã có sẵn một mômen lưỡng cực vĩnh cửu thì dưới tác dụng của điện trường, phân tử chịu cả sự phân cực hoá biến dạng và cả sự phân cực hoá định hướng. Năm 1912, Debye thiết lập được phương trình liên hệ giữa độ phân cực hoá mol (đại lượng vĩ mô), hệ số biến dạng và mômen lưỡng cực vĩnh cửu (các đại lượng vĩ mô).

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha_\pi + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Phương trình này được gọi là *phương trình Debye* (k = hằng số Boltzmann, T = nhiệt độ tuyệt đối).

Phương trình này còn có thể viết

$$P = P_{c.u} + P_{d.h}$$

- Độ phân cực hoa định hướng: $P_{d,h} = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}$ phụ thuộc vào nhiệt độ và chi tồn tại đối với những chất mà phân tử có mômen lưỡng cực vĩnh cửu μ .

Đối với những chất không có cực ($\mu = 0$) ta sẽ có :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{\pi} = P_{c.v.}$$

nghĩa là ta có phương trình Mosotti - Clausius.

Vì $\alpha = \alpha_{d,t} = \alpha_{n,t}$ nên ta có :

$$\begin{aligned} P_{c.v.} &= \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{\pi} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{(\pi)d,t} + \alpha_{(\pi)n,t}) = \\ &= \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{(\pi)d,t} + \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{(\pi)n,t} = P_{d,t} + P_{n,t} \end{aligned}$$

Độ phân cực hóa cảm ứng bằng tổng độ phân cực hoá điện tử và độ phân cực hoá nguyên tử. Độ phân cực hoá nguyên tử có giá trị rất nhỏ so với độ phân cực hoá điện tử.

Phương trình Debye chỉ đúng chính xác đối với những chất có cực ở thể khí hoặc đối với những dung dịch rất loãng của chất có cực tan trong những dung môi không cực.

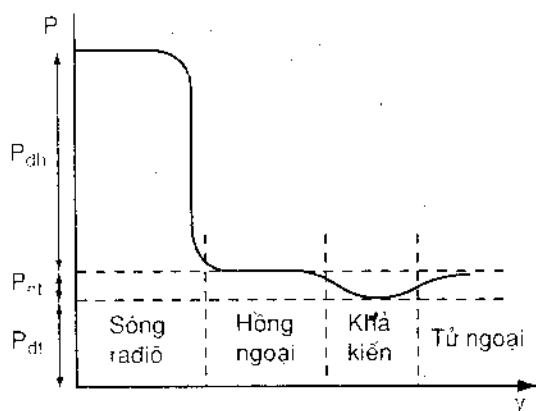
Nhìn vào phương trình này (có dạng $P = a + \frac{b}{T}$) ta thấy có khả năng xác định mômen lưỡng cực μ của một chất bằng cách đo hằng số điện môi ϵ và tỷ khối d của chất khảo sát tại một số nhiệt độ khác nhau.

Ảnh hưởng của tần số điện trường xoay chiều đối với sự phân cực hoá phân tử. Chúng ta đã biết rằng sự phân cực hoá phân tử được tìm thấy do ba nguyên nhân : sự chuyển dịch đám mây điện tử, sự chuyển dịch hạt nhân nguyên tử và sự xoay hướng phân tử. Trong ba loại hạt trên (phân tử, nguyên tử và điện tử) thì phân tử có mômen quán tính lớn nhất và điện tử có khối lượng nhỏ nhất. Vì vậy dưới tác dụng của một lực, điện tử dễ bị xô dịch nhất và ngược lại phân tử chuyển động (xoay hướng) chậm nhất. Vì lý do này tần số xoay chiều của điện trường có ảnh hưởng đến sự phân cực hóa phân tử.

Trong trường hợp điện trường không đổi hay nếu tần số xoay chiều của điện trường nhỏ (tần số ứng với tần số của sóng radiô) sự phân cực hóa gồm cả ba thành phần: sự phân cực hóa điện tử, sự phân cực hóa nguyên tử và sự phân cực hóa định hướng phân tử.

Khi tần số của điện trường xoay chiều lớn hơn (tần số ứng với tần số của bức xạ hồng ngoại) sẽ không xảy ra sự phân cực hóa xoay hướng vì phân tử phân cực không xoay hướng kịp với vận tốc xoay chiều của điện trường.

Đối với những tần số lớn (ứng với tần số của bức xạ thuộc miền khả kiến) thì không



Hình 3-7. Sự phụ thuộc của độ phân cực hóa của phân tử vào tần số của điện trường xoay chiều.

những không có sự phân cực xoay hướng mà cả sự phân cực nguyên tử cũng không xảy ra. Trong trường hợp đó, điện trường chỉ có tác dụng làm chuyển dịch đám mây điện tử nghĩa là gây nên sự phân cực hóa điện tử.

Độ khúc xạ phân tử. Chúng ta đã biết rằng theo thuyết điện tử của Maxwell thì bức xạ nói chung hay ánh sáng (bức xạ điện tử trong miền khả kiến) nói riêng gồm có hai thành phần: điện trường và từ trường.

Điện trường và từ trường luôn luôn dao động vuông góc với nhau và truyền đi

trong không gian tạo thành sóng điện từ

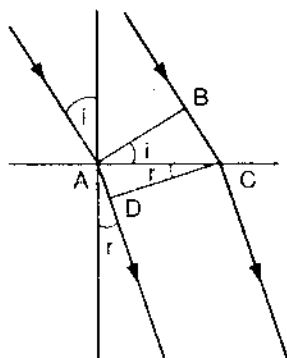
Khi gặp vật chất, điện trường này cũng có tác dụng làm phân cực hóa các phân tử. Tuy nhiên, như ta đã biết, tần số xoay chiều của điện trường ánh sáng (bức xạ miền khả kiến) rất lớn ($\nu \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$) nên ánh sáng chỉ có tác dụng gây nên sự phân cực hóa điện tử (P_{dt}) của phân tử.

Khi gặp vật chất, do tác dụng tương hỗ giữa ánh sáng và lớp vỏ điện tử nên vận tốc của ánh sáng giảm.

Tác dụng tương hỗ này ở những môi trường khác nhau thì khác nhau vì khả năng phân cực hóa của các phân tử trong các môi trường khác nhau thì khác nhau. Vì vậy, ánh sáng truyền đi trong các môi trường khác nhau với những vận tốc khác nhau.

Nếu gọi c là vận tốc của ánh sáng trong chân không và c' là vận tốc của ánh sáng trong một môi trường nào đó thì tỷ số giữa hai vận tốc này chính là hệ số chiết suất n của môi trường (xem hình 3-8).

$$n = \frac{c}{c'} ; \quad (c' < c \rightarrow n > 1)$$



Hình 3-8. Sự khúc xạ ánh sáng.

Ta thấy chiết suất n sẽ càng lớn nếu sự phân cực hóa càng mạnh hay khả năng phân cực hóa của phân tử càng lớn. Vì vậy, cũng như hằng số điện môi ϵ , chiết suất n của chất cũng phụ thuộc vào khả năng phân cực hóa α_{dt} của phân tử. Theo hệ thức của Maxwell thì trong trường hợp ánh sáng có bước sóng lớn, hằng số điện môi bằng bình phương hệ số chiết suất n .

$$\epsilon = n_{\infty}^2$$

n_{∞} là hệ số chiết suất của chất khảo sát đối với bức xạ có λ lớn (trên thực tế người ta thường dùng λ_D của Na và trong trường hợp cần thiết có thể sử dụng phương pháp ngoại suy để xác định chiết suất n ở bước sóng lớn).

Vì điện trường của ánh sáng chỉ có tác dụng gây nên sự phân cực hóa điện tử nên dưới tác dụng của ánh sáng, độ phân cực hóa phân tử trùng với độ phân cực hóa điện tử. Cũng vì lý do trên nên độ phân cực hóa điện tử $\alpha_{d,t}$ còn được gọi là độ phân cực hóa quang học $\alpha_{q,h}$.

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{(\pi)d,t} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{(\pi)q,h}$$

Thay ϵ bằng n^2 (hệ thức Maxwell) vào phương trình này ta được:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{(\pi)q,h} \equiv R$$

Phương trình này được gọi là phương trình Lorentz - Lorentz (Lô-ren - Lo-ren).

Phương trình này cho ta thấy sự liên hệ giữa hệ số chiết suất của chất và khả năng phân cực hóa điện tử của phân tử.

Đại lượng $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ do Lorentz - Lorentz đưa ra năm 1880 được gọi là *độ khúc xạ mol* hay độ khúc xạ phân tử. Về thực chất, độ khúc xạ phân tử không khác gì độ phân cực hóa điện tử. Vì vậy, cũng như độ phân cực hóa điện tử, độ khúc xạ mol cũng có thứ nguyên của thể tích và thường được biểu diễn bằng cm^3 hay ml.

Như chúng ta đã biết, khả năng phân cực hóa điện tử $\alpha_{d,t}$ đặc trưng cho sự biến dạng đám mây điện tử của phân tử và có giá trị nằm trong khoảng độ lớn của thể tích phân tử ($\sim 10^{-24} \text{ cm}^3$).

Nếu một cách gần đúng ta coi phân tử có dạng hình cầu bán kính r và giả thiết $\alpha_{d,t} \approx r^3$ thì $\frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{(\pi)d,t}$ tương đương với thể tích riêng của phân tử và $R = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{(\pi)d,t}$ tương đương với thể tích riêng của tất cả các phân tử chứa trong một mol chất khảo sát. Với một mức độ gần đúng, việc xác định độ khúc xạ mol của nhiều chất cho phép ta chấp nhận giả thiết trên.

Độ khúc xạ phân tử và cấu tạo phân tử. Trong phần trên chúng ta thấy rằng độ khúc xạ phân tử R tương đương với thể tích riêng của các phân tử chứa trong một mol phân tử và mặt khác, một cách gần đúng người ta có thể coi thể tích của phân tử bằng tổng thể tích của các nguyên tử nên đối với độ khúc xạ phân tử người ta cũng có thể áp dụng nguyên lý cộng tính và thiết lập hệ thống các hợp phần về độ khúc xạ để trên cơ sở đó có thể tính độ khúc xạ của phân tử bằng cách cộng các hợp phần độ khúc xạ nguyên tử (độ khúc xạ nguyên tử) và các hợp phần độ khúc xạ liên kết (độ khúc xạ liên kết) của các nguyên tử và của các liên kết đặc biệt trong phân tử.

Vì độ khúc xạ phân tử phụ thuộc vào cấu trúc của phân tử nên độ khúc xạ nguyên tử của một nguyên tử nào đó, thí dụ của oxy có thể có nhiều giá trị khác nhau tùy theo nguyên tử này thuộc nhóm hydroxyl, cacbonyl hay tạo thành liên kết éte.

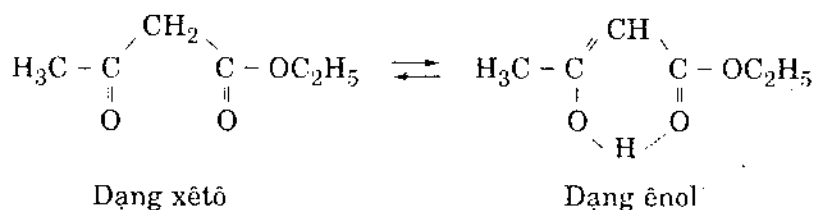
Bảng 3-3.

**Những hợp phần độ khúc xạ của một số nguyên tử và liên kết
(đối với vạch D của Na)**

Nguyên tử hay liên kết	R [m ^l]
C	2,418
H	1,100
O = (cacbonyl)	2,211
O < (ête)	1,643
O - (hydrôxyl)	1,525
F	0,997
Cl	5,967
Br	8,865
I	13,900
= NR (amin bậc nhất)	2,322
- NR ₂ (amin bậc hai)	2,502
NR ₃ (amin bậc ba)	2,840
- NR ₂ (imit)	3,776
= (liên kết êtilen)	1,733
≡ (liên kết axêtilen)	2,398
N ≡ C - (nitril)	3,118

Với những tài liệu được ghi trong bảng 3-3 người ta có thể tính độ khúc xạ mol của một hợp chất nào đó trên cơ sở của những mô hình được giả định và so sánh những giá trị thu được với giá trị thực nghiệm. Mô hình nào cho giá trị gần nhất với giá trị thực nghiệm sẽ được coi là mô hình phù hợp với mô hình thực của phân tử. Đây cũng là một phương pháp phụ thêm sử dụng trong việc xét đoán cấu trúc phân tử của các hợp chất hữu cơ.

Áp dụng nguyên lý cộng tính về độ khúc xạ phân tử người ta có thể xác định hằng số cân bằng hồ biến của một hợp chất, thí dụ của êtylaxêtoaxetat:



Đối với dạng xêto ta có:

$$\begin{aligned} 6R_C &= 6 \cdot 2,418 = 14,508 \\ 10R_H &= 10 \cdot 1,100 = 11,000 \\ 2R_{0-} &= 2 \cdot 2,911 = 4,422 \\ R_{0<} &= 1 \cdot 1,643 = 1,643 \end{aligned}$$

$$R = 31,573 \text{ ml}$$

Đối với dạng ênol ta có:

$$\begin{aligned} 6R_e &= 6 \cdot 2,418 = 14,508 \\ 10R_H &= 10 \cdot 1,100 = 11,000 \\ R_{0=} &= 2,911 \\ R_{0-} &= 1,525 \\ R_{0<} &= 1,643 \\ R_{\gamma} &= 1,733 \end{aligned}$$

$$R = 32,620 \text{ ml}$$

Khi xác định độ khúc xạ phân tử (bằng cách đo chiết suất n) ta sẽ được một giá trị nằm giữa hai giá trị trên. Từ những giá trị này ta có thể xác định được thành phần của hai dạng ở trạng thái cân bằng và từ đó tính ra được hằng số cân bằng hồ biến:

$$K_{c,b} = \frac{[\text{ênol}]}{[\text{xêto}]}$$

Như chúng ta vẫn nhấn mạnh, nguyên lý cộng tính về độ khúc xạ phân tử cũng như về các đại lượng đã được nói đến chỉ có tính chất gần đúng. Tuy nhiên, trong một số trường hợp giá trị tính được rất phù hợp với giá trị thực nghiệm.

Thí dụ, đối với axit propanoic C_2H_5COOH ($M = 74,05$). Từ thực nghiệm ta được: $d = 0,9871$ (ở $19,9^\circ C$) và $n_D = 1,38736$. Do đó ta có:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{(1,38736)^2 - 1}{(1,38736)^2 + 2} \cdot \frac{74,05}{0,9871} = 17,68 \text{ ml}$$

Nếu áp dụng nguyên lý cộng tính ta sẽ được:

$$3R_C = 3 \cdot 2,418 = 7,254$$

$$6R_H = 6 \cdot 1,100 = 6,600$$

$$R_{0-} = 1 \cdot 1,525 = 1,525$$

$$R_{0=} = 1 \cdot 2,211 = 2,211$$

$$R = 17,590 \text{ ml}$$

Giá trị này như vậy phù hợp khá tốt với giá trị thực nghiệm. Sự khác nhau ở đây chỉ bằng 0,1 ml.

Vì nguyên lý cộng tính chỉ có tính chất gần đúng nên trong nhiều trường hợp giá trị thực nghiệm về độ khúc xạ lớn hơn hay nhỏ hơn một cách bất thường so với giá trị tính được. Giá trị sai lệch thường được ký hiệu là EM với định nghĩa:

$$EM = R_{\text{thực nghiệm}} - R_{\text{tính}}$$

Sự tăng bất thường^(*) thường được gặp trong những hợp chất mà trong phân tử có những liên kết liên hợp mạch hở. Thí dụ, đối với butadien (1,3) ta có: $EM = +1,40$.

(*) Thường được gọi là độ tăng quang học (Exaltation optique).

2009.03.09
 2009.03.09
 2009.03.09
 2009.03.09
 2009.03.09

Những liên kết liên hợp trong các hệ vòng thường dẫn đến sự giảm bất thường⁽¹⁾ độ khúc xạ phân tử. Thí dụ, đối với benzen ta có $EM = -0,16$.

§ 2. TÍNH CHẤT TỪ CỦA PHÂN TỬ

I - MÔMEN TỪ VĨNH CỬU

Cũng như trong trường hợp nguyên tử, ứng với một mômen cơ học tổng hợp của hệ thống điện tử trong phân tử có một mômen từ vĩnh cửu μ_m ⁽²⁾.

Mômen từ vĩnh cửu luôn luôn tồn tại ở những phân tử có những điện tử không ghép đôi (điện tử độc thân) như trong những gốc tự do (thí dụ: NO, $(C_6H_5 - C_6H_4)_3C$ trong nhiều ion phức của các nguyên tố chuyển tiếp (thí dụ: $[FeF_6]^{3-}$) và trong một số phân tử như O_2 , NO_2 , v.v...

Đối với những phân tử mà mômen động lượng orbital bằng không thì mômen từ của phân tử chỉ do mômen spin quyết định. Trong những trường hợp này, giữa spin toàn bộ S và mômen từ có hệ thức:

$$\mu_m = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

Trong đó, μ_B được gọi là manhêton Bohr, $\mu_B = 9,2732.10^{-24} \text{JT}^{-1}$.

Những mômen từ của một số phân tử xác định bằng thực nghiệm được ghi trong bảng 3-4.

Bảng 3-4.

Mômen từ của một số phân tử

Công thức	μ_m/μ_B	Công thức	μ_m/μ_B
O_2	2,85	$(C_6H_5 - C_6H_4)_3C$	1,75 •
NO	1,83	$(NH_4)_3[FeF_6]$	5,88
NO_2	1,83	$K_3[Fe(CN)_6]$	2,33
N_2O	0	$[Ni(NH_3)_4]SO_4$	2,63
KO_2	1,84	$K_2[Ni(CN)_4]$	0

II - MÔMEN TỪ CẢM ỨNG

Khi phân tử được đặt trong một từ trường ngoài thì từ trường ngoài sẽ làm phát sinh ở các điện tử một mômen động lượng phụ thêm theo chiều của từ trường

(1) Thường được gọi là độ giảm quang học (Dépression optique).

(2) Nhiệt hạt nhân nguyên tử cũng có một mômen từ. Tuy nhiên, mômen này rất nhỏ so với mômen từ của lớp vỏ điện tử và vì vậy có thể bỏ qua.

1884
 1885
 1886
 1887
 1888
 1889
 1890
 1891
 1892
 1893
 1894
 1895
 1896
 1897
 1898
 1899
 1900

và từ đó xuất hiện một từ trường cảm ứng ngược chiều với từ trường ngoài.

Dưới tác dụng của một từ trường ngoài, trong mọi phân tử đều xuất hiện một mômen từ cảm ứng.

Mômen từ cảm ứng của phân tử (đại lượng vĩ mô) được thể hiện ở đại lượng vĩ mô được gọi là độ cảm từ $\chi^{(*)}$.

Độ cảm từ tỷ lệ với lực của từ trường không đều (cường độ từ trường giảm liên tục theo một chiều xác định) tác dụng vào mẫu chất.

III - CHẤT NGHỊCH TỪ

Đối với mọi chất (phân tử có hay không có mômen từ vĩnh cửu), từ trường ngoài làm phát sinh trong phân tử một mômen từ cảm ứng hướng ngược chiều với từ trường (mômen từ của mỗi điện tử biến đổi một đại lượng âm). Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng nghịch từ* (diamagnétisme). Hiện tượng nghịch từ như vậy đã làm phát sinh độ cảm từ âm $\chi_{\text{đĩa}} < 0$.

Những chất mà phân tử không có mômen từ vĩnh cửu như vậy có $\chi < 0$. Trong một từ trường không đều lực tác dụng vào mẫu chất theo chiều giảm của cường độ từ trường (hình 3-9b). Do đó mẫu chất sẽ bị đẩy bởi nam châm. Những chất này được gọi là *những chất nghịch từ*. Những chất mà phân tử của chúng không có những điện tử độc thân (không có mômen từ vĩnh cửu) đều là nghịch từ (thí dụ H_2 , CO_2 , H_2O , v.v...).

Độ cảm từ của các chất nghịch từ có giá trị tuyệt đối rất nhỏ (xem bảng 3-5).

Bảng 3-5.

Độ cảm từ mol của một số chất nghịch từ

Công thức	$-\chi \cdot 10^6$	Công thức	$-\chi \cdot 10^6$
H_2	4,0	H_2O	13,00
HCl	22,6	NH_3	18,2
HBr	32,9	CH_4	17,6
HI	17,7	C_2H_6	27,1
CO	9,8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	33,7
CO_2	20,8	C_6H_6	54,8

(*) $\chi = \frac{I_m}{H}$ (I_m = độ từ hóa, H = cường độ từ trường ngoài), χ là độ cảm từ đối với đơn vị thể tích,

$\chi = \frac{\chi M}{d}$ là độ cảm từ mol.

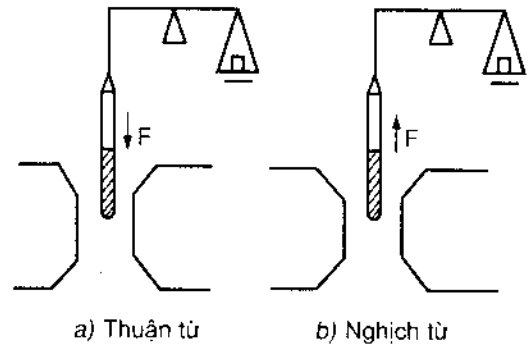
Năm 1895, Pierre Curie (Pi-e Quy-ri) đã tìm ra hai định luật về chất nghịch từ :

1. Độ cảm từ của chất nghịch từ hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ.
2. Độ cảm từ của chất nghịch từ cũng hầu như không phụ thuộc vào trạng thái tập hợp (rắn, lỏng, khí) của chất đó.

Năm 1909, Pascal (Pa-xcan) cũng cho thấy rằng độ cảm từ của những phân tử nghịch từ tuân theo nguyên lý cộng tính : Độ cảm từ mol χ của những phân tử nghịch từ bằng tổng các hợp phần (phần góp) nguyên tử (đối với nguyên tử cacbon $\chi_C = -6,00 \cdot 10^{-6}$; đối với nguyên tử hydro $\chi_H = -2,93 \cdot 10^{-6}$) và các hợp phần cấu tạo (như những liên kết $C = C$, $C \equiv C$ và những vòng). Thí dụ đối với hexan C_6H_{14} :

$$\chi = 6\chi_C + 14\chi_H = - (6 \cdot 6,00 + 14 \cdot 2,93) 10^{-6} = -77,00 \cdot 10^{-6}$$

(giá trị thực nghiệm: $\chi = -77,1 \cdot 10^{-6}$).



Hình 3-9. Lực tác dụng vào chất thuận từ và nghịch từ trong từ trường không đều (cân từ Gouy).

IV - CHẤT THUẬN TỪ

Đối với những chất mà phân tử có sẵn một mômen từ vĩnh cửu thì khi không có trường ngoài, các trạng thái spin khác nhau bị suy biến và do đó có xác suất như nhau nên xét về toàn bộ, chất không có mômen từ. Khi đặt các chất này vào trong một từ trường ngoài thì từ trường làm mất sự suy biến, các trạng thái năng lượng thấp bị chiếm cứ trước và do đó xuất hiện một phương ưu tiên xác định của lưỡng cực từ. Mômen từ được định hướng theo trường ngoài. Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng thuận từ* (paramagnétisme). Hiện tượng thuận từ làm phát sinh một độ cảm từ dương $\chi_{para} > 0$.

Ta cần nhớ rằng đối với các phân tử này vẫn có hiện tượng nghịch từ. Tuy nhiên, vì giá trị tuyệt đối $|\chi_{dia}|$ nhỏ hơn nhiều so với $|\chi_{para}|$, nên những chất mà phân tử có mômen từ vĩnh cửu đều có độ cảm từ dương : $\chi > 0$ ($\chi = \chi_{para} + \chi_{dia}$). Trong một từ trường không đều, lực tác dụng vào mẫu chất theo chiều tăng của cường độ từ trường (hình 3-9a). Do đó mẫu chất sẽ bị hút bởi nam châm. Những chất này được gọi là những *chất thuận từ*.

Ta đã biết, tính nghịch từ hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ nhưng tính thuận từ thì giảm khi nhiệt độ tăng (do xu hướng phân bố đều của các trạng thái).

Sự quan hệ giữa tính chất χ_{para} (đại lượng vĩ mô) và tính chất phân tử μ_m (đại lượng vi mô) có thể được biểu diễn một cách gần đúng bằng hệ thức Langevin:

$$\chi_{para} \approx \mu_0 N_A \frac{\mu_m^2}{3kT}$$

trong đó, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$ (hằng số từ thẩm của chân không).

Trong các chất rắn, mômen từ vĩnh cửu của phân tử, ion hay nguyên tử có thể dẫn đến tính sắt từ ($\chi = 1 - 10^2$, mạng lưới tinh thể có những điện tử với spin song song), hay phản sắt từ ($\chi = 10^{-1} - 10^{-4}$, mạng lưới tinh thể có những điện tử với spin đối song).

§ 3. NHỮNG TRẠNG THÁI KÍCH THÍCH CỦA PHÂN TỬ VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÂN TỬ

Trong phân tử, ngoài chuyển động tịnh tiến còn có chuyển động quay, chuyển động dao động và chuyển động điện tử (sự thay đổi trạng thái của hệ thống điện tử). Ứng với các loại chuyển động trên, ngoài động năng, phân tử còn có năng lượng quay, năng lượng dao động và năng lượng kích thích điện tử.

Năng lượng quay, năng lượng dao động và năng lượng kích thích điện tử đều được lượng tử hóa nghĩa là chỉ nhận những giá trị gián đoạn xác định.

Khi được cung cấp năng lượng, phân tử được chuyển từ trạng thái cơ bản (trạng thái có năng lượng thấp nhất) lên những trạng thái năng lượng cao. Khi đó phân tử ở trạng thái kích thích.

Phân tử có thể được kích thích bởi bức xạ điện từ. Dưới tác dụng tương hỗ giữa bức xạ điện từ và vật chất ở cả ba trạng thái, ngoài sự biến đổi trạng thái điện tử (như trong trường hợp nguyên tử), đối với phân tử còn có thể có sự biến đổi trạng thái quay và trạng thái dao động.

Vì các mức năng lượng quay nằm gần nhau nên sự kích thích các trạng thái quay đòi hỏi một năng lượng nhỏ ứng với năng lượng của bức xạ thuộc miền hồng ngoại xa hay vi sóng. Sự kích thích các trạng thái dao động đòi hỏi một năng lượng lớn hơn, ứng với năng lượng của các quang tử nằm trong miền hồng ngoại gần và giữa.

Sự kích thích các trạng thái điện tử của phân tử đòi hỏi sự hấp thụ bức xạ thuộc miền khả kiến hay tử ngoại có năng lượng lớn hơn.

Trong phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử người ta nghiên cứu sự phụ thuộc của độ hấp thụ vào tần số hay bước sóng của bức xạ. Ở đây người ta phân biệt quang phổ quay, quang phổ dao động và quang phổ điện tử phân tử.

Quang phổ phát xạ phân tử thường rất ít khi thu được vì phân tử khi được kích thích điện thường phân ly hay giải phóng năng lượng kích thích bằng nhiều cách khác nhau. Trong quang phổ ngọn lửa của canxi clorua chẳng hạn thì ngoài những đám của CaCl_2 còn có những đám của CaO (do phản ứng với ôxy của không khí) và những vạch của nguyên tử canxi (do hiện tượng phân ly phân tử). Khi năng lượng được cung cấp là năng lượng nhiệt thì hầu hết các phân tử bị phân ly trước khi hiện tượng ion hóa xảy ra.

Khi được chiếu bằng bức xạ có năng lượng lớn như bức xạ tử ngoại hay bức xạ rơngen thì những điện tử có thể được giải phóng khỏi phân tử (hiệu ứng quang). Trong



phương pháp quang phổ quang điện tử người ta đo năng lượng của các điện tử được giải phóng (điện tử quang) và từ quang phổ người ta có thể xác định được các mức năng lượng của từng điện tử trong phân tử.

Trong phương pháp *quang phổ va chạm điện tử* người ta cho phóng những điện tử có năng lượng đồng nhất ($E \approx 50\text{eV}$) vào chất nghiên cứu và khảo sát sự phân bố động năng của các điện tử sau khi tương tác với phân tử. Từ đó người ta có thể nghiên cứu các quá trình phân ly hay ion hóa cũng như các trạng thái kích thích điện tử.

Chúng ta đã biết, nếu phân tử (thuận từ) được đặt trong một từ trường thì sẽ xảy ra sự mất suy biến của các trạng thái spin. Với những thiết bị đo lường thích hợp người ta có thể xác định hiệu các mức năng lượng của các trạng thái spin điện tử hay của các trạng thái spin hạt nhân (hiệu các mức năng lượng này rất nhỏ). Phương pháp nghiên cứu này được gọi là *phương pháp cộng hưởng thuận từ điện tử hay phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân*.

6-B3-8-82
1-N-8-82
1-N-8-82

Chương 4

MỘT SỐ KHÁI NIỆM VỀ LIÊN KẾT, Ý NGHĨA VÀ GIỚI HẠN

§ 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trước khi có cơ học lượng tử, một số khái niệm về liên kết và cấu tạo phân tử đã được hình thành trong khuôn khổ của lý thuyết kinh điển.

Vì không có cơ sở lý thuyết vững chắc nên những khái niệm này, được đưa ra trước đây, không có gì khác hơn là sự khái quát hóa những kinh nghiệm hóa học với một nội dung và một giới hạn không được xác định rõ ràng.

Theo quan điểm của cơ học lượng tử thì phân tử là một hệ thống thống nhất, trong đó có những tương tác giữa các điện tử và các hạt nhân nguyên tử.

Về nguyên tắc, từ việc giải phương trình Schroedinger người ta có thể xác định được các hàm sóng mô tả các trạng thái của phân tử và từ đó có thể giải thích các tính chất của phân tử.

Tuy nhiên, trên thực tế, vì việc giải chính xác phương trình Schroedinger chỉ thực hiện được đối với hệ phân tử thực đơn giản nên người ta phải xây dựng các phương pháp khảo sát gần đúng cơ học lượng tử và trên cơ sở đó nhiều khái niệm kinh điển đã được sử dụng để xây dựng các mô hình cơ học lượng tử. Ngoài ra, một số khái niệm kinh điển cũng được sử dụng trong việc giải thích định tính một số tính chất của phân tử cũng như trong việc xét đoán gần đúng về sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử.

Vì vậy, trước khi tìm hiểu các lý thuyết mới về phân tử và liên kết hóa học ta cần xét một số khái niệm về liên kết cũng như xác định ý nghĩa và giới hạn của chúng.

§ 2. CÁC LOẠI LIÊN KẾT

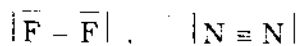
Trong việc mô tả định tính sự kết nối các nguyên tử trong phân tử, hiện tại người ta vẫn sử dụng các quan điểm kinh điển về các loại giới hạn của liên kết hóa học:

1. Liên kết nguyên tử
2. Liên kết ion
3. Liên kết kim loại
4. Tác dụng tương hỗ giữa các phân tử.

Các quan hệ về liên kết thực tế trong các hợp chất được coi là sự tổ hợp của các loại liên kết trên.

Liên kết nguyên tử. Trong liên kết nguyên tử (hay liên kết cộng hóa trị thuần

tử) được thừa nhận là có những điện tử hay những cặp điện tử chung thuộc hai nguyên tử với mức độ như nhau. Bằng cách này, trong nhiều trường hợp, các nguyên tử đạt được cấu hình với 8 điện tử ở lớp hóa trị giống như cấu hình của các khí hiếm. Thí dụ:



(Quy tắc trên được gọi là *quy tắc bát tử*, quy tắc này được đưa ra trong khuôn khổ của thuyết điện tử về hóa trị của Lewis; ta sẽ xét kỹ hơn về giới hạn của quy tắc này trong phần sau).

Trường hợp phổ biến của liên kết cộng hóa trị là liên kết được hình thành bằng những cặp điện tử chung. Sau này người ta còn biết có những trường hợp liên kết được hình thành bằng một hoặc ba điện tử (thí dụ trường hợp H_2^+ , He_2^+).

Lực xuất hiện giữa các nguyên tử có *tính chất định hướng*. Điều này dẫn đến sự hạn chế của số phối trí (số phối trí nhỏ). *Số phối trí* được định nghĩa là số nguyên tử (hay ion) láng giềng gần nhất của một nguyên tử (hay của một ion).

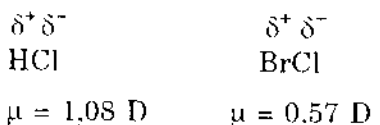
Thí dụ: $\text{O}_2, \text{H}_2, \text{N}_2$ số phối trí = 1

P_4 (tứ diện) số phối trí = 3

[C] (trong kim cương) số phối trí = 4

Trong những phân tử hai nguyên tử đồng hạch (H_2, Cl_2) các điện tử liên kết được phân bố đồng đều giữa hai nguyên tử. Thực nghiệm cho thấy là các phân tử này không có mômen lưỡng cực vĩnh cửu.

Ngược lại, đối với những phân tử dị hạch như HCl, BrCl người ta có thể chờ đợi là không có sự phân bố đồng đều các cặp điện tử liên kết giữa hai nguyên tử vì khả năng hút các điện tử của hai nguyên tử khác nhau thì khác nhau. Trên thực tế, các phân tử hai nguyên tử dị hạch đều có một mômen lưỡng cực. Trong những trường hợp này ta có *liên kết cộng hóa trị có cực*. Một cách định tính người ta có thể biểu thị độ có cực của liên kết bằng điện tích riêng phần δ .



Trong trường hợp giới hạn, nếu ta giả dụ là cặp điện tử liên kết chỉ thuộc vào một nguyên tử, ta sẽ có hai ion hình cầu. Trường hợp giới hạn này ứng với loại liên kết thứ hai được gọi là liên kết ion mà ta sẽ nói tới trong phần sau. Trên thực tế, trường hợp giới hạn này là không tồn tại nghĩa là ta không có những phân tử với liên kết ion thuần túy.

Liên kết ion. Trong *liên kết ion (thuần túy)* được thừa nhận là có sự tồn tại những ion dương và âm hình cầu xuất hiện do sự chuyển điện tử từ nguyên tử này sang nguyên tử khác (trong nhiều trường hợp, các ion có cấu hình với tám điện tử ở lớp hóa trị). Các ion được liên kết với nhau bằng lực tĩnh điện. Lực tĩnh điện không có tính chất định hướng và dẫn đến số phối trí lớn. Ở trạng thái rắn, các ion khác dấu không

kết hợp lại thành những phân tử riêng rẽ với một số có giới hạn những ion mà tập hợp lại thành tinh thể trung hòa.

Thí dụ: $\{\text{CsCl}\}_{\text{rắn}}$ Số phối trí = 8 đối với Cs^+

Số phối trí = 8 đối với Cl^-

$\{\text{NaCl}\}_{\text{rắn}}$ Số phối trí = 6 đối với Na^+

Số phối trí = 6 đối với Cl^-

Các phân tử riêng rẽ chỉ có thể tồn tại ở trạng thái hơi (tại một nhiệt độ đủ lớn). Trên thực tế không có phân tử với liên kết ion thuần túy.

Trong việc mô tả định lượng về các hợp chất ion ở trạng thái rắn và lỏng, với một mức độ gần đúng nào đó người ta có thể sử dụng lý thuyết tinh điện kinh điển. Sự vận dụng lý thuyết này vào các phân tử riêng rẽ sẽ cho những kết quả sai lệch khá lớn vì trong trường hợp này sự thừa nhận lớp vỏ điện tử hình cầu là không hợp lý.

Cation và anion có thể là những nguyên tử hay những phân tử tích điện. Những ion nguyên tử dương thường là những ion kim loại nặng (năng lượng ion hóa nhỏ) và những ion nguyên tử âm là những á kim (ái lực điện tử lớn). Trong những cation và anion phức tạp, nguyên tử trung tâm có thể là kim loại hoặc phi kim. Thí dụ: NH_4^+ , NO_3^- , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Số điện tích sơ đẳng của một ion được gọi là *hóa trị ion*.

Liên kết kim loại. Tất cả những nguyên tử mà lớp vỏ điện tử ngoài cùng có ít điện tử đều xuất hiện dưới dạng kim loại. Đó là những nguyên tố thuộc những nhóm chính đầu và tất cả những nguyên tố d và f mà về nguyên tắc có hai điện tử s ở lớp ngoài cùng. Liên kết kim loại chỉ có thể tồn tại ở trạng thái tập hợp rắn hay lỏng mà ở đây một số rất lớn nguyên tử tập hợp khít bên nhau với một số phối trí lớn.

Thí dụ:

$\{\text{Mg}\}_{\text{rắn}}$ Số phối trí = 12

$\{\text{Al}\}_{\text{rắn}}$ Số phối trí = 12

$\{\text{Fe}\}_{\text{rắn}}$ Số phối trí = 8

Trong liên kết kim loại được thừa nhận là có sự tồn tại những ion tích điện dương với sự phân bố xác định và những điện tử chuyển động tự do thuộc chung toàn bộ tinh thể kim loại.

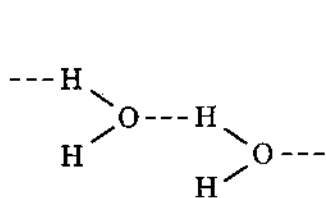
Những tính chất của kim loại có thể được giải thích trên cơ sở của lý thuyết cơ học lượng tử với mô hình liên kết trên.

Những tác dụng tương hỗ giữa các phân tử. Ngoài những loại liên kết được nói ở trên, đặc trưng bằng lực tương tác khỏe còn có loại tương tác yếu thường gọi là *lực Van der Waals* (Van-đéc-Van) tồn tại giữa các nguyên tử và phân tử. Tại một áp suất lớn hoặc tại một nhiệt độ đủ thấp lực này dẫn đến sự tập hợp các nguyên tử (khí trơ) hay các phân tử thành chất lỏng hay rắn. Vì là tương tác yếu nên khi nhiệt độ tăng, do sự tăng chuyển động nhiệt của các hạt nên lực Van der Waals dễ bị phá vỡ. Các khí trơ cũng như các hợp chất tạo thành bởi các phân tử, do đó có nhiệt độ nóng

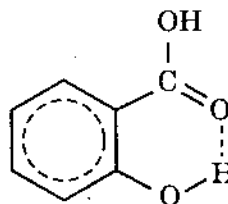
chảy và nhiệt độ sôi thấp. Lực Van der Waals xuất hiện không phải chỉ do các điện tử hóa trị mà do toàn bộ lớp vỏ điện tử của nguyên tử hay phân tử. Vì vậy, lực Van der Waals càng lớn nếu số điện tử trong nguyên tử hay trong phân tử càng lớn.

Một loại tương tác đặc biệt khác được gọi là *liên kết cầu hydro* xuất hiện do tương tác giữa nguyên tử hydro (đã bão hòa hóa trị) của một phân tử và nguyên tử âm điện mạnh như F, O, N thuộc một phân tử khác hay thuộc cùng một phân tử (cầu hydro nội phân tử).

Thí dụ:



Cầu hydro giữa các phân tử (nước)



Cầu hydro nội phân tử (axit salixylic)

Sự tồn tại cầu hydro giữa các phân tử nước cho phép ta giải thích tại sao ở nhiệt độ thường, nước lại ở trạng thái lỏng, trong khi đó thì H_2S tồn tại ở trạng thái hơi, mặc dù lực Van der Waals trong trường hợp sau lớn hơn.

§ 3. ĐỘ ÂM ĐIỆN VÀ TÍNH CHẤT ION

I - SỰ BIẾN DẠNG CỦA CÁC ION VÀ SỰ PHÂN CỰC CỦA LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ

Như đã được nói ở trên, quan hệ liên kết thực tế trong các hợp chất hóa học phải được coi là sự tổ hợp các loại liên kết lý tưởng nói ở trên. Đối với những phân tử, quan hệ liên kết thường nằm giữa hai loại liên kết nguyên tử và ion. Trạng thái liên kết này được gọi là *liên kết cộng hóa trị có cực* và có thể được coi là liên kết ion bị nhiễu loạn hay liên kết nguyên tử bị nhiễu loạn.

1. Đối với trường hợp mà trạng thái liên kết thực gần với trạng thái liên kết ion lý tưởng người ta có thể xuất phát từ một liên kết ion lý tưởng và giải thích sự hình thành liên kết cộng hóa trị có cực bằng sự thừa nhận là có sự biến dạng (sự phân cực hóa) của các ion lý tưởng hình cầu xuất hiện do tác dụng điện trường của các ion khác dấu.

2. Đối với trường hợp mà trạng thái liên kết thực gần với trạng thái liên kết nguyên tử, người ta có thể xuất phát từ một liên kết nguyên tử và giải thích sự hình thành liên kết cộng hóa trị có cực bằng sự thừa nhận là có sự chuyển dịch các điện tử về một nguyên tử do sức hút khác nhau của các nguyên tử tham gia liên kết (sự phân cực liên kết cộng hóa trị).

Liên kết ion

Liên kết cộng hóa trị có cực

Liên kết nguyên tử

Sự phân cực hóa ion

Sự phân cực liên kết cộng hóa trị

Để đặc trưng một cách định lượng gần đúng trạng thái liên kết trong khuôn khổ của các quan điểm phi cơ học lượng tử về liên kết, người ta đưa ra khái niệm tính chất ion của liên kết và khái niệm độ âm điện của các nguyên tử.

II - TÍNH CHẤT ION CỦA LIÊN KẾT

Trước hết chúng ta thừa nhận là tính chất liên kết trong một phân tử hai nguyên tử được phản ánh một cách đơn giản bằng mômen lưỡng cực của phân tử.

Đối với liên kết được giả dụ là liên kết ion thuần túy, mômen lưỡng cực của phân tử được tính theo hệ thức:

$$\mu_{\text{ion}} = ned$$

Trong đó : e - điện tích sơ đẳng;

n - số điện tích sơ đẳng,

d - độ dài liên kết.

Nếu gọi $\mu_{\text{th.ngh}}$ là mômen lưỡng cực của phân tử xác định được từ thực nghiệm thì :

$$n' = \frac{\mu_{\text{th.ngh}}}{ed}$$

được gọi là số điện tích sơ đẳng hiệu dụng và tỷ số $\frac{n'}{n}$ được gọi là *tính chất ion của liên kết*.

Đối với LiF chẳng hạn, ta có $d=1,56 \cdot 10^{-8}$ cm, $n = 1$, và giá trị mômen lưỡng cực lý thuyết tính theo công thức trên sẽ bằng 7,49 D. Trên thực tế LiF có mômen lưỡng cực bằng 6,5 D và do đó $n' < n$, hay $\frac{n'}{n} < 1$.

Những giá trị của tính chất ion của một số phân tử hai nguyên tử được ghi trong bảng 4-1.

Theo định nghĩa trên, những phân tử hai tám đồng hạch (liên kết cộng hóa trị thuần túy) có tính chất ion bằng không và những phân tử với liên kết ion thuần túy phải có tính chất ion bằng 1. Trên thực tế, không có hợp chất nào có tính chất ion bằng giá trị cực đại trên. Điều đó có nghĩa là không có liên kết ion thuần túy.

Trong một dãy hợp chất thí dụ HCl, HBr, HI tính chất ion giảm khi khả năng phân cực hóa α của phân tử hay của các ion (giả định) tăng. Bán kính và điện tích của các *anion* càng lớn (khả năng phân cực hóa lớn) và điện tích của các *cation* càng lớn cũng như bán kính của chúng càng nhỏ (tác dụng làm phân cực hóa lớn) thì sự biến dạng của các ion càng mạnh và tính chất ion càng yếu.

89
7.0081
87.88.968

Bảng 4-1.

Tính chất ion của một số phân tử

Phân tử	Tính chất ion	Phân tử	Tính chất ion
LiF	0,87	NO	0,015
LiCl	0,73	CO	0,01
LiBr	0,59	HCl	0,18
LiI	0,55	HBr	0,12
CsCl	0,75	HI	0,05
BaO	0,43	H ₂	0,00

Cuối cùng, chúng ta cần chú ý là mômen lưỡng cực của phân tử hai nguyên tử không phải chỉ được quyết định bởi sự phân bố không đồng đều của cặp điện tử liên kết mà còn chịu ảnh hưởng của tỷ số bán kính các orbital của những điện tử hóa trị và sự phân bố các cặp điện tử tự do. Vì vậy tính chất ion chỉ cho phép đánh giá một cách phỏng chừng về độ có cực của liên kết.

III - ĐỘ ÂM ĐIỆN

Để xét đoán sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử cũng như để đặc trưng cho độ có cực của liên kết người ta đưa ra khái niệm độ âm điện.

Độ âm điện đặc trưng cho khả năng hút các điện tử của nguyên tử trong phân tử hay khuynh hướng kết hợp điện tử của nguyên tử khi tạo nên liên kết hóa học.

(Theo định nghĩa định tính đầu tiên của Pauling thì độ âm điện là lực hút điện tử của một nguyên tử trong phân tử).

Vào khoảng giữa thế kỷ 20 người ta đã đề nghị khoảng 20 hệ thống độ âm điện khác nhau trên cơ sở của những thuộc tính khác nhau của phân tử như năng lượng liên kết, mômen lưỡng cực, bán kính cộng hóa trị của nguyên tử, số điện tích hiệu dụng hạt nhân v.v...

Hệ thống độ âm điện của Mulliken (đưa ra năm 1934) dựa trên cơ sở của năng lượng ion hóa thứ nhất và ái lực điện tử của nguyên tử tự do.

Như ta đã biết, trong mọi tương tác (phản ứng hóa học, sự biến đổi các dạng thù hình v.v...) hệ thống có xu hướng chuyển sang trạng thái có năng lượng nhỏ nhất. Muốn biết chiều hướng về sự phân bố lại các điện tử trong quá trình tương tác giữa các nguyên tử với nhau nghĩa là muốn biết quá trình hình thành các phân tử từ nguyên tử người ta phải xét đến vấn đề biến đổi năng lượng.

Ta giả dụ có hai nguyên tử A và B tương tác với nhau và liên kết hóa học được thực hiện nhờ sự chuyển dịch điện tử từ nguyên tử này đến nguyên tử khác.

8.929.929.8

Nếu trong quá trình tương tác có sự chuyển điện tử từ nguyên tử A sang nguyên tử B thì năng lượng được giải phóng ra (ký hiệu là $E_{A \rightarrow B}$) sẽ bằng hiệu số giữa ái lực điện tử E_B của nguyên tử B và năng lượng ion hóa I_A của nguyên tử A.

$$E_{A \rightarrow B} = E_B - I_A : \quad A \rightarrow B$$

Trong trường hợp ngược lại, nếu có sự chuyển điện tử từ nguyên tử B sang nguyên tử A thì năng lượng được giải phóng ra (ký hiệu là $E_{A \leftarrow B}$) sẽ bằng hiệu số giữa ái lực điện tử E_A của nguyên tử A và năng lượng ion hóa I_B của nguyên tử B.

$$E_{A \leftarrow B} = E_A - I_B : \quad A \leftarrow B$$

Theo nguyên lý trên, quá trình sẽ xảy ra theo chiều hướng mà năng lượng giải phóng ra là lớn nhất. Do đó, điện tử sẽ chuyển từ nguyên tử A sang nguyên tử B nếu :

$$E_{A \rightarrow B} > E_{A \leftarrow B} \text{ hay } E_B + I_B > E_A + I_A$$

Trong trường hợp ngược lại, nếu:

$$E_{A \leftarrow B} > E_{A \rightarrow B} \text{ hay } E_A + I_A > E_B + I_B$$

điện tử sẽ chuyển từ nguyên tử B sang nguyên tử A.

Như vậy, chiều chuyển điện tử là do tương quan giữa tổng số năng lượng ion hóa và ái lực điện tử của các nguyên tử tương tác quyết định.

Trên cơ sở đó, Mulliken sử dụng đại lượng :

$$\chi = \frac{E + I_1}{2}$$

tức là trung bình cộng của năng lượng ion hóa thứ nhất I_1 và ái lực điện tử E của nguyên tử tự do đặc trưng cho khuynh hướng kết hợp điện tử của nguyên tử trên khi hình thành liên kết, nghĩa là đặc trưng cho độ âm điện của nguyên tố tương ứng. Người ta quy ước chọn độ âm điện của liti với $E + I_1 = 128 \text{ kcal.mol}^{-1}$ làm đơn vị và với đơn vị quy ước trên, độ âm điện của các nguyên tố khác được tính theo hệ thức :

$$\chi = (E + I_1) : 128 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

trong đó, E và I_1 đều tính ra kcal.mol^{-1} .

Thí dụ: đối với flo ($I_1 = 415 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $E = 95 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ta có :

$$\chi = (415 + 95) : 128 \approx 4 \text{ (đơn vị quy ước trên).}$$

Phương pháp tính độ âm điện của Mulliken có nhược điểm ở chỗ là ái lực điện tử của các nguyên tố là một đại lượng khó xác định từ thực nghiệm.

Hệ thống độ âm điện của Pauling (đưa ra năm 1932) dựa trên cơ sở của năng lượng phân ly liên kết.

Sự xác định năng lượng phân ly của các phân tử cho thấy rằng năng lượng phân ly của một phân tử dị hạch AB (hay nói chung, của liên kết A - B) luôn luôn lớn hơn trung bình nhân các năng lực phân ly của những phân tử hai nguyên tử đồng hạch tương ứng A_2 và B_2 .

$$E_D(A - B) > \sqrt{E_D(A - A) \cdot E_D(B - B)}$$

938.938
938.938
938.938

Hiệu hai năng lượng trên được ký hiệu là Δ .

$$\Delta = E_D(A - B) - \sqrt{E_D(A - A) \cdot E_D(B - B)}$$

Thí dụ, đối với LiH ta có:

$$E_D(\text{Li} - \text{H}) = 58 \text{ kcal.mol}^{-1}, \quad E_D(\text{Li} - \text{Li}) = 25 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$E_D(\text{H} - \text{H}) = 103 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ và do đó } \Delta = 58 - \sqrt{25 \cdot 103} \text{ kcal.mol}^{-1}$$

hay bằng 7 kcal.mol^{-1} .

Từ đó, Pauling cho rằng đối với các phân tử dị hạch AB (hay nói chung, đối với liên kết $A - B$) thì ngoài sự bền vững hóa phân tử bởi sự hình thành cặp điện tử chung của liên kết cộng hóa trị, còn sự bền vững hóa phụ thêm bởi tương tác tĩnh điện của các thành phần tham gia liên kết (ứng với cấu tạo hóa trị ion⁽¹⁾). Vì vậy hiệu năng lượng Δ phải là thước đo độ có cực của liên kết.

Trên cơ sở đó và tự sự nghiên cứu các tài liệu thực nghiệm về năng lượng phân ly liên kết, Pauling cho rằng giữa Δ , năng lượng phân ly phụ thêm của một phân tử (hay một liên kết) AB có tính chất ion riêng phần, và hiệu độ âm điện của các nguyên tử A và B , đặc trưng cho sự khác nhau về khả năng hút các điện tử của chúng, có hệ thức:

$$\chi_A - \chi_B = k \sqrt{\Delta} \quad (2)$$

Nếu Δ tính ra eV và k được chọn bằng 1 thì hiệu độ âm điện của các nguyên tố (thực tế) có trị số nằm trong khoảng thuận lợi từ 0 đến ~ 4. Vì vậy, hiệu độ âm điện của hai nguyên tố A và B được định nghĩa (định nghĩa của Pauling) bằng hệ thức:

$$\chi_A - \chi_B = 0,208 \sqrt{\Delta}$$

trong đó, Δ tính ra kcal.mol^{-1} và $0,208 = \frac{1}{\sqrt{23,06}}$ ($1\text{eV} = 23,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Trên cơ sở đó, Pauling thành lập hệ thống độ âm điện các nguyên tố với sự thừa nhận độ âm điện của flo bằng 4 (trong hệ thống Pauling mới $\chi_F = 3,98$).

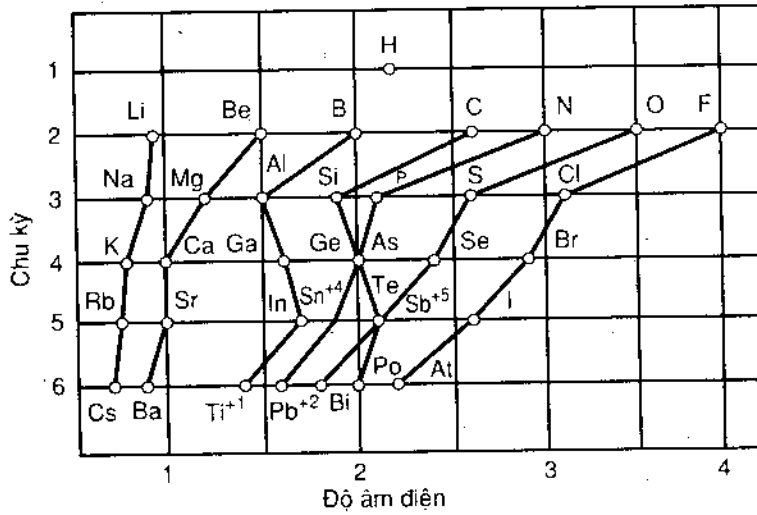
Như đã được nói ở trên, khái niệm độ âm điện được đưa ra để đặc trưng cho độ có cực của liên kết hay để xét đoán sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử.

Sự khác nhau giữa độ âm điện của hai nguyên tử trong phân tử càng lớn thì liên kết càng phân cực.

Ở đây chúng ta cần đặc biệt chú ý là độ âm điện thực ra không phải là một hằng số nguyên tử mà phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: trạng thái hóa trị của nguyên tử, trạng thái lai hóa của các orbital liên kết, số oxy hóa thành phần của hợp chất hay các nguyên tử khác bao quanh, v.v... Vì vậy, một cách chặt chẽ ta không thể coi độ âm điện như một tính chất đặc trưng của nguyên tố nói chung mà phải nói độ âm điện của một nguyên tố trong những điều kiện cụ thể xác định. Trong tương lai, sự thành lập các

(1) Do đó Pauling gọi Δ là năng lượng cộng hưởng hóa trị - ion.

(2) Từ các dữ kiện nhiệt động học về các phân tử F_2 , Br_2 , FBr , SiF_4 và $SiBr_4$, đối với các liên kết $F - Br$, $Si - F$, $Si - Br$ người ta thu được các giá trị tương ứng của Δ sau đây: 16, 89, 25 (kcal.mol^{-1}). Vì $(\chi_F - \chi_{Si}) - (\chi_{Br} - \chi_{Si}) = (\chi_F - \chi_{Br})$ nên từ các dữ kiện đo, ta thấy $\chi_A - \chi_B$ không tỷ lệ với D ($89 - 25 \neq 16$) mà chỉ có thể được coi là tỷ lệ với D ($9,3 - 5,0 = 4,3 \approx 4,0$).



Hình 4-1. Độ âm điện của các nguyên tố chính.

thang âm điện mới cần có sự chú ý đến các yếu tố trên bằng cách đưa thêm những giá trị hay những số hiệu chính khác nhau. Trên hình 4-1 ghi giá trị độ âm điện của các nguyên tố thuộc những nhóm chính dựa trên những giá trị được Bazanow (1962) đề nghị sau khi phân tích các hệ thống độ âm điện khác nhau. Trên cơ sở các giá trị độ âm điện xác định được, ta thấy:

Trong một chu kỳ, độ âm điện tăng cùng với số điện tích hạt nhân và trong nhóm chính đầu và cuối, độ âm điện giảm khi số điện tích hạt nhân tăng.

Đối với những nhóm giữa, sự biến thiên độ âm điện không theo những quy luật rõ ràng: Sự khác nhau về độ âm điện của các nguyên tố thuộc nhóm I và VII là lớn nhất. Vì vậy những phân tử di hạch tạo bởi các nguyên tố thuộc nhóm I và nhóm VII thể hiện tính chất ion mạnh nhất. Do đó trong những điều kiện bình thường, những hợp chất này không tồn tại dưới dạng những phân tử riêng rẽ mà ở dạng tinh thể ion.

Theo bảng độ âm điện trên ta thấy sự khác nhau về độ âm điện của F và của Cs là lớn nhất. Tuy nhiên, mômen lưỡng cực của phân tử CsF có giá trị nhỏ hơn nhiều so với giá trị của mômen lưỡng cực mà phân tử đó phải có nếu phân tử này được giả dụ là có cấu tạo ion thuần túy^(*).

Nếu hiệu độ âm điện của hai nguyên tử càng nhỏ thì liên kết càng ít có cực. Tuy nhiên, nếu các nguyên tử tham gia liên kết đều có độ âm điện nhỏ ($\chi < 2$) thì ở điều kiện bình thường ta có tinh thể kim loại. Chỉ tại một nhiệt độ đủ lớn mới tồn tại những phân tử riêng rẽ ở trạng thái hơi.

Đối với những nguyên tố thuộc những nhóm giữa người ta có thể chờ đợi là có những liên kết cộng hóa trị. Tuy nhiên, chúng không tạo thành những phân tử nhỏ với một số có giới hạn những nguyên tử mà tạo thành những mạng lưới tinh thể phối trí. Nhiều hợp chất loại này là những chất bán dẫn và quan hệ liên kết ở đây nằm giữa loại liên

(*) Điều này hiện nay được giải thích bằng giả thuyết cho là ngoài tính chất ion liên kết còn có tính chất của một liên kết đôi vì các orbital 6p tự do của Cs có thể hình thành liên kết cho nhận với những cặp điện tử tự do của F ứng với công thức: $CS^+ = F^-$

938.93
K. 004
938.93

kết cộng hóa trị và liên kết kim loại. Trong những điều kiện bình thường, những phân tử hai nguyên tử đồng hạch chỉ tồn tại đối với những nguyên tố thuộc phần bên phải của hệ thống tuần hoàn.

4. Ý NGHĨA VÀ GIỚI HẠN CỦA CÔNG THỨC VẠCH HÓA TRỊ

Như chúng ta đã biết, việc khảo sát cơ học lượng tử về phân tử phải được thực hiện theo những phương pháp gần đúng. Trong những phương pháp gần đúng cơ học lượng tử người ta phải xây dựng những mô hình thích hợp cho từng loại phân tử nhất định dựa trên cơ sở của những đặc điểm về tính chất của chúng mà trong nhiều trường hợp đã được tổng hợp và khái quát hoá trong những khái niệm kinh điển.

Trong khuôn khổ của các phương pháp gần đúng, đối với những phân tử không phức tạp, một cách định định người ta có thể sử dụng mô hình về liên kết định cư hai tâm hai điện tử và mô tả những tương tác trong phân tử bằng những tương tác "giữa hai orbital nguyên tử" (hay hai orbital lai hoá) của từng hai nguyên tử xác định trong phân tử và trên cơ sở đó, trong việc mô tả định tính về phân tử người ta vẫn còn sử dụng công thức vạch hóa trị kinh điển.

Ngoài những trường hợp đơn giản trên còn có những trường hợp đặc biệt mà mô hình về liên kết hai tâm không phản ánh được những đặc tính của phân tử. Khi đó, sự khảo sát cơ học lượng tử về phân tử phải được thực hiện trên cơ sở của những mô hình thích hợp phản ánh được những đặc tính của các loại phân tử tương ứng (mô hình về liên kết ba tâm, mô hình về liên kết nhiều tâm).

Trong những trường hợp này, mặc dù với ý nghĩa định tính, phân tử cũng không thể biểu diễn được bằng một công thức vạch hóa trị xác định.

Trong phần này ta sẽ xét về ý nghĩa và giới hạn của công thức vạch hóa trị.

Như ta đã biết, khái niệm liên kết được hình thành từ lý thuyết cấu tạo kinh điển. Trong lý thuyết kinh điển, đối với liên kết cộng hóa trị, khái niệm này gắn liền với sự hình thành cặp điện tử chung thuộc hai nguyên tử xác định trong phân tử. Trên cơ sở đó mỗi phân tử được biểu diễn bằng một công thức vạch hóa trị xác định. Trong công thức vạch hóa trị, mỗi cặp điện tử chung trên (cặp điện tử liên kết) được biểu diễn bằng một vạch nối giữa ký hiệu của hai nguyên tử tương tác và mỗi cặp điện tử hóa trị còn lại không tham gia liên kết (cặp điện tử tự do) của mỗi nguyên tử cũng được biểu diễn bằng một vạch vẽ chung quanh ký hiệu của nguyên tử tương ứng. Thí dụ:



Như đã được nói ở trên, với quan niệm về sự hình thành những cặp điện tử chung, trong nhiều trường hợp nguyên tử đạt được cấu hình điện tử của các khí trơ với hai đối với những nguyên tố thuộc chu kỳ D và nói chung với 8 điện tử ở lớp ngoài cùng (quy tắc bát tử hay octet).

Trước hết ta xét trường hợp phân tử hai nguyên tử :

Hyđrô là nguyên tố thuộc chu kỳ I.

Nguyên tử hydro có một điện tử duy nhất. Khi hình thành phân tử H_2 , với sự ghép đôi hai điện tử thuộc hai nguyên tử, các nguyên tử có cấu hình điện tử của khí trơ héli đứng cuối chu kỳ.



Nitơ và flo là hai trong tám nguyên tố thuộc chu kỳ II. Với sự hình thành một cặp điện tử chung đối với phân tử F_2 và ba cặp điện tử chung đối với phân tử N_2 các nguyên tử trong phân tử đạt được cấu hình 8 điện tử.

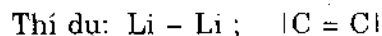


Trong trường hợp H_2 và F_2 ta có liên kết đơn và trong trường hợp N_2 ta có liên kết ba.

Số các liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử được gọi là bậc liên kết.

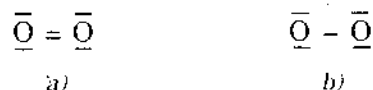
Bậc liên kết cao của N_2 phù hợp với năng lượng phân ly lớn ($E_D = 225 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và với độ dài liên kết nhỏ ($d = 1,10\text{Å}$). Ứng với liên kết đơn trong phân tử, F_2 có năng lượng liên kết nhỏ hơn ($E_D = 37 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và độ dài liên kết lớn hơn ($d = 1,42\text{Å}$).

Trong nhiều trường hợp, vì số điện tử quá ít nên về nguyên tắc cấu hình 8 điện tử là không thể đạt được.



Trong khi những nguyên tử N, F trong phân tử đạt được cấu hình điện tử của khí trơ Ne đứng cuối chu kỳ thì các nguyên tử Li và C ở các phân tử Li_2 , C_2 chỉ có 2 và 4 điện tử ở lớp hóa trị. Cũng vì lý do trên nên ở những điều kiện bình thường nitơ và flo (cũng như hydro tồn tại dưới dạng phân tử riêng rẽ nghĩa là ở trạng thái hơi, trong khi đó liti và cacbon (cũng như những nguyên tố đứng giữa như berili và bo) ở những điều kiện bình thường tồn tại ở dạng tinh thể, trong đó mỗi nguyên tử có thể được bao quanh bởi nhiều nguyên tử khác.

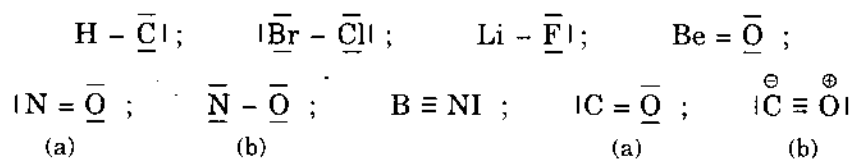
Đối với phân tử O_2 ứng với cấu hình 8 điện tử, ta có công thức vạch hóa trị (a) và theo công thức :



này, với sự ghép đôi các điện tử (tổng số spin $S = 0$, mômen từ bằng không) phân tử phải là nghịch từ. Tuy nhiên, trên thực tế oxy có tính chất thuận từ. Điều này nói lên sự hạn chế của quan điểm kinh điển về liên kết. Để chú ý đến tính thuận từ của oxy, công thức phải được viết dưới dạng (b). Tuy nhiên với cách viết này người ta không giải thích được tại sao độ dài liên kết ($d_{0-0} = 1,21\text{Å}$) ở đây quá nhỏ so với độ dài liên kết tương ứng trong hydroperôxyl ($H - O - O - H$, với $d_{0-0} = 1,48\text{Å}$) và cũng không giải thích được tại sao các phân tử O_2 không kết hợp với nhau tạo thành những mạch dài với sự ghép đôi các điện tử độc thân.

Dưới đây ta xét những phân tử dị hạch.

Thí dụ:



Trong các phân tử HCl, BrCl, LiF, các nguyên tử Cl, Br, F đạt được cấu hình 8 điện tử.

Đối với phân tử NO, trong hai công thức (a) và (b) thì công thức (a) có lẽ đúng hơn vì ít nhất ở đây nguyên tử O đạt được cấu hình 8 điện tử, trong khi đó ứng với công thức (b) cả hai nguyên tử đều không có cấu hình bát tử. Ứng với công thức (a) phân tử có một liên kết đôi. Điều này giải thích được năng lượng liên kết tương đối cao của NO ($150 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Với 11 điện tử hóa trị, phân tử NO phải có một điện tử độc thân ($S = 1/2$). Điều này phù hợp với tính chất thuận từ của NO, xác định được bằng thực nghiệm.

Trong các phân tử BeO và BN, đối với các nguyên tử Be và B có sự sai lệch quá lớn so với cấu hình octet. Vì vậy, ở điều kiện bình thường BeO và BN không tồn tại ở trạng thái hơi và đến một nhiệt độ rất lớn (độ 2800°) chúng vẫn tồn tại dưới dạng tinh thể. Ở trạng thái này những nguyên tử trên được bao quanh bởi một số nguyên tử O hay N lớn hơn.

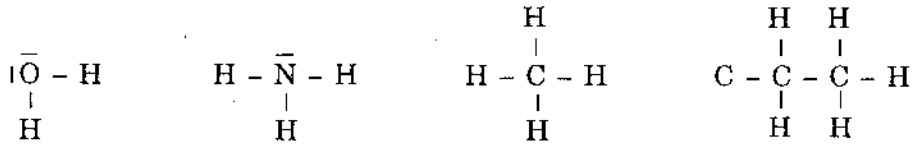
Đối với phân tử CO, ứng với công thức (a), nguyên tử C không đạt được cấu hình octet, trong khi đó, ứng với công thức (b) cả hai nguyên tử C và O đều được bao quanh bởi 8 điện tử. Ở đây liên kết thứ ba được hình thành bởi cặp điện tử mà trước đó chỉ thuộc vào nguyên tử O. Đây là một thí dụ về một loại liên kết được gọi là liên kết cho nhận. *Liên kết cho nhận là liên kết được tạo thành bởi cặp điện tử mà trước khi tạo thành liên kết thuộc về một trong hai nguyên tử.*

Theo công thức vạch hóa trị (b), trong phân tử CO, nguyên tử C có một điện tử nhiều hơn khi còn ở trạng thái tự do và ngược lại, nguyên tử O có một điện tử ít hơn. Vì vậy, một cách hình thức người ta có thể coi C là một điện tích âm và O có một điện tích dương. Điện tích này được gọi là *điện tích hình thức*. Điện tích hình thức được xác định bằng cách so sánh số điện tử mà một nguyên tử có theo công thức vạch hóa trị và số điện tử mà nguyên tử ấy có khi ở trạng thái tự do. Điện tích hình thức không cho biết sự phân bố điện tích thực trong phân tử.

Tiếp theo, ta xét trường hợp những phân tử nhiều nguyên tử.

Cũng như trong trường hợp phân tử hai nguyên tử, đối với những phân tử nhiều nguyên tử không phức tạp (các liên kết hóa học có thể quy về các liên kết định cư hai tâm hai điện tử) người ta có thể mô tả phân tử bằng công thức vạch hóa trị.

Thí dụ, đối với những phân tử H₂O, NH₃, CH₄, C₂H₆ ta có các công thức vạch hóa trị sau:

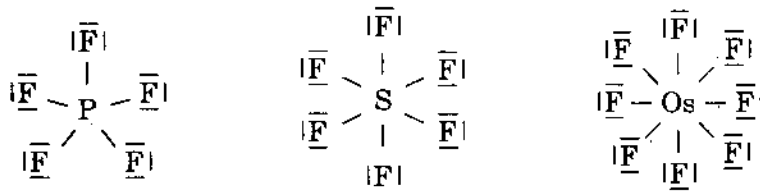


Số các liên kết cộng hóa trị xuất phát từ một nguyên tử được gọi là *số liên kết* của nguyên tử ấy.

Trong những thí dụ trên, hydro có số liên kết một, oxy có số liên kết hai, nitơ có số liên kết ba và cacbon có số liên kết bốn. Khi quy tắc bát tử được nghiệm đúng thì số liên kết cực đại có thể có là bốn. Đối với những phân tử hai nguyên tử thì khái niệm số liên kết trùng với khái niệm bậc liên kết.

Đối với những nguyên tử thuộc chu kỳ III và những chu kỳ cao hơn cấu hình 8 điện tử có thể bị vượt trong nhiều phân tử.

Thí dụ trong các hợp chất PF_5 , SF_6 , OsF_8 các nguyên tử P có số liên kết 5, S có số liên kết 6 và Os có số liên kết 8.



Theo công thức cấu tạo kinh điển, trong phân tử butadien ($CH_2 = CH - CH = CH_2$) có sự xen kẽ (sự luân phiên) các liên kết đơn và liên kết đôi. Trong trường hợp này người ta nói phân tử có các *liên kết đôi liên hợp*. Nói chung, nếu phân tử (thẳng hay vòng) có các liên kết đơn xen kẽ các liên kết kép (đôi hay ba) thì theo định nghĩa ta có một hệ thống liên hợp.

Thí dụ: Butadien	$CH_2 = CH - CH = CH_2$
Vinylaxêtilen	$CH_2 = CH - C \equiv CH$
Điaxêtilen	$CH \equiv C - C \equiv CH$
Acrôlêin	$CH_2 = CH - C = O$ R

Khái niệm liên hợp được đưa ra để nhấn mạnh đến một số tính chất đặc biệt của các phân tử thuộc loại trên như:

a) Sự giảm khoảng cách của các liên kết đơn và sự tăng khoảng cách của các liên kết kép so với khoảng cách của các liên kết tương ứng khi chúng ở trạng thái cô lập.

$H_3C - CH_3$ 1,54Å	$H_2C = CH - CH = CH_2$ 1,35 1,47 1,35
$H_2C = CH_2$ 1,34	$H_2C = CH - C \equiv CH$ 1,35 1,42 1,20
$HC \equiv CH$ 1,20	$HC \equiv C - C \equiv CH$ 1,21 1,36 1,21

b) Sự tăng năng lượng hình thành phân tử so với những đồng phân có liên kết kép cô lập và khả năng bị phân cực cao của hệ điện tử trong các liên kết.

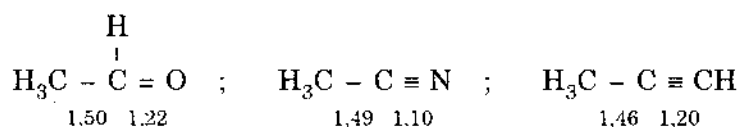
c) Về mặt tính chất hoá học người ta phải kể đến đặc điểm của hệ liên kết liên hợp trong các phản ứng cộng. Trong khi đối với các điôlêfin mà trong đó có những liên kết

đôi cô lập, những phản ứng cộng brom, hydro hay hydro clorua xảy ra hoàn toàn giống như trường hợp mônôôlêfin thì đối với các dien mà trong phân tử có liên kết đôi liên hợp, các phản ứng trên xảy ra hoàn toàn khác hẳn. Thí dụ khi cho brom tương tác với butadien chủ yếu ta sẽ thu được 1,4 - đibrom-buten (2) trong đó giữa nguyên tử thứ hai và thứ ba xuất hiện một liên kết đôi mới.

(Một cách định tính, bản chất của sự liên hợp liên kết có thể được giải thích bằng tinh linh động của các điện tử π . Sự tương tác và sự chuyển động của các điện tử này xảy ra trong toàn hệ).

Trong trường hợp mà bên cạnh một liên kết kép có nhóm methyl (CH_3) người ta cũng thấy có sự giảm độ dài của liên kết đơn nằm giữa. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng *siêu liên hợp* và ba liên kết đơn xuất phát từ nguyên tử C trong nhóm methyl được gọi là một *liên kết hầu ba* ($\text{C} \equiv \text{H}_3$).

Trong những thí dụ dưới đây ta thấy độ dài liên kết đơn trong axêtalđêhyt chỉ bằng 1,50Å, trong axêtonitril bằng 1,49Å và trong mêtylaxêtylen chỉ còn bằng 1,46Å.

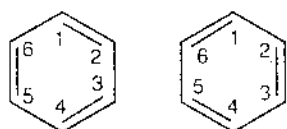


Trong trường hợp butadien cũng như trong những thí dụ được nêu ở trên ta vẫn thấy có sự khác nhau giữa các liên kết. Ngược lại, trong nhiều trường hợp, thực nghiệm cho thấy là có sự đẳng giá giữa các liên kết (thí dụ trường hợp benzen C_6H_6 hay trường hợp gốc allyl C_3H_5). Ở đây, trên thực tế không còn tồn tại những liên kết đơn và đôi định cư theo công thức cấu tạo kinh điển và do đó trên thực tế không có sự xen kẽ hay sự luân phiên giữa liên kết đơn và đôi.

Benzen, đại biểu cho các hợp chất thơm là trường hợp đặc biệt quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu về lý thuyết liên kết hoá học.

Benzen được Faraday tìm ra năm 1815 trong thành phần ngưng tụ của khí thấp thu được trong quá trình chưng cất than đá. Công thức nguyên của benzen C_6H_6 được xác định một cách dễ dàng bằng phương pháp phân tích nguyên tố nhưng sự thành lập công thức cấu tạo, phản ánh được những tính chất hóa lý học của benzen, gặp nhiều khó khăn.

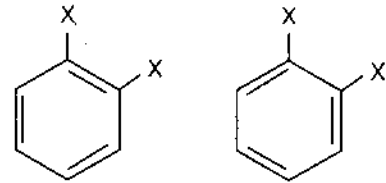
Người đầu tiên đưa ra công thức cấu tạo của benzen là Kékulé (1816). Kékulé cho rằng benzen có cấu tạo vòng với 6 nhóm C - H hoàn toàn đẳng giá lần lượt liên kết với nhau bằng những nối đơn C - C và những nối đôi C = C. Theo Kékulé, như vậy benzen có cấu trúc của một xyclôhexatrien và công thức có thể diễn tả theo hai dạng khác nhau:



Mặc dù công thức Kékulé đã diễn tả một cách hợp lý các quan hệ về hóa trị (hóa trị bốn của cacbon và hóa trị một của hydro) nhưng với công thức này người ta không giải thích được nhiều tính chất đặc biệt của benzen.

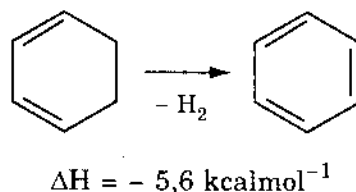
Thực vậy, theo công thức của Kekulé độ dài các liên kết C - C trong phân tử benzen không thể là đồng nhất vì ở đây có những liên kết (đơn, đôi) khác nhau. Tuy nhiên, trên thực tế bằng phương pháp rơngơn người ta xác định được là 6 nguyên tử C trong phân tử benzen nằm trên 6 đỉnh của một hình lục giác phẳng đều.

Ngoài ra, nếu thừa nhận công thức Kekulé thì người ta có thể chờ đợi là khi thế hai nguyên tử H đứng cạnh nhau, thí dụ tại các nguyên tử cacbon 1 và 2 bằng những nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác ta phải có hai đồng phân (dẫn xuất ortho) khác nhau.



Tuy nhiên, trên thực tế không tồn tại hai dạng đồng phân này.

Để giải quyết khó khăn trên, Kekulé đưa ra giả thuyết cho là trong nhân benzen, các liên kết không cố định mà luôn luôn có sự đổi chỗ giữa các liên kết đơn và các liên kết đôi (thuyết dao động). Theo đó, hai công thức Kekulé trên của benzen hoàn toàn đẳng giá và vì tần số dao động lớn nên thực tế không thể quan sát được hai dạng đồng phân trên cũng như không thể quan sát được sự khác nhau về độ dài liên kết. Tuy nhiên, với quan điểm trên, người ta vẫn không giải thích được những tính chất khác, đặc biệt là tính chất bền vững của benzen. Với cấu trúc của một xyclôhexatrien người ta chờ đợi là benzen có những tính chất hoạt động hoá học mạnh như những ôlêfin mạch thẳng hay đặc biệt là như các dien. Tuy nhiên, ngược lại trong nhiều phản ứng, benzen lại tỏ ra tương đối ít hoạt động. Trong phản ứng cộng brom chẳng hạn, đối với benzen phản ứng xảy ra chậm hơn nhiều so với trường hợp của các hợp chất mạch hở không no. Ngoài ra, phản ứng Baeyer, thử liên kết đôi C = C ngay cả ở nhiệt độ cao cũng âm, nghĩa là $KMnO_4$ ở môi trường kiềm không bị khử. Hơn nữa, hiện tượng trùng hợp (phản ứng điển hình đối với các hợp chất không no) cũng không quan sát được đối với benzen. Trong những phản ứng trên, benzen tỏ ra không có những tính chất điển hình (phản ứng cộng, phản ứng trùng hợp) của một hexatrien mạch hở với những liên kết đôi C = C trong phân tử. Tuy nhiên, ngược lại với những phản ứng trên, trong những điều kiện xác định, benzen lại tỏ ra có chứa ba liên kết đôi. Thí dụ trong sự hydro hoá benzen (có mặt chất xúc tác) ba liên kết đôi C = C lần lượt được bão hoà và làm xuất hiện hexahydrobenzen (cyclôhexan C_6H_{12}) qua dihydrobenzen và tetrahydrobenzen. Tuy nhiên, ở đây có đặc điểm là một số dẫn xuất dihydro của benzen lại dễ bỏ ra hai nguyên tử hydro để tạo thành nhân benzen. Trong khi thông thường sự hình thành một liên kết đôi C = C bằng cách tách hai nguyên tử H đòi hỏi một năng lượng từ 28 đến 20 $kcal.mol^{-1}$ thì ở đây ngược lại, dẫn xuất dihydro thí dụ 1,2 - dihydrobenzen lại rất dễ bỏ ra hai nguyên tử H để trở thành benzen kèm theo sự phát nhiệt:

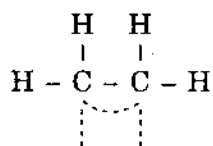


Phản ứng phát nhiệt này chứng tỏ là hệ thống liên kết trong phân tử benzen là một hệ thống rất thuận lợi về mặt năng lượng.

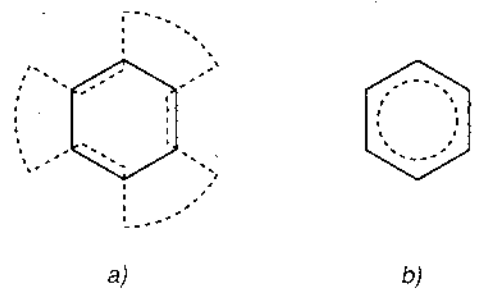
Để loại trừ sự không phù hợp giữa công thức Kékulé và những tính chất hoá học của benzen, người ta đã cố gắng đưa ra nhiều công thức cấu tạo khác nhau để diễn tả quan hệ liên kết trong phân tử benzen. Dưới đây chỉ trình bày một số công thức quan trọng nhất.

Trước hết, ta xét cách giải thích về quan hệ liên kết trong phân tử benzen theo quan điểm của *thuyết hóa trị riêng phần Thiele* (Thi-lơ, 1899).

Tiếp theo thuyết sức căng Baeyer^(*) dựa trên mô hình tứ diện van't Hoff, thuyết hóa trị riêng phần của Thiele được đưa ra để giải thích tính chất không bền hay tính chất hoạt động hóa học mạnh của liên kết đôi C = C, thể hiện đặc biệt trong các phản ứng cộng. Theo thuyết hóa trị riêng phần Thiele thì trong liên kết đôi C = C chỉ có một liên kết bình thường còn liên kết thứ hai thì ngược lại, một phần được tách ra thành hai hóa trị riêng phần được gọi là những hóa trị dư tự do (biểu diễn bằng những đường chấm...) và tính chất hoạt động của liên kết đôi được giải thích bằng những hóa trị dư tự do trên.



Áp dụng vào trường hợp benzen, thuyết hóa trị riêng phần Thiele cho rằng trong phân tử benzen có sự bảo hoà từng đôi một của các hóa trị riêng phần và do đó không còn những hóa trị dư tự do (a), trong phân tử benzen như vậy xuất hiện trạng thái liên kết bảo hoà (b).



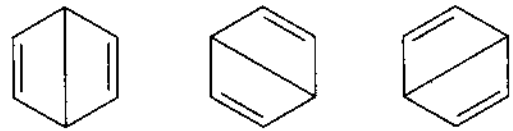
Dựa theo thuyết hóa trị riêng phần người ta giải thích được nhiều đặc điểm của benzen như độ bền, tính đối xứng của nhân benzen, v.v... nhưng khi áp dụng vào hợp chất hydrocarbon không no cao hơn tiếp theo tức là hợp chất xyclôoctatetraen, C₈H₈ thì thuyết này gặp ngay khó khăn không giải thích nổi. Thực vậy, theo thuyết này hợp chất xyclôoctatetraen, một hợp chất cũng có hệ thống vòng với những liên kết đôi liên hợp, cũng phải có tính chất bền như benzen, nhưng không như điều chờ đợi.

(*) Mô hình vòng đôi của Baeyer :

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\
 \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \text{H} \quad \quad \quad \text{H}
 \end{array}$$

xyclôctatêtraen không có tính chất giống benzen mà lại có tính chất của một polyen mạch hở không no.

Ngoài công thức Thiele đối với benzen người ta còn đưa ra nhiều công thức khác nhau như 3 công thức của Dewar (hình 4-2), công thức gạch chéo của Claus (1867), công thức hướng tâm của Armstrong - Baeyer (1887). Tuy nhiên,

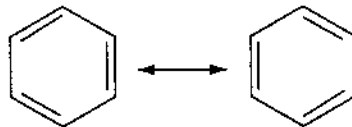


Hình 4-2. Công thức benzen của Dewar (1866).

không một công thức nào trong những công thức trên, những công thức được xây dựng trên cơ sở của thuyết cấu tạo cổ điển, diễn tả được đầy đủ những đặc điểm của hệ thống liên kết thơm. Vì trên thực tế trong phân tử không tồn tại những liên kết đôi định cư hai tâm nên sự mô tả benzen bằng một công thức vạch hóa trị xác định là không thể được.

Trong việc mô tả định tính phân tử benzen nói riêng hay các phân tử có hệ liên kết không định cư nói chung, nếu muốn sử dụng cách diễn tả kinh điển người ta phải viết một loạt các công thức được gọi là công thức giới hạn mészôme.

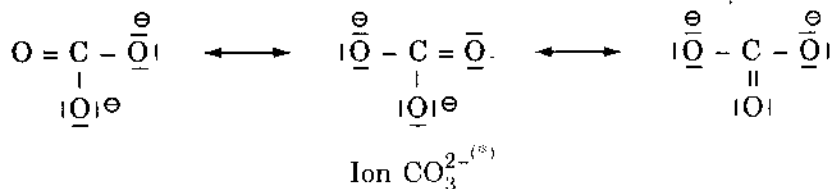
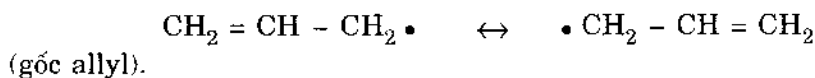
Thí dụ, đối với benzen:



Khái niệm mészômeri được Ingold (In-gôn) đưa ra năm 1926. Theo quan niệm mészômeri, trạng thái thực của phân tử là trạng thái trung gian (mesos = giữa) giữa những trạng thái biểu thị bằng hai hay một số công thức giới hạn mà ta có thể viết cho phân tử trên cơ sở của các quy tắc hóa trị.

Ở đây, chúng ta cần hiểu là trên thực tế các "cấu tạo giới hạn" là không tồn tại và vì vậy cũng không có sự chuyển hoá từ cấu tạo này sang cấu tạo khác. "Mészômeri" không phải là một quá trình thực tế mà chỉ là một sự hình dung hỗ trợ để mô tả trạng thái thực của phân tử bằng các công thức vạch hóa trị. Trạng thái của phân tử có thể coi như được mô tả một cách gần đúng bằng sự chồng chất tất cả các công thức giới hạn mészôme (mỗi một "cấu tạo giới hạn" có một khối lượng nhất định).

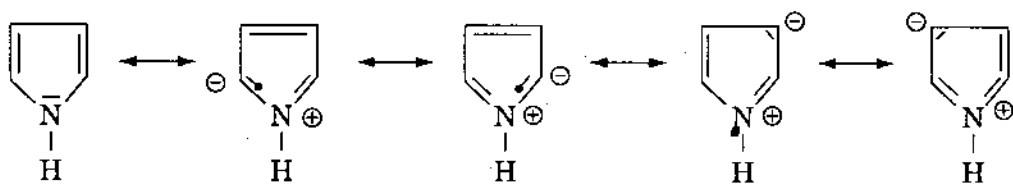
Dưới đây là một số thí dụ khác:



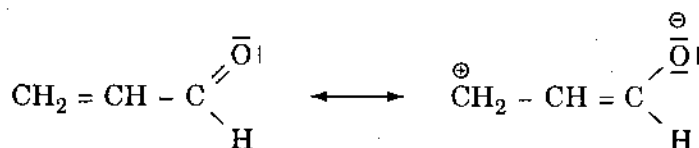
(*) Trong trường hợp chung, đối với các phân tử đối xứng kiểu AB_n mà trong công thức vạch hóa trị có những liên kết đơn và đôi cạnh nhau người ta cũng sử dụng các công thức giới hạn mészôme như trường hợp ion CO₃²⁻. Thí dụ : SO₄²⁻, PO₄³⁻, v.v...

8.85
3.928.828.8

Với các công thức mezôme chẳng những người ta cố gắng diễn tả độ dài liên kết thực trong phân tử mà còn chú ý đến cả tính chất phản ứng; vì vậy đối với pyrôl chẳng hạn, người ta viết:



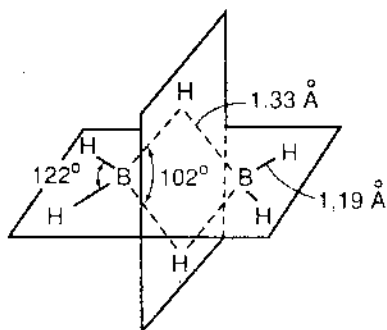
Đối với acrôlêin, ta có:



Trong hai trường hợp cuối thì các công thức giới hạn không đáng giá như các trường hợp trên. Trạng thái thực của phân tử được phản ánh một cách tốt hơn bằng công thức giới hạn không chứa điện tích hình thức. Điều đó có nghĩa là "cấu tạo giới hạn" này tham gia với một trọng lượng lớn.

Sự biểu diễn phân tử bằng các công thức giới hạn cho phép giải thích độ dài liên kết tương đối cũng như giải thích sự phân bố mật độ điện tử chính xác hơn là sự biểu diễn bằng một công thức vạch hóa trị duy nhất. Tuy nhiên, chúng ta cần hiểu đây chỉ là một sự biểu diễn tượng trưng, định tính. Sau này, trên cơ sở của cơ học lượng tử vấn đề về cấu tạo điện tử của benzen hay nói chung là của các hợp chất thơm và các hợp chất có liên kết liên hợp được giải thích đầy đủ hơn. Trong chương tiếp theo ta sẽ tìm hiểu về cách giải bài toán benzen của L.Pauling và G.W.Wheland (1933) trên cơ sở của thuyết liên kết hóa trị, cũng như của Hückel (1931) trên cơ sở của thuyết orbital phân tử.

Trong nhiều trường hợp ta thấy số điện tử hóa trị trong phân tử ít hơn là số điện tử cần thiết để tạo thành các liên kết hai điện tử theo quan điểm của thuyết cấu tạo kinh điển. Trong trường hợp này người ta đã nói đến những *hợp chất thiếu điện tử*. Để làm ví dụ ta xét phân tử diboran B_2H_6 . (Trong phân tử borin BH_3 ta thấy cả ba hóa trị của B đã bão hòa. Tuy nhiên, chúng dễ dimer hoá thành diboran và giải phóng ra



Hình 4-3. Phân tử diboran.

28 kcal.mol^{-1}). Nhìn vào công thức nguyên của B_2H_6 ta thấy hình như nó có cấu trúc giống êtan C_2H_6 . Tuy nhiên, khác với phân tử C_2H_6 , trong B_2H_6 chỉ có 12 điện tử hóa trị. (Nguyên tử B có một điện tử, ít hơn nguyên tử C). Những dữ kiện thực nghiệm cho biết là khác với trường hợp C_2H_6 , trong phân tử B_2H_6 các nguyên tử hydro không tương đương nhau trong khi 4 nguyên tử H nằm trong mặt phẳng phân tử dễ bị thay thế bằng các nhóm nguyên tử khác (thí dụ nhóm CH_3) thì sự thay thế hai nguyên tử H còn lại nằm trong mặt

phẳng vuông góc với mặt phẳng trên bằng các nhóm nguyên tử khác thì liên quan đến sự phân huỷ phân tử (ví dụ phân huỷ thành hai phân tử $B(CH_3)_3$ hay với CO thì thành $BH_3.CO$). Hai nguyên tử H này đóng vai trò của các cầu nối và nằm cách xa nguyên tử B hơn bốn nguyên tử H khác. Như vậy chung quanh mỗi nguyên tử B hình thành một tứ diện biến dạng.

Đối với những hợp chất thiếu điện tử ta có thể kể đến những ví dụ khác như $Al_2(CH_3)_6$, $Be_2(CH_3)_4$,... trong đó nhóm CH_3 đóng vai trò cầu nối trong các phân tử trên.

Quan hệ về liên kết trong các hợp chất thiếu điện tử không thể giải thích bằng lý thuyết điện tử về hóa trị. Trên cơ sở của cơ học lượng tử, quan hệ liên kết ở đây được giải thích trên cơ sở của mô hình về liên kết ba tâm hai điện tử mà ta sẽ nói đến trong chương 7.

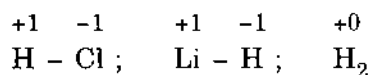
Ngược lại với các hợp chất thiếu điện tử người ta còn thấy tồn tại những *hợp chất thừa điện tử* (thí dụ XeF_2). Quan hệ về liên kết ở đây cũng được giải thích trên cơ sở mô hình về liên kết ba tâm.

§ 5. SỐ ÔXY HÓA

Trong các phân tử, nếu người ta thừa nhận rằng các liên kết đều là liên kết ion thì điện tích hình thức hay hóa trị hình thức của các "ion nguyên tử" được gọi là *số oxy hóa*.

Trong phân tử, một cách hình thức, những nguyên tố âm điện hơn được coi là những anion và những nguyên tố dương điện hơn được coi là những cation.

Để phân biệt số oxy hóa và hóa trị ion (thí dụ Na^{1+} hay Na^+) người ta viết số oxy hóa với dấu + hoặc - (đặt trước) lên trên ký hiệu các nguyên tố. Thí dụ:



Để xác định số oxy hóa người ta sử dụng các quy tắc sau:

1. Số oxy hóa của các nguyên tố trong các đơn chất thì bằng không.
2. Tổng đại số của các số oxy hóa trong một phân tử trung hoà điện thì bằng không, trong một ion thì bằng điện tích của ion.
3. Các kim loại kiềm luôn luôn có số oxy hóa bằng +1
4. Hydro có số oxy hóa bằng -1 trong các hydrua kim loại và có số oxy hóa bằng +1 trong tất cả các hợp chất khác.
5. Trong trường hợp chung, oxy có số oxy hóa bằng -2, trừ trường hợp perôxyt (hợp chất có nhóm -O-O-), tại đó oxy có số oxy hóa bằng -1 và một số trường hợp khác (superôxyt, ôzônua, oxy florua).

Dưới đây là một số thí dụ:

Trong $KMnO_4$, Mn có số oxy hóa bằng +7.

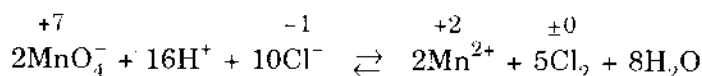
Trong H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_2 , lưu huỳnh lần lượt có số oxy hóa bằng +4, +6, +2.

Trong KO_2 và KO_3 , oxy có số oxy hóa theo thứ tự bằng $-1/2$ và $-1/3$.

Như đã được nhấn mạnh ngay từ đầu, số oxy hóa là một khái niệm hình thức và thường không cho biết về điện tích thực của nguyên tử trong phân tử hay hóa trị của nguyên tố cần xét. Trong CH_4 , CH_3OH , CH_2O , $HCOOH$ và CO_2 số oxy hóa của cacbon theo thứ tự bằng -4 , -2 , 0 , $+2$ và $+4$, trong khi đó ở các hợp chất trên cacbon đều có hóa trị bằng 4.

Tuy nhiên, khái niệm số oxy hóa được sử dụng một cách rộng rãi trong việc thành lập các phương trình phản ứng oxy hóa khử, trong đó có sự thay đổi số oxy hóa của các nguyên tố.

Thí dụ:



§ 6. HIỆU ỨNG THỂ

Trong phân tử benzen (C_6H_6) nếu một nguyên tử hydro được thay bằng nhóm aminô (NH_2) chẳng hạn ta sẽ được phân tử anilin ($C_6H_5NH_2$). Anilin được gọi là dẫn xuất của benzen. Cũng tương tự, metyl clorua (CH_3Cl) là dẫn xuất của metan (CH_4).

Trong trường hợp chung, một cấu trúc được coi là một *dẫn xuất* của một cấu trúc cơ sở khi cấu trúc này chỉ khác cấu trúc cơ sở bởi một vài nguyên tử hay nhóm nguyên tử được gọi là *nguyên tử thế* hay *nhóm thế*. Trong các hợp chất hữu cơ, các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trên thay thế cho nguyên tử hydro.

Ta dễ dàng thấy rằng phân tử dẫn xuất thế phải có cấu tạo khác cấu tạo của phân tử cơ sở và do đó phải có những tính chất khác tính chất của phân tử cơ sở. Ta cũng đã biết rằng phân tử là một hệ thống thống nhất và về nguyên tắc, phân tử phải được khảo sát trong toàn bộ của nó. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, một cách định tính người ta có thể coi lớp vỏ điện tử của phân tử dẫn xuất là lớp vỏ điện tử của phân tử cơ sở bị nhiễu loạn bởi nhóm thế. Trên cơ sở đó người ta xét ảnh hưởng (hiệu ứng) của nhóm thế đến lớp vỏ điện tử của cấu trúc cơ sở và nói đến *hiệu ứng thế*.

Trên cơ sở của sự tổng hợp một số lớn các tài liệu thực nghiệm tích lũy được và với sự sử dụng một số khái niệm như khái niệm độ âm điện, khái niệm mezômeri người ta xây dựng một số khái niệm tổng quát về những ảnh hưởng của các nhóm thế đến sự phân bố điện tử trong phân tử hay nói chung về những ảnh hưởng qua lại giữa các nguyên tử trong phân tử.

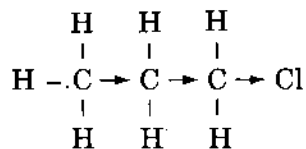
Trước hết ta xét những phân tử hydrocacbon no mà trong đó người ta có thể thừa nhận là có sự định cư của các liên kết.

Trong phân tử CH_4 (thí dụ được nêu ở trên) có sự phân bố điện tích hoàn toàn đối xứng. Khi thay một nguyên tử H bằng một nguyên tử Cl chẳng hạn với độ âm điện lớn hơn nguyên tử H thì sẽ có sự chuyển dịch các điện tử liên kết về phía nguyên tử Cl (so

với liên kết C - H) và đồng thời là sự thay đổi sự phân bố mật độ điện tử tại các liên kết khác trong phân tử.

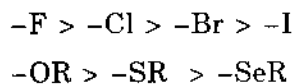
Trong phân tử propan chẳng hạn, các liên kết C - C là những liên kết không có cực. Khi thay một nguyên tử H bằng một nguyên tử khác thí dụ bằng nguyên tử Cl thì các liên kết trên trở nên có cực với một mức độ nào đó. Cũng như trường hợp trên, vì có độ âm điện lớn hơn độ âm điện của H nên nguyên tử Cl hút những điện tử liên kết mạnh hơn. Từ đó, điện tích dương tại nguyên tử C bên cạnh tăng và lại có sự chuyển dịch cặp điện tử chung của liên kết C - C theo hướng trên nên liên kết này trở nên có cực. Ảnh hưởng này cũng được truyền đến liên kết C - C thứ hai nhưng với mức độ yếu hơn. Loại ảnh hưởng trên đây được gọi là *hiệu ứng cảm ứng*.

Trong trường hợp trên, vì nguyên tử Cl có độ âm điện lớn hơn độ âm điện của nguyên tố H nên có sự chuyển dịch điện tử về phía nguyên tử Cl. Hiệu ứng cảm ứng trên được gọi là *hiệu ứng cảm ứng -I*.



Ngược lại với trường hợp trên, nếu nhóm thế (thí dụ : $-\text{SiH}_3$) có độ âm điện nhỏ hơn độ âm điện của hydro, ta có sự chuyển dịch điện tử theo chiều ngược lại. Trong trường hợp này ta có *hiệu ứng cảm ứng +I*.

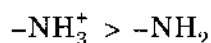
Cùng với sự giảm dần độ âm điện, hiệu ứng -I của các nguyên tử trong cùng một phân nhóm chính của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố giảm dần từ trên xuống dưới :



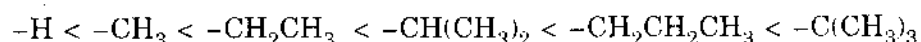
Đối với những nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một chu kỳ nhỏ, hiệu ứng cảm ứng -I tăng dần từ trái sang phải :



Các nhóm mang điện tích dương có hiệu ứng -I và hiệu ứng +I sẽ mạnh hơn nhóm thế không mang điện tích dương :



Các nhóm mang điện tích âm (thí dụ O^-) và các nhóm alkyl luôn luôn có hiệu ứng +I. Đối với các nhóm alkyl hiệu ứng +I tăng theo thứ tự :



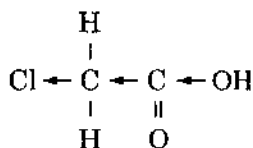
Trong các axit cacboxylic, nếu một nguyên tử hydro trong nhóm CH_3 hay trong nhóm CH_2 được thay thế bằng một nhóm thế khác thì hằng số phân ly của axit sẽ thay đổi.

Tính axit của chúng sẽ tăng hay giảm tùy theo nhóm thế có độ âm điện lớn hơn hay nhỏ hơn độ âm điện của hydro.

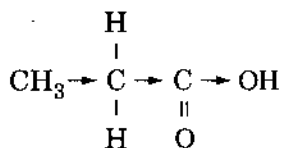
Thí dụ trong trường hợp axit axêtic, hằng số phân ly sẽ tăng khi ta thay nguyên tử

1898
 1899
 1900
 1901
 1902
 1903
 1904
 1905
 1906
 1907
 1908
 1909
 1910
 1911
 1912
 1913
 1914
 1915
 1916
 1917
 1918
 1919
 1920
 1921
 1922
 1923
 1924
 1925
 1926
 1927
 1928
 1929
 1930
 1931
 1932
 1933
 1934
 1935
 1936
 1937
 1938
 1939
 1940
 1941
 1942
 1943
 1944
 1945
 1946
 1947
 1948
 1949
 1950
 1951
 1952
 1953
 1954
 1955
 1956
 1957
 1958
 1959
 1960
 1961
 1962
 1963
 1964
 1965
 1966
 1967
 1968
 1969
 1970
 1971
 1972
 1973
 1974
 1975
 1976
 1977
 1978
 1979
 1980
 1981
 1982
 1983
 1984
 1985
 1986
 1987
 1988
 1989
 1990
 1991
 1992
 1993
 1994
 1995
 1996
 1997
 1998
 1999
 2000

H trong nhóm methyl bằng nguyên tử Cl. Do hiệu ứng -I nên có sự chuyển dịch cảm ứng điện tử liên kết về phía nguyên tử clo và từ đó liên kết giữa proton và nguyên tử oxy trong nhóm hydroxyl yếu đi. Proton do đó dễ tách ra khỏi phân tử axit :



Trong trường hợp ngược lại, nếu nhóm thế là nhóm -CH₃, do hiệu ứng cảm ứng +I, proton liên kết chặt chẽ hơn với nguyên tử oxy và do đó khó phân ly hơn.



Tính axit như vậy giảm theo thứ tự từ axit cloaxêtic đến axit prôpionic :

<chem>ClCH2COOH</chem>	<chem>CH3COOH</chem>	<chem>CH3CH2COOH</chem>
$K_a \cdot 10^5 = 135,9$	$1,76$	$1,34$

Vì hiệu ứng cảm ứng phụ thuộc vào sự phân cực sơ cấp nghĩa là phụ thuộc vào độ âm điện của nhóm thế nên hằng số phân ly tăng từ axit iôtaxêtic đến axit floaxêtic :

<chem>ICH2COOH</chem>	<chem>BrCH2COOH</chem>	<chem>ClCH2COOH</chem>	<chem>FCH2COOH</chem>
$K_a \cdot 10^5 = 66,8$	$125,3$	$135,9$	$259,6$

Hằng số phân ly của axit cũng tăng khi có nhiều nhóm thế tại cùng một nguyên tử cacbon :

<chem>ClCH2COOH</chem>	<chem>Cl2CHCOOH</chem>	<chem>Cl3CCOOH</chem>
$K_a \cdot 10^5 = 135,9$	5140	121000

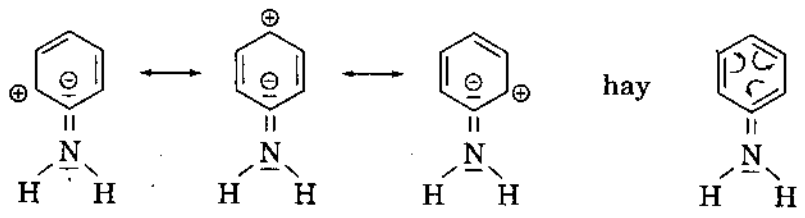
Hiệu ứng cảm ứng có đặc điểm là yếu đi nhanh với sự tăng của khoảng cách. Vì vậy, trong các thí dụ được nêu ở dưới ta thấy axit α - clobutyric có tính axit mạnh hơn axit β - clobutyric và axit β - clobutyric lại có hằng số phân ly lớn hơn axit γ - clobutyric :

<chem>CH3-CH2-CH(Cl)-COOH</chem>	<chem>CH3-CH(Cl)-CH2-COOH</chem>	<chem>CH2(Cl)-CH2-CH2-COOH</chem>
$K_a \cdot 10^4 = 14,00$	$0,98$	$0,26$

Hiệu ứng cảm ứng cũng được quan sát thấy trong các phân tử hydrocacbon không no. Khi khảo sát hiệu ứng cảm ứng đối với hệ thống liên kết đôi liên hợp người ta thấy là nhóm thế gây nên sự luân phiên về sự phân bố điện tích.

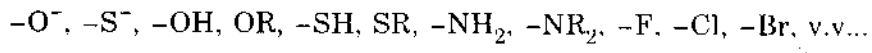
Trong những hệ thơm thì điều đó dẫn đến sự thay đổi mật độ điện tích tại các vị trí khác nhau (ortho, meta và para). Nhóm thế với hiệu ứng -I làm tăng điện tích âm tại nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với nhóm thế và làm tăng điện tích dương tại các vị trí ortho và para. Đối với anilin chẳng hạn người ta có thể viết:

37.884.884
8.884.884
8.884.884



Các tài liệu thực nghiệm cho thấy là tại các hệ thống liên kết đôi liên hợp, một trong những cặp điện tử tự do của nguyên tử thế hay liên kết đôi của nhóm thế có thể tham gia vào sự liên hợp. Từ đó dẫn đến sự thay đổi sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử cơ sở. Hiệu ứng này được gọi là *hiệu ứng mezôme*.

Những thí dụ về loại nhóm thế có cặp điện tử tự do có khả năng tham gia liên hợp :

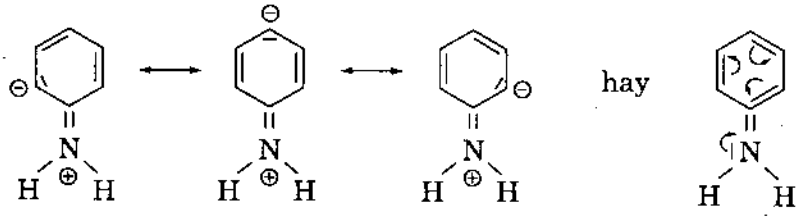


Những thí dụ về loại nhóm thế có những liên kết đôi có khả năng tham gia liên hợp :



Những nhóm thế thuộc loại thứ nhất chỉ có thể cho điện tử và vì chúng có điện tích hình thức dương nên hiệu ứng này được gọi là *hiệu ứng mezôme dương +M*.

Điểm đặc trưng của hiệu ứng +M là sự âm điện hoá tại các vị trí ortho và para.

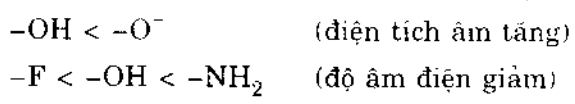


Hiệu ứng mezôme của nhóm $-NH_2$ có tác dụng ngược lại với hiệu ứng cảm ứng. Đối với anilin người ta xác định được là cực âm của mômen lưỡng cực hướng về nhân benzen. Điều đó có nghĩa là hiệu ứng mezôme trong trường hợp này mạnh hơn hiệu ứng cảm ứng.

Hiệu ứng +M càng mạnh nếu độ âm điện của nhóm thế càng nhỏ, bán kính nguyên tử càng bé và điện tích âm của nhóm này càng lớn. Điều đó cũng có nghĩa là:

- Nguyên tử mang điện tích âm có hiệu ứng +M lớn hơn nguyên tử không có điện tích.
- Đối với những nguyên tử của các nguyên tố thuộc cùng một chu kỳ nhỏ, hiệu ứng +M giảm dần từ trái sang phải.
- Đối với những nguyên tử của các nguyên tố thuộc cùng một phân nhóm chính, hiệu ứng +M giảm dần từ trên xuống dưới.

Thí dụ :

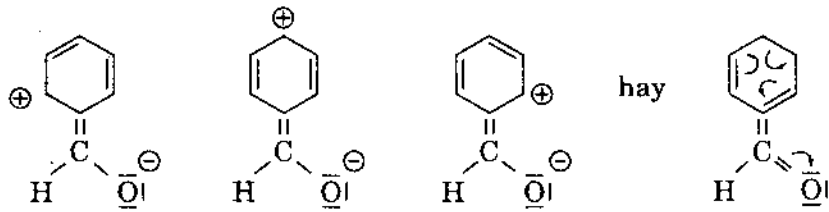


$-I < Br < -Cl < -F$ (bán kính nguyên tử giảm)

Những nhóm thế thuộc loại thứ hai (có chứa liên kết kép phân cực) là những nhóm nhận điện tử. Vì những nhóm thế thuộc loại này chứa điện tích hình thức âm nên hiệu ứng mezôme ở đây được gọi là *hiệu ứng mezôme âm* $-M$.

Hiệu ứng $-M$ thường có tác dụng giống như hiệu ứng $-I$ và các nhóm $-M$ thường đồng thời có cả hiệu ứng $-I$. Hiệu ứng $-M$ càng lớn nếu liên kết kép của nhóm thế càng phân cực, bán kính nguyên tử thế càng nhỏ và điện tích dương càng lớn.

Thí dụ:



Các khái niệm hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng mezôme thường được sử dụng trong việc giải thích định tính về quang phổ cũng như về tính chất phản ứng của nhiều phân tử.

Chương 5

KHÁI QUÁT VỀ SỰ KHẢO SÁT PHÂN TỬ BẰNG CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

§ 1. KHÁI QUÁT

Như chúng ta đã biết, phân tử gồm một số có giới hạn những hạt nhân nguyên tử và những điện tử tương tác với nhau và được phân bố một cách xác định trong không gian. Vì phân tử là một hệ thống các vi hạt, nên lý thuyết về phân tử phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Về nguyên tắc, sự giải phương trình *Schroedinger* trong các bài toán về phân tử sẽ cho phép xác định những hàm sóng mô tả các trạng thái của phân tử, các trị riêng năng lượng tương ứng và từ đó người ta có thể giải thích được mọi hiện tượng về phân tử.

Tuy nhiên, vì phân tử là một hệ phức tạp nên hiện tại trên thực tế, việc giải chính xác phương trình *Schroedinger* đối với hệ phân tử là không thực hiện được. Vì vậy sự khảo sát cơ học lượng tử về phân tử phải được thực hiện theo những phương pháp được gọi là *phương pháp gần đúng*.

Sự khảo sát gần đúng, chúng ta đã gặp trong bài toán về nguyên tử nhiều điện tử. Ở đây, người ta đã bỏ qua tương tác giữa các điện tử và đưa ra mô hình về các hạt độc lập, một mô hình đã được đơn giản hóa về nguyên tử, và trên cơ sở đó người ta xác định các trạng thái đơn điện tử và từ các trạng thái đơn điện tử người ta xác định hàm sóng toàn phần của nguyên tử.

Sự khảo sát cơ học lượng tử về phân tử cũng phải được thực hiện trên cơ sở những mô hình đã được đơn giản hoá và vì phân tử là hệ phức tạp hơn nên sự đơn giản hoá ở đây phải được thực hiện với mức độ lớn hơn nhiều so với trường hợp nguyên tử.

Trước hết, đối với mọi phân tử người ta phải thừa nhận là có thể khảo sát chuyển động của các hạt nhân và chuyển động của các điện tử một cách độc lập riêng rẽ (sự gần đúng Born - Oppenheimer).

Với sự thừa nhận trên, sự khảo sát riêng về cấu tạo điện tử của phân tử sẽ đơn giản hơn. Tuy nhiên, trừ trường hợp phân tử một điện tử (H_2^+), trong trường hợp chung hàm sóng điện tử của phân tử cũng không xác định được từ việc giải trực tiếp phương trình *Schroedinger* mà được xác định bằng những phương pháp gần đúng cơ học lượng tử khác nhau.

Có hai phương pháp cơ bản: *phương pháp MO* và *phương pháp VB* (chúng ta sẽ đi sâu hơn trong phần sau). Trong phương pháp MO người ta thừa nhận là, giống như trường hợp nguyên tử, trong phân tử cũng có những trạng thái đơn điện tử được gọi là những orbital phân tử. Một cách gần đúng, những orbital phân tử có thể xác định bằng sự tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử và hàm sóng của toàn bộ lớp vỏ phân

từ được xác định từ các orbital phân tử (có điện tử) theo cách tương tự như trong trường hợp nguyên tử nhiều điện tử.

Theo một quan điểm gần như ngược lại, trong phương pháp VB, người ta thừa nhận là trong phân tử, các điện tử vẫn được phân bố trên các orbital nguyên tử và ứng với những sự phân bố khác nhau của các điện tử trên các orbital nguyên tử người ta có những cấu hình điện tử khác nhau. Ứng với mỗi cấu hình điện tử người ta thành lập hàm sóng toàn phần của phân tử từ các orbital nguyên tử (có điện tử) một cách tương tự như trường hợp nguyên tử nhiều điện tử.

Vì hầu hết các phân tử là những hệ thống rất phức tạp nên trong việc khảo sát cơ học lượng tử, đối với từng loại phân tử người ta lại phải xây dựng những mô hình thích hợp. Sự xây dựng những mô hình thích hợp cho từng loại phân tử cụ thể chẳng những phải dựa vào những cơ sở toán học, lý học mà còn phải dựa vào sự phân tích hàng loạt các dữ kiện thực nghiệm về hoá học. Trong những phần sau ta sẽ gặp những mô hình cụ thể như mô hình liên kết định cư, mô hình liên kết không định cư, mô hình liên kết hai tâm, mô hình liên kết ba tâm hay nhiều tâm v.v...

Vì các mô hình về phân tử đã được đơn giản hoá nên lý thuyết không cho những kết quả định lượng một cách chính xác đầy đủ. Vì vậy, nhiều đại lượng xác định, xuất hiện từ các hệ thức lý thuyết được coi là những thông số mà trị số của chúng được xác định từ các dữ kiện thực nghiệm. Về mặt định lượng, sự khảo sát cơ học lượng tử về phân tử như vậy phải kết hợp với sự xác định các dữ kiện thực nghiệm và từ đó dẫn đến những lý thuyết bán thực nghiệm (thí dụ thuyết trường phối tử về phức, thuyết Huckel về các hệ liên hợp).

§ 2. HÀM SÓNG VÀ NĂNG LƯỢNG ĐIỆN TỬ CỦA PHÂN TỬ

Phân tử là một hệ thống các điện tử và các hạt nhân tương tác với nhau. Năng lượng của phân tử như vậy bao gồm động năng và thế năng của các hạt nhân và điện tử trong phân tử.

Ta xét trường hợp phân tử hydro H_2 .

Thế năng (hình 5-1) ở đây bao gồm :

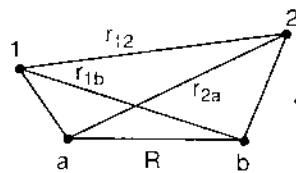
- Thế năng của các điện tử trong trường lực của hai hạt nhân : U_{EN} .

- Thế năng tương tác giữa hai điện tử : U_{EE} .

- Thế năng tương tác giữa hai hạt nhân : U_{NN} .

$$U_{EN} + U_{EE} + U_{NN} = e^2 \left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right)$$

- Năng lượng cũng như toán tử Hamilton và do đó hàm sóng của phân tử như vậy phải phụ thuộc vào tọa độ của các hạt nhân (kí hiệu một cách tóm tắt là Q) và tọa độ của các điện tử (kí hiệu là q).



Hình 5-1. Thế năng tương tác trong phân tử hydro H_2 .

- Ta giả dụ nếu giải được phương trình Schroedinger :

$$\hat{H}(q, Q) \Psi(q, Q) = E(q, Q) \Psi(q, Q) \quad (1)$$

với

$$\hat{H}(q, Q) = \hat{T}_a + \hat{T}_b + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + U_{EN}(q, Q) + U_{EE}(q) + U_{NN}(Q),$$

ta sẽ tìm được những trị riêng năng lượng và những hàm riêng $\Psi(q, Q)$ của phân tử.

Tuy nhiên, như ta đã biết, phương trình này không giải được chính xác.

- Vì vậy, trước hết do khối lượng của hạt nhân rất lớn so với khối lượng của điện tử nên một cách gần đúng người ta thừa nhận là có thể khảo sát chuyển động của phân tử và điện tử một cách độc lập riêng rẽ (Born - Oppenheimer, 1927).

Với sự thừa nhận trên, trước hết chúng ta có thể xét riêng chuyển động của các điện tử trong một trường lực của các hạt nhân được giả dụ là đứng im và cách nhau một khoảng cách xác định R.

Khi đó, năng lượng của hệ thống (E_E) bằng năng lượng toàn bộ của phân tử trừ đi động năng của các hạt nhân. Năng lượng E_E cũng như toán tử Hamilton tương ứng chẳng những chỉ phụ thuộc vào toạ độ của các điện tử mà còn phụ thuộc vào vị trí (cho trước) của các hạt nhân.

Đối với phân tử hydrô ta có:

$$\hat{H}_E(q, Q) = \hat{H}(q, Q) - \hat{T}_a - \hat{T}_b \quad (1)$$

và
$$\hat{H}_E(q, Q) \Psi_E(q, Q) = E_E(Q) \Psi_E(q, Q) \quad (2)$$

Trong phương trình trên, những hàm riêng $\Psi_E(q, Q)$ biểu thị "phần điện tử" của những hàm sóng toàn phần $\Psi(q, Q)$ của phân tử và những trị riêng $E_E(Q)$ là những mức năng lượng của phân tử khi các hạt nhân được giả dụ là đứng im tại những vị trí xác định.

Những hàm riêng Ψ_E được gọi là những hàm sóng điện tử của phân tử.

Mặc dù những trị riêng $E_E(Q)$ chứa cả thế năng tương tác của các hạt nhân nguyên tử nhưng thường được gọi là các số hạng điện tử hay năng lượng điện tử của phân tử.

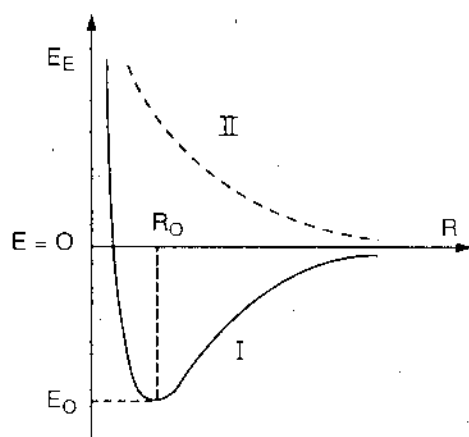
Trong nguyên tử, các mức năng lượng là những giá trị không đổi. Trong phân tử, như ta đã thấy, các số hạng E_E phụ thuộc vào vị trí của các hạt nhân. Do đó, chúng ta không phải là những giá trị không đổi mà là những hàm của các khoảng cách: $E_E = E_E(Q)$.

Đối với phân tử hai nguyên tử, E_E là hàm của khoảng cách R giữa hai hạt nhân. R xác định vị trí tương đối của hai hạt nhân nên được gọi là toạ độ tương đối. Ở đây như vậy ta có $E_E = E_E(R)^{(1)}$.

Trong trường hợp phân tử hai nguyên tử, khi giải phương trình Schroedinger (2) đối với những khoảng cách hạt nhân cho trước khác nhau ta sẽ được những hàm sóng điện tử Ψ_E và các số hạng điện tử $E_E(R)$ của phân tử.

(1) Nếu gọi N là số hạt nhân trong phân tử thì vị trí tương đối của các hạt nhân so với nhau được xác định bởi $3N - 6$ (đối với phân tử không thẳng) hay $3N - 5$ toạ độ tương đối (đối với phân tử thẳng). Năng lượng của phân tử khi đó phụ thuộc vào các toạ độ tương đối trên.

Đường cong I trong hình 5-2 biểu diễn sự phụ thuộc số hạng điện tử $E_E(R)$ của trạng thái cơ bản vào khoảng cách giữa hai hạt nhân trong phân tử hydro. (Đối với trạng thái thứ hai được gọi là trạng thái kích thích ta có đường cong II). Ở đây năng lượng của hai nguyên tử tự do được chọn làm điểm không cho thang năng lượng. Do đó khi $R \rightarrow \infty$ thì E_E tiến tới không. Ở trạng thái cơ bản, đối với những khoảng cách không quá nhỏ năng lượng của phân tử thấp hơn năng lượng của các nguyên tử tự do và có một giá trị cực tiểu khi $R = R_0$. Với khoảng cách $R = R_0$ phân tử như vậy vững bền nhất. Do đó hai nguyên tử có xu hướng đứng cách nhau khoảng cách R_0 (khoảng cách cân bằng). Từ những hàm riêng Ψ_E thu được ta có thể xác định được sự phân bố xác suất của điện tử.



Hình 5-2. Sơ đồ biểu diễn sự phụ thuộc của hai số hạng (trạng thái cơ bản I, trạng thái kích thích II) của phân tử hai nguyên tử vào khoảng cách hạt nhân B.

Đối với trạng thái cơ bản, xác suất này có giá trị lớn ở khoảng cách giữa hai hạt nhân. Vì giữa các hạt nhân có mật độ điện tử lớn nên tác dụng đẩy của các hạt nhân có thể bị triệt tiêu và khoảng cách cân bằng được thiết lập. (Ngược lại, ở trạng thái kích thích II, mật độ điện tử giữa hai nguyên tử nhỏ, tương tác đẩy luôn luôn lớn hơn tương tác hút. Phân tử không có khả năng tồn tại ở trạng thái này).

Ở trên, chúng ta đã xét riêng chuyển động của các điện tử trong trường lực của các hạt nhân được giả thiết là đứng im. Trên thực tế, hạt nhân luôn luôn chuyển động chung quanh các vị trí cân bằng. Dưới đây ta xét chuyển động của các hạt nhân :

Như ta đã biết, khi khoảng cách các hạt nhân thay đổi thì $E_E(Q)$ thay đổi. Điều đó có nghĩa là sự thay đổi các khoảng cách hạt nhân luôn luôn gắn liền với sự tiêu tốn hay sự giải phóng năng lượng. $E_E(Q)$ như vậy biểu thị thế năng đối với chuyển động của các hạt nhân.

Nếu ta gọi toán tử động năng của các hạt nhân trong nguyên tử một cách tóm tắt là \hat{T}_N thì đối với sự chuyển động của các hạt nhân, phương trình Schroedinger có dạng:

$$[\hat{T}_N + E_E(Q)] \varphi_N(Q) = E \varphi_N(Q) \quad (3)$$

Trong phương trình trên, những hàm riêng φ_N là những hàm sóng hạt nhân của phân tử. Vì đối với mỗi trạng thái điện tử có một đường cong thế năng $E_E(Q)$ xác định nên φ_N được xác định bởi trạng thái điện tử của phân tử. Những trị riêng năng lượng E của phương trình trên biểu thị những giá trị năng lượng toàn bộ của phân tử. Trên cơ sở của sự gần đúng Born - Oppenheimer, năng lượng toàn bộ E bằng tổng năng lượng "điện tử" $E_E(Q_0)$ (đối với những vị trí cân bằng của hạt nhân) và năng lượng "hạt nhân" E_N .

$$E = E_E(Q_0) + E_N \quad (4)$$

Năng lượng "hạt nhân" E_N bao gồm năng lượng của chuyển động tịnh tiến của toàn

bộ phân tử và năng lượng của chuyển động hạt nhân nội phân tử (chuyển động quay và chuyển động dao động phân tử)^(*).

Cũng trên cơ sở của sự gần đúng Born - Oppenheimer hàm sóng toàn phần của phân tử bằng tích hàm sóng điện tử và hàm sóng hạt nhân :

$$\psi(q, Q) = \psi_E(q, Q) \cdot \varphi_N(Q) \quad (5)$$

Trong những phần sau chúng ta chỉ xét cấu tạo điện tử của phân tử nghĩa là chỉ xét đến hàm sóng điện tử và năng lượng điện tử của phân tử.

Khi nói đến toán tử Hamilton, hàm sóng hay năng lượng của một phân tử chúng ta sẽ hiểu là phần điện tử của các đại lượng trên. (Do đó ta không cần thiết phải ghi thêm chỉ số E ở dưới các ký hiệu). Khi nói đến phương trình Schroedinger ta hiểu đó là phương trình (2).

§ 3. PHÉP TÍNH BIẾN THIÊN VÀ VIỆC XÁC ĐỊNH CÁC HÀM GẦN ĐÚNG

Như chúng ta đã biết, về nguyên tắc, những hàm sóng mô tả những trạng thái của một hệ lượng tử phải được xác định từ việc giải phương trình Schroedinger :

$$\hat{H}_\psi = E_\psi$$

trong đó \hat{H} là toán tử Hamilton tương ứng của hệ cần khảo sát.

(*) - Ta giả dụ nếu biết thế năng $E_E(Q)$ đối với trạng thái điện tử ψ_E của phân tử thì việc giải phương trình (3) (sau khi đã tách phần chuyển động tịnh tiến không quan trọng) sẽ cho phép xác định những trạng thái chuyển động hạt nhân nội phân tử ở trạng thái điện tử trên.

- Đối với những phân tử nhiều nguyên tử thì hiện tại thế năng $E_E(Q)$ chưa thể biết được, vì vậy sự nghiên cứu về các chuyển động hạt nhân nội phân tử sẽ không thực hiện được nếu không có những sự đơn giản hoá tiếp theo.

- Đối với trường hợp phân tử hai nguyên tử đường cong thế năng I có thể được biểu diễn bởi những biểu thức giải tích thích hợp. Ở gần vị trí cân bằng, $E_E(R)$ có thể biểu diễn bằng biểu thức

$E_E(R) - E_E(R_0) = \frac{1}{2} k(R - R_0)^2$ trong đó k là một hằng số. Toàn bộ đường cong $E_E(R)$ có thể biểu diễn bằng hàm Morse:

$$E_E(R) - E_E(R_0) = -E_E(R_0) [1 - e^{-a(R - R_0)}]^2$$

trong đó a cũng là một thông số được lựa chọn một cách thích hợp.

Sự giải phương trình Schroedinger (3) với các biểu thức thế năng trên sẽ cho phép xác định các trạng thái chuyển động hạt nhân. Nếu bỏ qua năng lượng tịnh tiến của phân tử thì E_N thu được sẽ là năng lượng chuyển động hạt nhân nội phân tử. Vấn đề này được nghiên cứu chi tiết hơn trong việc khảo sát quang phổ hấp thụ phân tử. Trên cơ sở của sự gần đúng Born - Oppenheimer, ở đây người ta lại xét riêng rẽ chuyển động quay và chuyển động giao động của phân tử. Phương trình Schroedinger (3) khi đó lại được tách thành hai : phương trình Schroedinger cho chuyển động dao động và phương trình Schroedinger cho chuyển động quay. Trên cơ sở đó ta có:

$$E_N = E_{dd} + E_{qy} \quad \text{và} \quad \varphi_N = \varphi_{dd} \cdot \varphi_{qy}$$

Từ phương trình trên ta có :

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi dv}{\int \psi^2 dv} \quad (1)$$

(nhân hai vế với Ψ rồi lấy tích phân các hàm thu được trong toàn bộ không gian).

Nếu hàm Ψ đã được chuẩn hoá thì tích phân ở mẫu số bằng đơn vị và khi đó ta có :

$$E = \int \psi \hat{H} \psi dv \quad (2)$$

Từ các phương trình trên, nếu biết hàm sóng ψ ta có thể tính được năng lượng E của hệ.

Tuy nhiên, như chúng ta đã biết, đối với hệ nhiều điện tử, phương trình Schoedinger không giải được chính xác. Vì vậy trong cơ học lượng tử người ta thường sử dụng phép tính biến thiên, một phương pháp toán học, để xác định hàm sóng gần đúng tốt nhất của một hệ điện tử từ sự tổ hợp các hàm gần đúng được chọn thích ứng với những đặc điểm của hệ :

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots + c_n \psi_n$$

(Trong phương pháp MO - LCAO các orbital phân tử được xác định từ việc tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử: $\psi_{MO} = \sum c_i \phi_i$. Trong phương pháp VB hàm sóng nhiều điện tử được xác định từ sự tổ hợp các cấu tạo hóa trị).

Do yêu cầu cực tiểu về năng lượng của hệ ở trạng thái cơ bản nên với hàm sóng Ψ thu được, nếu giá trị năng lượng E xác định từ các phương trình trên càng nhỏ thì hàm sóng này càng gần với hàm sóng thực của hệ. Vì $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n$ nên việc xác định hàm sóng ψ như vậy rút lại là việc xác định các hệ số c_1, c_2, \dots, c_n sao cho giá trị năng lượng E thu được là cực tiểu.

Điều này có thể thực hiện bằng phương pháp biến thiên. Do yêu cầu cực tiểu về năng lượng nên ta có :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 ; \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 ; \quad \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$$

Giải hệ phương trình này ta sẽ thu được các giá trị c_1, c_2, \dots, c_n .

Để cụ thể hoá, trước hết ta xét trường hợp đơn giản :

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

trong đó có hai hệ số c_1 và c_2 cần xác định. Ở đây thay $\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$ vào phương trình (1) ta sẽ có :

$$E = \frac{c_1^2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 dv + c_1 c_2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 dv + c_1 c_2 \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 dv + c_2^2 \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 dv}{c_1^2 \int \phi_1^2 dv + 2c_1 c_2 \int \phi_1 \phi_2 dv + c_2^2 \int \phi_2^2 dv} \quad (3)$$

Để đơn giản ta có thể biểu diễn các tích phân trong phương trình trên bằng chữ cái theo các quy ước sau :

$$H_{11} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 dv$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{22} &= \int \phi_2 \hat{\mathbf{H}} \phi_2 dv \\ \mathbf{H}_{12} &= \int \phi_1 \hat{\mathbf{H}} \phi_2 dv \\ \mathbf{H}_{21} &= \int \phi_2 \hat{\mathbf{H}} \phi_1 dv \\ \mathbf{S}_{11} &= \int \phi_1 \phi_1 dv = \int \phi_1^2 dv \\ \mathbf{S}_{22} &= \int \phi_2 \phi_2 dv = \int \phi_2^2 dv \\ \mathbf{S}_{12} &= \mathbf{S}_{21} = \int \phi_1 \phi_2 dv \end{aligned}$$

(Các tích phân có chứa toán tử $\hat{\mathbf{H}}$ được ký hiệu bằng chữ \mathbf{H} và các tích phân khác được ký hiệu bằng chữ \mathbf{S}).

Trong các số hạng trên ta có thể chứng minh được là :

$$\mathbf{H}_{12} = \mathbf{H}_{21}$$

Với các ký hiệu trên, phương trình (3) có thể viết dưới dạng đơn giản:

$$\mathbf{E} = \frac{c_1^2 \mathbf{H}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{H}_{12} + c_2^2 \mathbf{H}_{22}}{c_1^2 \mathbf{S}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{S}_{12} + c_2^2 \mathbf{S}_{22}}$$

Muốn lấy đạo hàm của \mathbf{E} đối với c_1 và c_2 ta áp dụng công thức :

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{vu' - uv'}{v^2}$$

trong đó u và v là biểu thức ở tử số và mẫu số. Khi đạo hàm trên bằng không ta sẽ có :

$$\frac{vu' - v'u}{v^2} = 0 \quad u' - \left(\frac{u}{v}\right)v' = 0$$

hay $u' - E v' = 0$

Như vậy từ điều kiện : $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial c_1} = 0$ ta có :

$$2c_1 \mathbf{H}_{11} + 2c_2 \mathbf{H}_{12} - \mathbf{E}(2c_1 \mathbf{S}_{11} + 2c_2 \mathbf{S}_{12}) = 0$$

hay

$$(\mathbf{H}_{11} - \mathbf{E} \mathbf{S}_{11})c_1 + (\mathbf{H}_{12} - \mathbf{E} \mathbf{S}_{12})c_2 = 0$$

Cũng tương tự, từ điều kiện $\frac{\delta \mathbf{E}}{\delta c_2} = 0$ ta có :

$$(\mathbf{H}_{21} - \mathbf{E} \mathbf{S}_{21})c_1 + (\mathbf{H}_{22} - \mathbf{E} \mathbf{S}_{22})c_2 = 0$$

Tóm lại, để xác định các hệ số c_1, c_2 ta cần giải hệ phương trình :

$$\begin{cases} (\mathbf{H}_{11} - \mathbf{E} \mathbf{S}_{11})c_1 + (\mathbf{H}_{12} - \mathbf{E} \mathbf{S}_{12})c_2 = 0 \\ (\mathbf{H}_{21} - \mathbf{E} \mathbf{S}_{21})c_1 + (\mathbf{H}_{22} - \mathbf{E} \mathbf{S}_{22})c_2 = 0 \end{cases}$$

Hệ phương trình này được gọi là hệ phương trình thế kỷ.

Chương 6

THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ

§ 1. LUẬN ĐIỂM CƠ BẢN CỦA THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ

Như đã được nói ở phần khái quát trên, có hai thuyết cơ bản về liên kết, *thuyết liên kết hoá trị* (thuyết VB⁽¹⁾) và *thuyết orbital phân tử* (thuyết MO⁽²⁾).

Thuyết liên kết hoá trị được phát triển trên cơ sở của thuyết Heitler - London về phân tử H₂, được Heitler và London xây dựng năm 1927.

Trong việc khảo sát về phân tử H₂ trên cơ sở của cơ học lượng tử, Heitler và London đã thừa nhận là trong phân tử vẫn tồn tại những orbital nguyên tử và ở trạng thái cơ bản, các điện tử trong phân tử được phân bố trên các orbital ψ_{1s} của các nguyên tử H_a và H_b. Như trường hợp nguyên tử nhiều điện tử, ở đây một cách gần đúng Heitler và London cũng thừa nhận là hai điện tử trong phân tử chuyển động độc lập đối với nhau.

Trên cơ sở đó, Heitler và London đã thành lập hàm sóng chung cho hệ hai điện tử trong phân tử từ các orbital nguyên tử có điện tử ψ_{1s_a} và ψ_{1s_b} giống như trường hợp nguyên tử He. (Áp dụng quy tắc nhân xác suất, nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại⁽³⁾).

Từ những hàm sóng thu được, Heitler và London xác định năng lượng của hệ thống từ hệ thức $E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$. Kết quả cho thấy ta, đối với trường hợp spin của hai điện tử đối song thì có sự giảm năng lượng của hệ thống so với năng lượng của hai nguyên tử riêng rẽ.

Sự giảm năng lượng này dẫn đến sự bền vững hoá hệ thống, nghĩa là dẫn đến sự hình thành phân tử. Sự giảm năng lượng trên được giải thích bằng sự tăng mật độ điện tử ở không gian giữa hai hạt nhân nguyên tử.

Thuyết Heitler và London đã giải thích được bản chất "lực liên kết" cộng hoá trị và cũng chứng minh được rằng không thể có sự kết hợp thêm một nguyên tử H thứ ba vào phân tử H₂ nghĩa là đã giải thích được tính bão hòa về hóa trị.

(1) Viết tắt từ tiếng Anh: valence bond.

(2) Viết tắt từ tiếng Anh: molecular orbital.

(3) Hàm sóng toàn phần của nguyên tử He ở trạng thái cơ bản :

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_2(q_2)\psi_1(q_1)]$$

trong đó ψ_1, ψ_2 là những hàm sóng toàn phần (bao gồm cả spin) của mỗi điện tử.

Thuyết Heiler - London về phân tử H_2 được phát triển và mở rộng thành thuyết VB áp dụng cho phân tử nhiều nguyên tử.

Trong khi thuyết MO thừa nhận các điện tử được phân bố trên các orbital phân tử chung toàn bộ phân tử, nghĩa là phủ nhận sự tồn tại của các nguyên tử trong phân tử thì thuyết VB dựa trên luận điểm cho rằng cấu tạo điện tử của các nguyên tử trong phân tử về cơ bản có thể thừa nhận là không thay đổi, trong phân tử vẫn tồn tại những trạng thái đơn điện tử nguyên tử (những orbital nguyên tử) mà ở đó các điện tử của các nguyên tử trong phân tử được phân bố trên cơ sở của nguyên lý Pauli. Cũng giống như trường hợp nguyên tử nhiều điện tử, sự phân bố khác nhau của các điện tử hoá trị trên các orbital nguyên tử trong phân tử được gọi là những *cấu hình điện tử của phân tử*. Trong phân tử H_2 chẳng hạn ta có thể có những cấu hình $(1s_a)^1 (1s_b)^1$; $(1s_a)^2$; $(1s_b)^2$. Heitler và London chỉ chú ý đến cấu hình $(1s_a)^1 (1s_b)^1$.

Ứng với một cấu hình điện tử xác định của phân tử có thể có nhiều hàm sóng toàn phần của phân tử. Tương tự như trường hợp nguyên tử nhiều điện tử, những hàm sóng của phân tử cũng được thành lập từ những orbital nguyên tử có điện tử.

Cũng như trường hợp nguyên tử, trong việc thành lập hàm sóng của phân tử người ta bỏ qua tương tác giữa các nguyên tử. Tuy nhiên, cũng như trường hợp nguyên tử nhiều điện tử, việc xây dựng các hàm sóng toàn phần cần thiết phải sử dụng nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại (các điện tử). Vì vậy trong thuyết VB người ta nói đến sự trao đổi các điện tử giữa các nguyên tử trong phân tử.

Trong nguyên tử, các trạng thái được đặc trưng bởi các số lượng tử L, M_L , S, M_S . Trong phân tử, các số lượng tử spin giữ vai trò đặc trưng cơ bản cho các trạng thái phân tử. Sự khảo sát tính chất từ của các phân tử cho thấy là những trạng thái cơ bản của đa số các phân tử là những trạng thái đơn (singulett) nghĩa là những trạng thái có $S = 0$. Như đã nói ở trên, kết quả khảo sát lý thuyết về phân tử H_2 của Heiler và London cũng cho biết là trạng thái cơ bản của phân tử H_2 là trạng thái đơn. Vì hàm sóng toàn phần, thành lập từ các hàm sóng nguyên tử, là hàm sóng đơn nên spin của hai điện tử ở hai trạng thái nguyên tử trên phải đối song.

Vì nói chung, trạng thái phân tử là trạng thái đơn nên (tương tự như lý thuyết cộng hoá trị của Lewis) trong thuyết VB người ta cũng nói đến sự ghép đôi các điện tử và sự thiết lập hàm sóng toàn phần phân tử được dựa trên sự ghép đôi các điện tử mà ở trạng thái nguyên tử chúng là những điện tử độc thân.

Trong thuyết VB, người ta gọi những hàm đơn thu được từ các cấu hình điện tử là những *cấu tạo hoá trị*. (Ta sẽ xét cụ thể về cách thành lập các hàm này trong thí dụ về phân tử H_2 và phân tử H_2O trong phần sau). Thí dụ đối với phân tử H_2 ứng với cấu hình $(1s_a)^1 (1s_b)^1$ ta có :

$$\psi_{d.c} = [1s_a(1) \cdot 1s_b(2) + 1s_a(2) \cdot 1s_b(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

ứng với cấu hình $(1s_a)^2$, ta có :

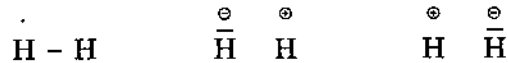
$$\psi_{ion} = [1s_a(1) \cdot 1s_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

ứng với cấu hình $(1s_b)^2$, ta có :

$$\psi_{ion} = [1s_b(1) \cdot 1s_b(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

(Để đơn giản ta ký hiệu hàm ψ_{1s_a} , ψ_{1s_b} ,... bằng $1s_a$, $1s_b$,...).

Mỗi cấu tạo hoá trị có thể được biểu diễn một cách tượng trưng bằng một công thức vạch hoá trị. Mỗi vạch trong công thức này biểu thị một cặp điện tử có spin đối song. Như ta đã thấy, mỗi phân tử có thể có nhiều cấu hình điện tử và trong trường hợp chung (xem thí dụ về phân tử H₂O) ứng với mỗi cấu hình điện tử có thể có nhiều cấu tạo hoá trị. Cấu tạo hoá trị có chứa tích các orbital thuộc hai nguyên tử khác nhau ψ_a, ψ_b được gọi là những *cấu tạo đồng cực* : $\psi_{d.c}$. Những cấu tạo mà ở đó hai điện tử được thừa nhận là hoặc ở nguyên tử a hoặc ở nguyên tử b thì được gọi là những *cấu tạo ion*. Trong trường hợp phân tử H₂, những cấu tạo hoá trị thu được từ các cấu hình tương ứng $(1s_a)^1 (1s_b)^1; (1s_a)^2; (1s_b)^2$ được biểu diễn tượng trưng bằng công thức:



Mỗi vạch ghi trên ký hiệu của nguyên tử tượng trưng cho một cặp điện tử tự do (cấu tạo ion).

Chúng ta đã biết rằng các cấu tạo hoá trị không phải là những hàm riêng của phương trình Schroedinger mà chỉ là những hàm gần đúng. Sự tổ hợp tuyến tính các hàm này sẽ cho hàm sóng phân tử chính xác hơn. Đối với phân tử H₂ chẳng hạn, hàm sóng phân tử có thể được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các cấu tạo hoá trị đồng cực và các cấu tạo ion:

$$\Psi_{\text{H}_2} = a\Psi_{\text{de}}(\text{H} - \text{H}) + b[\Psi_{\text{ion}}(\overset{\ominus}{\text{H}} \text{H}) + \Psi_{\text{ion}}(\overset{\oplus}{\text{H}} \overset{\ominus}{\text{H}})]$$

Trong việc xây dựng các hàm sóng phân tử, nếu càng nhiều các cấu tạo hoá trị được sử dụng thì kết quả thu được càng tiến gần hơn đến trạng thái cơ bản của phân tử.

Vì hàm sóng phân tử được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các cấu tạo hoá trị nên trước đây người ta hay nói đến "sự cộng hưởng" giữa các cấu tạo.

Sự tính toán năng lượng của phân tử ở trạng thái cơ bản với sự sử dụng hàm sóng toàn phần, thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các cấu tạo hoá trị sẽ cho biết ảnh hưởng của từng cấu tạo hoá trị đến phép tính gần đúng nghĩa là cho biết phần đóng góp của mỗi cấu tạo hoá trị vào giá trị năng lượng chung xác định được.

Một cách gần đúng người ta nói đến *hóa trị định cư* hay *hóa trị không định cư* tùy theo sự đóng góp của một cấu tạo hóa trị xác định nào đó vào giá trị năng lượng chung là chủ yếu hay sự đóng góp của nhiều cấu tạo hóa trị vào năng lượng phân tử với mức độ tương đương.

Ở đây chúng ta cần nhấn mạnh là các cấu tạo hoá trị không phản ảnh những trạng thái thực của phân tử vì chúng không là những hàm riêng của phương trình Schroedinger. Để tìm hàm sóng gần với hàm sóng chính xác mô tả trạng thái thực của phân tử, trong phương pháp VB người ta dựa vào phép tính biến thiên, thực hiện sự tổ hợp tuyến tính các cấu tạo hóa trị.

Các khái niệm "cấu tạo" và "cộng hưởng", những khái niệm được đưa ra trong khuôn khổ của thuyết VB, một phương pháp gần đúng cơ học lượng tử khảo sát về phân tử, chỉ có nghĩa là một hợp phần của hàm sóng phân tử và là sự tổ hợp tuyến tính các hàm sóng đơn thu được từ các cấu hình điện tử. Các khái niệm trên không phản ánh một hiện tượng tồn tại khách quan nào về phân tử. Vì các "cấu tạo" không tồn tại khách quan nên không thể có sự "tương tác" hay sự "cộng hưởng" giữa các "cấu tạo" theo ý nghĩa của cơ học kinh điển.

Như chúng ta đã biết, phương pháp cơ học lượng tử khảo sát bài toán về phân tử hydro của Heitler - London là xuất phát điểm cho phương pháp liên kết hóa trị.

Trong bài toán về phân tử hydro, Heitler - London đã xuất phát từ cấu hình $(1s_a)^1(1s_b)^1$; nghĩa là mới chú ý đến cấu tạo hoá trị đồng cực: $\psi(H - H)$. Theo sơ đồ hoá trị kinh điển người ta có thể chờ đợi là cấu tạo này là một cấu tạo gần đúng khá tốt. Tuy nhiên, sự tính toán của Heitler - London đã cho những kết quả khá xa so với kết quả thu được bằng thực nghiệm (xem bảng 6-1).

Bảng 6-1.

Năng lượng liên kết và khoảng cách hạt nhân của phân tử hydro ở trạng thái cơ bản

Phương pháp gần đúng	Năng lượng liên kết [eV]	Khoảng cách hạt nhân [Å]
Heitler - London	-3,14	0,869
Weinbaum	-4,00	0,749
(MO đơn giản)	-2,65	0,85
(SCF - MO)	-3,64	0,73
(James - Coolidge)	-4,73	0,740
(Kolos - Roothaan)	-4,747	0,741
Giá trị thực nghiệm	-4,747	0,741

Điều đó chứng tỏ rằng sự thừa nhận một hoá trị định cư trong phân tử hydro chỉ có một ý nghĩa định tính.

Với sự chú ý đến các cấu tạo ion, sự tính toán của Weinbaum (Vai-bao, 1933) cho một kết quả khá hơn. Điều này nói lên tính chất hạn chế của lý thuyết kinh điển với sự thừa nhận những mô hình xác định về liên kết (mô hình cộng hoá trị, mô hình ion) và với sự thừa nhận những liên kết định cư xác định trong phân tử ứng với một công thức vạch hoá trị xác định^(*):

Những kết quả được ghi trong bảng 6-1 cũng cho ta thấy một cách cụ thể về tính chất gần đúng của phương pháp VB. Đối với những phân tử lớn, vì không thể chú ý

(*) Hàm sóng mà James và Coolidge đưa ra năm 1933 chưa 13 số hạng và hoàn toàn không có sự tương đồng với công thức vạch hoá trị. Với hàm sóng phức tạp này kết quả thu được hầu như không khác kết quả xác định được từ thực nghiệm. Năm 1960 Kolos và Roothaan đã xây dựng được hàm sóng với một biểu thức phức tạp gồm 50 số hạng. Với hàm sóng này, năng lượng liên kết trong phân tử H_2 xác định được là $-4,7467$ eV, trong khi đó giá trị thực nghiệm tốt nhất xác định được hiện nay là $(-4,7466 \pm 0,0007)$ eV. Giá trị tính được bằng lý thuyết như vậy phù hợp một cách kỳ diệu với giá trị thực nghiệm. Điều này cũng chứng minh rằng cơ học lượng tử là cơ sở lý thuyết rất đúng đắn trong việc khảo sát về phân tử.

Những điều được nói ở trên cũng cho ta thấy cụ thể hơn về sự hạn chế của các lý thuyết liên kết kinh điển. Sự khảo sát phân tử càng chất chẽ cơ học lượng tử thì hàm sóng càng khó được diễn tả bằng những công thức cụ thể và các khái niệm về liên kết kinh điển càng mất ý nghĩa của nó.

đến tất cả các cấu tạo nên tính chất gần đúng càng thể hiện rõ ràng hơn. Lý thuyết VB như vậy ít có ý nghĩa định lượng mà chủ yếu giải thích một cách định tính các hiện tượng về phân tử.

Trong phần sau ta sẽ tìm hiểu cụ thể về phương pháp VB trong các bài toán về phân tử hai nguyên tử cũng như về phân tử nhiều nguyên tử. Tiếp theo đó ta sẽ tìm hiểu về sự vận dụng phương pháp VB trong việc giải thích định tính các vấn đề về liên kết trong phân tử.

§ 2. PHƯƠNG PHÁP VB VÀ PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ

I - PHƯƠNG PHÁP HEITLER - LONDON VÀ PHÂN TỬ H₂

Phương trình Schroedinger đối với bài toán về phân tử hydro đã được nói đến ở chương 5.

Trong việc khảo sát cấu tạo điện tử của phân tử ta cần xác định hàm sóng điện tử và năng lượng điện tử của phân tử.

Trong phương trình Schroedinger :

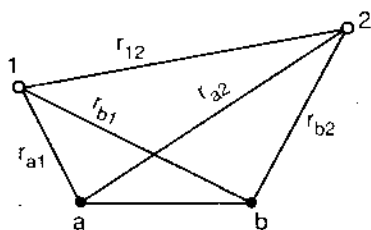
$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Ta có :

$$\hat{H} = \hat{T} + U$$

với

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad \text{và} \quad U = e^2 \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right)$$



Hình 6-1.

Phương trình này không giải được chính xác. Do đó, hàm sóng ψ và năng lượng E của điện tử phải được xác định bằng phương pháp gần đúng.

Hàm sóng. Việc xác định hàm sóng trong phân tử H₂ theo phương pháp Heitler - London cũng tương tự như việc xác định hàm sóng của hệ hai điện tử trong nguyên tử He.

Để xác định hàm sóng gần đúng của phân tử, Heitler và London đã xuất phát từ hàm sóng đơn điện tử của từng nguyên tử hydro. Ở trạng thái cơ bản mỗi nguyên tử có một điện tử trên orbital 1s. Điện tử của nguyên tử a (gọi là điện tử 1) được mô tả bởi hàm sóng $\psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} a1$, điện tử của nguyên tử b (gọi là điện tử 2) được mô tả bởi hàm sóng $\psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} b2$.

Với giả thiết là hai nguyên tử trên không tương tác, Heitler và London đã xuất phát từ cấu hình $(1s_a)^1 (1s_b)^1$ nghĩa là thừa nhận một điện tử chuyển động trên orbital 1s của nguyên tử a và một điện tử chuyển động trên orbital 1s của nguyên tử b.

Theo ý nghĩa của hàm sóng thì bình phương (hay bình phương môđun) của hàm sóng của hệ biểu thị xác suất tìm thấy điện tử thứ nhất trong trường hạt nhân a và đồng thời điện tử thứ hai trong trường hạt nhân b.

Vì các điện tử được coi là chuyển động độc lập đối với nhau nên hàm sóng của hệ (ta ký hiệu là ψ_I) có dạng⁽¹⁾:

$$\psi_I = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2)$$

Do tính không phân biệt của các điện tử nên ta có một hàm gần đúng khác (ký hiệu và ψ_{II}) hoàn toàn tương đương:

$$\psi_{II} = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$$

Từ những đặc tính của phương trình Schroedinger, một phương trình vi phân tuyến tính và thuần, (nếu u_1 và u_2 là những nghiệm riêng của phương trình thì mọi tổ hợp tuyến tính của chúng cũng là nghiệm của phương trình), Heitler và London đã xây dựng hàm sóng của các điện tử trong phân tử hydro dưới dạng tổng và hiệu của hai hàm trên⁽²⁾.

$$\psi_+ = \psi_I + \psi_{II} = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$$

$$\psi_- = \psi_I - \psi_{II} = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) - \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$$

Những hàm trên là những hàm chưa chuẩn hoá. Các hàm chuẩn hoá sẽ là:

$$\psi_+ = N_+ [\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)] \quad \text{với} \quad N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}$$

$$\psi_- = N_- [\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) - \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)] \quad \text{với} \quad N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}$$

trong đó: N_+ , N_- là những thừa số chuẩn hoá và S là tích phân phù: $S = \int \psi_a(1)\psi_b(1)d\tau_1 = \int \psi_a(2)\psi_b(2)d\tau_2$. Hàm ψ_+ được gọi là *hàm đối xứng* vì khi hoán vị các điện tử hàm không đổi. Hàm ψ_- được gọi là *hàm phản đối xứng* vì khi hoán vị các điện tử dấu của hàm thay đổi.

Đến đây, chúng ta vẫn chưa chú ý đến spin của các điện tử. Những hàm trên mới là những hàm orbital (hàm vị trí). Như chúng ta đã biết, hàm toàn phần được coi là tích của hàm orbital và hàm spin. Ứng với hai giá trị của m_s : $m_s = +1/2$ và $m_s = -1/2$ các hàm riêng spin của từng điện tử được ký hiệu là α và β . Đối với hệ hai điện tử ta có một hàm spin phản đối xứng: $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$ và ba hàm spin đối xứng: $\alpha(1)\alpha(2)$; $\beta(1)\beta(2)$ và $\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$. Các hàm spin này cũng được thành lập giống như các hàm orbital trên.

(1) Áp dụng định luật nhân xác suất: xác suất của hai hiện tượng độc lập xảy ra đồng thời bằng tích xác suất của từng hiện tượng riêng rẽ.

(2) Một cách tổng quát, người ta viết hàm sóng dưới dạng $\psi = c_1\psi_I + c_2\psi_{II}$ và sau đó bằng những cách lập luận khác nhau (coi hai hàm cùng tham gia vào tổ hợp với cùng trọng lượng như nhau hay áp dụng nguyên lý không phân biệt được các điện tử cũng như dùng phép tính biến thiên) người ta xác định được $c_1 = \pm c_2$ và từ đó cũng đi đến các kết quả như trên.

Như chúng ta đã biết, theo nguyên lý Pauli hàm sóng toàn phần của hệ điện tử phải là hàm phản đối xứng. Vì vậy ứng với hàm (orbital) đối xứng ψ_+ trên thì hàm spin phải là hàm phản đối xứng nghĩa là ứng với trường hợp hai spin đối song và ứng với hàm phản đối xứng ψ_- thì hàm spin phải là hàm đối xứng nghĩa là ứng với sự định hướng song song của spin các điện tử. Ở đây ta có trạng thái bội ba (triplett) $^3\Sigma$.

Sự tính toán năng lượng (sẽ nói trong phần sau) cho thấy là năng lượng của trạng thái đơn thấp hơn năng lượng của trạng thái bội ba. Vì vậy, hàm sóng mô tả trạng thái cơ bản của phân tử H_2 là hàm :

$$\psi_{d,c} = [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

Hàm này được gọi là hàm Heitler - London. Hàm Heitler - London mô tả một trạng thái liên kết mà ở đó những điện tử của hai nguyên tử được ghép đôi. Người ta gọi hàm sóng này là cấu tạo hoá trị đồng cực, và diễn tả cấu tạo này bằng sơ đồ : H - H.

Năng lượng: Chúng ta đã biết, từ phương trình Schroedinger $\hat{H}\psi = E\psi$ (trong đó ψ là hàm orbital) ta rút ra được hệ thức tính năng lượng E của hệ lượng tử từ hàm sóng :

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

Ở đây:

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 - e^2/r_{a1} - e^2/r_{b2} - e^2/r_{a2} - e^2/r_{b1} + e^2/r_{12} + e^2/R$$

Nếu tính năng lượng E của phân tử H_2 theo hệ thức trên với những hàm ψ_+ và ψ_- thu được đối với những giá trị của R (khoảng cách hai hạt nhân) khác nhau ta sẽ thu được hai đường biểu diễn được trình bày trong hình 5-2.

Vì những hàm ψ_+ và ψ_- không phải là những hàm sóng chính xác (không phải là những hàm riêng của toán tử \hat{H}) nên những giá trị năng lượng thu được chỉ là những giá trị gần đúng.

Như chúng ta đã biết, trong phương pháp Heitler - London, khi thành lập các hàm

(*) Do điều kiện chuẩn hoá của các hàm sóng trên ta có :

$$\int N_{\pm}^2 (\psi_I \pm \psi_{II})^2 d\tau = N_{\pm}^2 \int (\psi_I^2 + \psi_{II}^2 \pm 2\psi_I\psi_{II}) d\tau = 1$$

hay

$$N_{\pm}^2 = \frac{1}{\int (\psi_I^2 + \psi_{II}^2 \pm 2\psi_I\psi_{II}) d\tau}$$

Tích phân ở mẫu số có thể phân thành ba số hạng:

$$\int \psi_I^2 d\tau = \int \psi_{II}^2 d\tau = 1 \text{ và số hạng thứ ba có thể viết :}$$

$$\begin{aligned} 2 \int \psi_I\psi_{II} d\tau &= 2 \int \int \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= 2 \int \psi_a(1)\psi_b(1) d\tau_1 \int \psi_a(2)\psi_b(2) d\tau_2 = 2S^2 \end{aligned}$$

với

$$S = \int \psi_a(1)\psi_b(1) d\tau_1 = \int \psi_a(2)\psi_b(2) d\tau_2.$$

Từ đó ta có: $\int (\psi_I^2 + \psi_{II}^2 \pm 2\psi_I\psi_{II}) d\tau = 2(1 \pm S^2)$ và $N_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}$

sóng ψ_+ người ta đã bỏ qua tương tác giữa các nguyên tử. Tuy nhiên, trong hệ thức tính năng lượng trên, biểu thức của $\hat{\mathbf{H}}$ có chứa những số hạng biểu thị thế năng tương tác của hai nguyên tử. Những tương tác này được coi là *sự nhiễu loạn* đối với phép tính gần đúng trên. Từ đó, trong biểu thức của toán tử $\hat{\mathbf{H}}$ ta phân biệt :

$$\hat{\mathbf{H}}^0 = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 - e^2/r_{a1} - e^2/r_{b2} \quad \text{và}$$

$$\mathbf{U}_{nl} = e^2/r_{12} - e^2/r_{a2} - e^2/r_{b1} - e^2/R$$

(nl = nhiễu loạn). Nếu không kể đến thế năng tương tác \mathbf{U}_{nl} thì năng lượng thu được sẽ là tổng năng lượng của hai nguyên tử riêng rẽ ($\mathbf{E}^0 = 2\mathbf{E}_{H1}$).

$$\mathbf{E} = \frac{\int \psi \hat{\mathbf{H}} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{\int \psi (\hat{\mathbf{H}}^0 + \mathbf{U}_{nl}) \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = 2\mathbf{E}_{H1} + \frac{\int \psi \mathbf{U}_{nl} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

Số hạng thứ hai biểu thị thế năng tương tác giữa hai nguyên tử.

Xét riêng tử số của số hạng này ta có :

$$\begin{aligned} \int \psi \mathbf{U}_{nl} \psi d\tau &= \int \mathbf{U}_{nl} \psi^2 d\tau = \int \mathbf{U}_{nl} (\psi_I \pm \psi_{II})^2 d\tau = \int \mathbf{U}_{nl} (2\psi_I^2 \pm 2\psi_I \psi_{II}) d\tau^{(*)} = \\ &= 2 \int \mathbf{U}_{nl} \psi_I^2 d\tau \pm 2 \int \mathbf{U}_{nl} \psi_I \psi_{II} d\tau = \int \int \psi_a(1) \psi_b(2) \mathbf{U}_{nl} \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \pm \\ &\pm 2 \int \int \psi_a(1) \psi_b(2) \mathbf{U}_{nl} \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Xét tích phân ở mẫu số ta có :

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (\psi_I \pm \psi_{II})^2 d\tau = \int \psi_I^2 d\tau + \int \psi_{II}^2 d\tau \pm 2 \int \psi_I \psi_{II} d\tau \\ &= 1 + 1 \pm 2 \int \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau_1 \cdot \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \end{aligned}$$

Từ những kết quả trên, biểu thức tính năng lượng của phân tử hydro thường được viết dưới dạng :

$$\mathbf{E}_{\pm} = 2\mathbf{E}_{H1} + \frac{\mathbf{C} \pm \mathbf{A}}{1 \pm \mathbf{S}^2}$$

Trong hệ thức trên :

$$\mathbf{C} = \int \int \psi_a(1) \psi_b(2) \mathbf{U}_{nl} \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 = \int \int \psi_a^2(1) \mathbf{U}_{nl} \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Tích phân \mathbf{C} được gọi là *tích phân Coulomb* nó biểu thị năng lượng tương tác trong trường hợp hàm sóng chỉ có dạng $\psi_I = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2)$.

$$\mathbf{A} = \int \int \psi_a(1) \psi_b(2) \mathbf{U}_{nl} \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$

Tích phân \mathbf{A} được gọi là *tích phân trao đổi*. Tích phân này phản ánh sự chuyển động của mỗi điện tử ở gần cả hai hạt nhân. Đặc điểm này là hệ quả của tính không phân biệt của các điện tử.

$$\mathbf{S} = \int \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 = \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2$$

Tích phân \mathbf{S} được gọi là *tích phân xen phủ*. Tích phân này phản ánh sự xen phủ của các hàm sóng điện tử của các nguyên tử hydro.

Các tích phân \mathbf{C} , \mathbf{A} và \mathbf{S} đều phụ thuộc vào khoảng cách R của hai hạt nhân. Ở

(*) Như đã được nói ở trên, do nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại nên $\psi_I^2 = \psi_{II}^2$.

khoảng cách R lớn chúng đều tiến đến 0. Do đó, ở khoảng cách này E_+ cũng như E_- đều tiến đến giá trị $2E_H$.

S có giá trị nhỏ ($S < 1$), ở khoảng cách cân bằng, giá trị này vào khoảng 0,75 (đại lượng không có thứ nguyên). Vì $S < 1$ nên $S^2 < 1$ và do đó $1 \pm S^2 > 0$.

Ở khoảng cách cân bằng C và A đều âm, nhưng về trị số tuyệt đối thì A lớn hơn nhiều so với C . Do đó ứng với hàm Ψ_+ ta có $E_+ < 2E_H$ và sự giảm năng lượng của hệ chủ yếu do tích phân A quyết định. (Giá trị của C chưa bằng 10% năng lượng trên).

Trong hình 6-2, đường II là đường cong thu được từ hàm phản đối xứng ψ_- (trạng thái $^3\Sigma$). Đây là trường hợp mà hai điện tử của hai nguyên tử hydro có spin song song. Ta thấy trong trường hợp này, năng lượng tăng một cách điều hoà với sự giảm khoảng cách của hai hạt nhân. Điều này không dẫn đến sự hình thành liên kết vững bền giữa hai nguyên tử.

Đường cong I là đường cong thu được từ hàm đối xứng ψ_+ , ứng với trường hợp mà hai điện tử có spin đối song (trạng thái đơn $^1\Sigma$). Đường cong này có dạng đặc trưng đối với sự hình thành liên kết giữa hai nguyên tử mà ta đã nói tới ở chương 5. Ở một khoảng cách R_0 xác định, năng lượng có một giá trị cực tiểu. Khoảng cách này chính là khoảng cách cân bằng giữa hai hạt nhân nguyên tử trong phân tử.

Sự tính toán theo phương pháp Heitler - London cho kết quả là: khoảng cách cân bằng $R_0 = 0,87\text{Å}$, năng lượng biến thiên khi tạo thành liên kết bằng $3,14\text{eV}$.

Đường cong III trên hình là đường cong thu được từ thực nghiệm. Những giá trị thực nghiệm tốt nhất hiện nay thu được là: khoảng cách cân bằng $R_0 = 0,74116\text{Å}$ và năng lượng liên kết bằng $(-4,7466 \pm 0,0007)\text{eV}$.

Ta thấy phương pháp Heitler - London chỉ cho những kết quả gần đúng. Điều này cũng dễ hiểu vì trong phương pháp Heitler - London, khi thành lập hàm sóng của phân tử người ta đã bỏ qua tương tác giữa các nguyên tử.

Sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử.

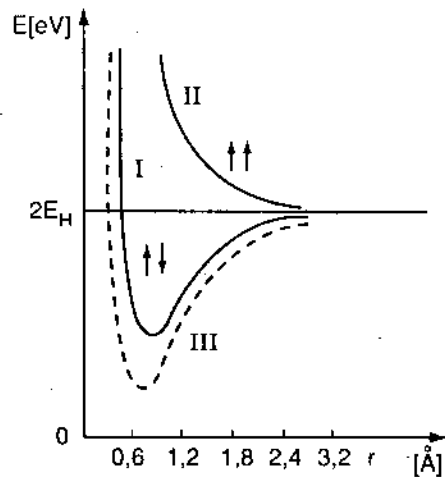
Chúng ta đã biết rằng mật độ điện tử xác định bằng bình phương của hàm sóng.

Đối với hai hàm sóng thu được từ phương pháp Heitler - London ta có:

$$\psi_+^2 = N_+^2 (\psi_I^2 + \psi_{II}^2 + 2\psi_I\psi_{II})$$

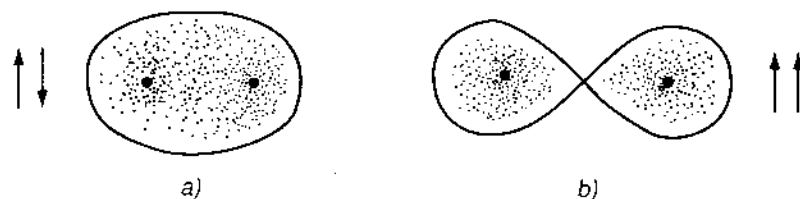
$$\psi_-^2 = N_-^2 (\psi_I^2 + \psi_{II}^2 - 2\psi_I\psi_{II})$$

Sự tính toán cho thấy là ở khoảng giữa hai hạt nhân $2N_+^2 \psi_I\psi_{II}$ có giá trị cực đại. Nhìn vào hai biểu thức trên ta thấy, đối với hàm ψ_+ nghĩa là ứng với trường hợp mà spin của hai điện tử đối song, có sự tăng mật độ điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân và ngược lại đối với hàm ψ_- , ứng với trường hợp mà spin của hai điện tử song song,



Hình 6-2. Sự phụ thuộc của năng lượng điện tử trong phân tử H_2 vào khoảng cách hai hạt nhân.

có sự giảm mật độ điện tử ở khoảng giữa hai nguyên tử. Trong trường hợp thứ nhất người ta nói có sự xen phủ các hàm sóng hay sự xen phủ đám mây điện tử. Sự phân bố mật độ điện tử trong hai trường hợp trên được trình bày trong hình 6-3.



Hình 6-3. Sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử hydro tính theo phương pháp Heiler - London ứng với trạng thái liên kết (a) và trạng thái không liên kết (b).

Sự hình thành liên kết trong phân tử hydro. Những kết quả rút ra được từ việc khảo sát sự liên kết trong phân tử hydro theo phương pháp Heitler - London đã cho phép giải thích sự hình thành liên kết trong phân tử và bản chất lực liên kết hoá học. Trong trường hợp phân tử hydro, nếu các điện tử của nguyên tử hydro có spin định hướng ngược chiều nhau thì khi các nguyên tử lại gần nhau sẽ có sự giảm năng lượng của hệ thống. Sự giảm năng lượng này dẫn đến sự bền vững hoá hệ thống tức là dẫn đến sự hình thành phân tử. Khoảng cách ứng với giá trị cực tiểu của năng lượng chính là khoảng cách của hai hạt nhân ở trạng thái cân bằng. Sự giảm năng lượng của điện tử được giải thích bằng sự tăng mật độ điện tử ở khoảng không gian giữa hai hạt nhân nguyên tử và như vậy những lực cơ bản tác dụng trong phân tử đều có bản chất tĩnh điện.

II - PHƯƠNG PHÁP VB VÀ PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ

Như chúng ta đã biết, trong việc khảo sát phân tử hydro, Heitler và London mới chú ý đến cấu tạo hoá trị đồng cực nghĩa là mới chú ý đến cấu hình điện tử $(1s_a)^1 (1s_b)^1$ của phân tử hydro. Sự xác định khoảng cách cân bằng R_0 và năng lượng liên kết theo phương pháp Heitler - London cho những giá trị khác xa với các giá trị thực nghiệm.

Trên cơ sở của phương pháp VB, trong việc thành lập hàm sóng mô tả trạng thái cơ bản của phân tử H_2 , ngoài cấu tạo hoá trị đồng cực người ta còn chú ý đến các cấu tạo ion mà ở đó hai điện tử được thừa nhận hoặc là ở hạt nhân a hay ở hạt nhân b. Hàm sóng toàn phần của phân tử như vậy là tổ hợp tuyến tính các cấu tạo hoá trị trên:

$$\Psi_{H_2} = c_1 \Psi_{d.c} (H - H) + c_2 [\Psi_{ion} (\overset{\ominus}{H} \overset{\ominus}{H}) + \Psi_{ion} (\overset{\oplus}{H} \overset{\oplus}{H})]$$

Dạng của các cấu tạo hoá trị ion và cấu tạo đồng cực được ghi trong bảng 6-2.

Với hàm sóng trên, người ta thu được những kết quả tốt hơn trong việc xác định năng lượng ($-4,00eV$) và khoảng cách cân bằng ($0,75\text{\AA}$) của phân tử H_2 .

Cũng tương tự như trường hợp phân tử H_2 , đối với những phân tử hai nguyên tử

Bảng 6-2.

Những cấu tạo hoá trị của phân tử H₂

Cấu hình điện tử	Các cấu tạo hoá trị	
	Cách viết tượng trưng	Biểu thức toán học
(1s _a) ¹ (1s _b) ¹	H - H	$\Psi_{d.c} = [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$
(1s _a) ²	$\overset{\ominus}{\text{H}} - \overset{\oplus}{\text{H}}$	$\Psi_{ion} = \psi_a(1)\psi_a(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$
(1s _b) ²	$\overset{\oplus}{\text{H}} - \overset{\ominus}{\text{H}}$	$\Psi_{ion} = \psi_b(1)\psi_b(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

bất kỳ người ta cũng xuất phát từ những cấu hình điện tử của phân tử và thành lập hàm sóng chung bằng sự tổ hợp tuyến tính các cấu tạo hoá trị đồng cực và các cấu tạo hoá trị ion thu được :

$$\Psi_{H_2} = c_1 \Psi_{d.c} (A - B) + c_2 [\Psi_{ion} (\overset{\ominus}{A} \overset{\oplus}{B}) + \Psi_{ion} (\overset{\oplus}{A} \overset{\ominus}{B})]$$

§ 3. PHƯƠNG PHÁP VB VÀ PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

Phương pháp VB khảo sát về phân tử hai nguyên tử có thể được mở rộng và áp dụng trong trường hợp phân tử nhiều nguyên tử.

Để làm ví dụ ta xét trường hợp phân tử nước (hình 6-5). Ở trạng thái cơ bản, mỗi nguyên tử H có một điện tử trên orbital 1s và nguyên tử O có hai điện tử trên orbital 2p_y và 2p_z. Ở đây chúng ta có thể xuất phát từ cấu hình (1s_{H_a})¹ (1s_{H_b})¹ (2p_{zO})¹ (2p_{yO})¹ với những orbital nguyên tử có một điện tử.

Trước hết ta xét trường hợp được thừa nhận là có sự kết đôi các orbital:

$$1s_{H_a} - 2p_{zO}; \quad 1s_{H_b} - 2p_{yO};$$

nghĩa là xét cấu tạo hoá trị ứng với công thức vạch hoá trị kinh điển (hình 6 - 5a). Mỗi cặp orbital trên được coi là ứng với một liên kết giữa hai nguyên tử tương ứng. Đối với mỗi liên kết, hàm sóng cũng được thành lập giống như hàm sóng Heitler - London trong phân tử H₂.

Để đơn giản, ta dùng ký hiệu (s, p_y,...) để chỉ các hàm $\psi_{1s}, \psi_{2p_y}, \dots$.

$$\Psi_{H_a - O} (q_1, q_2) = [p_z(1)s_a(2) + p_z(2)s_a(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\Psi_{H_b - O} (q_3, q_4) = [p_y(3)s_b(4) + p_y(4)s_b(3)] [\alpha(3)\beta(4) - \alpha(4)\beta(3)]$$



Hình 6-4. Hệ thống tọa độ đối với H₂O.

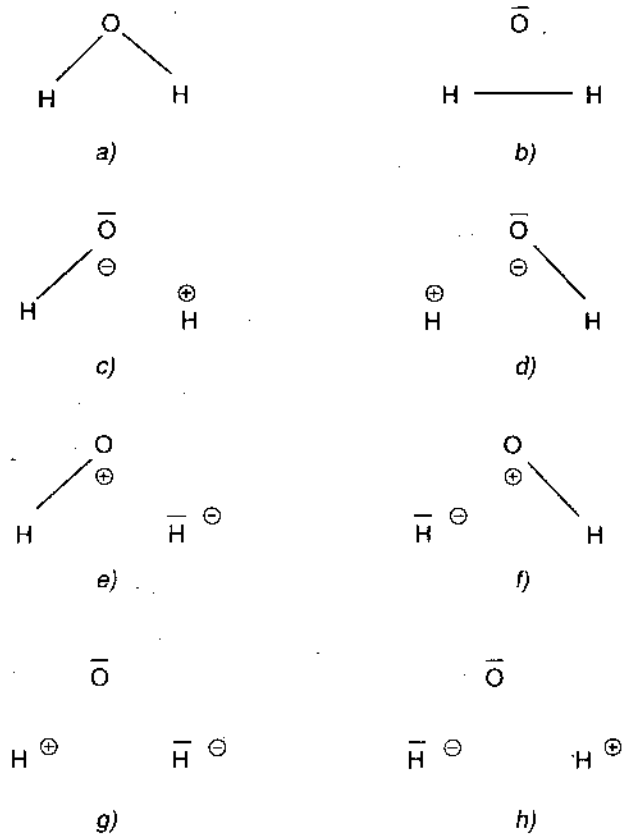
Hàm sóng đối với cấu tạo hoá trị (a) sẽ là tích của hai hàm trên. Tuy nhiên, ở đây ta cũng cần chú ý đến tính không phân biệt được của bốn điện tử trong phân tử. Vì vậy, đối với cấu tạo này, hàm sóng sẽ là tổ hợp của các tích mà trong đó có sự hoán vị các điện tử.

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{H}_2\text{O}}(q_1, q_2, q_3, q_4) = & \Psi_{\text{H}_a - \text{O}}(q_1, q_2) \cdot \Psi_{\text{H}_b - \text{O}}(q_3, q_4) + \Psi_{\text{H}_a - \text{O}}(q_1, q_3) \cdot \Psi_{\text{H}_b - \text{O}}(q_2, q_4) \\ & + \Psi_{\text{H}_a - \text{O}}(q_1, q_4) \cdot \Psi_{\text{H}_b - \text{O}}(q_2, q_3) + \Psi_{\text{H}_a - \text{O}}(q_2, q_3) \cdot \Psi_{\text{H}_b - \text{O}}(q_1, q_4) \\ & + \Psi_{\text{H}_a - \text{O}}(q_2, q_4) \cdot \Psi_{\text{H}_b - \text{O}}(q_1, q_3) + \Psi_{\text{H}_a - \text{O}}(q_3, q_4) \cdot \Psi_{\text{H}_b - \text{O}}(q_1, q_2) \end{aligned}$$

Vì mỗi hàm $\Psi_{\text{H}_a - \text{O}}$ hay $\Psi_{\text{H}_b - \text{O}}$ gồm bốn số hạng nên mỗi tích trên gồm 16 số hạng và hàm phân tử gồm tất cả 96 số hạng. Sự tính toán như vậy rất phức tạp.

Ngoài ra, như chúng ta đã biết, trong trường hợp chung không thể chỉ chú ý đến một cấu tạo hoá trị xác định (hoá trị định cư) mà phải chú ý đến nhiều cấu tạo hoá trị khác nhau. Hàm sóng toàn phần của phân tử như vậy phải là tổ hợp tuyến tính của các cấu tạo hoá trị.

Ứng với cấu hình điện tử được nói ở trên của phân tử H_2O còn có một cấu tạo hoá trị đồng cực thứ hai (hình 6-5b). Đối với cấu tạo hoá trị này người ta phải thừa nhận là có sự ghép đôi các orbital $1s_{\text{H}_a} - 1s_{\text{H}_b}$ và $2p_{y_0} - p_{z_0}$. Tuy nhiên, do khoảng cách lớn giữa hai hạt nhân H_a và H_b trong phân tử (1,51Å) và sự xen phủ ít của các orbital $1s$ ở khoảng cách trên nên cấu tạo hoá trị này chỉ có tác dụng ít vào sự giảm năng lượng của hệ thống.



Hình 6-5. Các cấu tạo hóa trị của phân tử H_2O .

Đến đây, chúng ta mới xuất phát từ một cấu hình điện tử. Giống như trường hợp phân tử H_2 , ứng với những cấu hình khác của phân tử H_2O :

$$(1s_{Ha})^1 (2p_{yo})^1 (2p_{zo})^2 ; (1s_{Hb})^1 (2p_{zo})^1 (2p_{yo})^2 ; (s_{Ha})^1 (2p_{yo})^1 (1s_{Hb})^2 ;$$

$$(1s_{Ha})^2 (2p_{zo})^1 (1s_{Hb})^1 ; (2p_{yo})^1 (2p_{zo})^1 (1s_{Hb})^2 ; (1s_{Ha})^2 (2p_{yo})^1 (2p_{zo})^1 ;$$

ta còn có những cấu tạo hoá trị được biểu diễn một cách tượng trưng trong hình 6-5, (c, d, e, f, g, h).

Muốn xác định trọng lượng mà mỗi cấu tạo hoá trị tham gia vào hàm sóng toàn bộ của phân tử H_2O người ta phải thực hiện phép tính biến thiên để xác định các hệ số tương ứng như đã được nói trong chương 5. Tuy nhiên, một cách định tính người ta có thể xét đoán xem cấu tạo nào tham gia vào hàm sóng chung với một trọng lượng lớn trên cơ sở của một số kinh nghiệm hoá học sau đây:

1. Các cấu tạo hoá trị với số liên kết cộng hoá trị lớn nhất (a).
2. Các cấu tạo hoá trị với độ dài liên kết ngắn (a).
3. Các cấu tạo hoá trị ion, mà ở đó các nguyên tử âm điện có điện tích âm và các nguyên tử kém âm điện hơn có điện tích dương (c và d).
4. Các cấu tạo hoá trị ion có những điện tích khác dấu đứng gần bên nhau (c - f).

Từ các quy tắc trên, ta thấy là cấu tạo hoá trị (a), đối với phân tử H_2O là quan trọng nhất.

§ 4. THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ VÀ SỰ GIẢI THÍCH ĐỊNH TÍNH VỀ LIÊN KẾT

I - KHÁI QUÁT

Những kết quả thu được trong việc khảo sát cơ học lượng tử về phân tử H_2 đã cho phép Heitler và London giải thích được cơ chế về sự hình thành phân tử cũng như về tính bão hoà hoá trị trong phân tử H_2 .

Những luận điểm này được Slater và Pauling phát triển và vận dụng trong việc giải thích định tính các vấn đề liên kết cũng như về cấu tạo phân tử.

Như chúng ta đã biết, trong việc khảo sát về phân tử hydro, Heitler và London đã xuất phát từ cấu hình $(1s_a)^1 (1s_b)^1$ nghĩa là mới chú ý đến cấu tạo hoá trị đồng cực. Ứng với cấu hình và cấu tạo hoá trị này, sự liên kết trong phân tử H_2 có thể được diễn tả bằng công thức vạch hoá trị kinh điển H - H mà trong đó, theo thuyết Heitler - London vạch hoá trị trên biểu thị cặp điện tử chung có spin đối song.

Với sự phát triển tiếp theo, trong phương pháp VB, hàm sóng chung cho phân tử được thành lập từ sự tổ hợp các cấu tạo hoá trị đồng cực và ion. Với hàm sóng này, sự tính toán cho những kết quả tốt hơn. Tuy nhiên, như chúng ta đã biết, những kết quả thu được vẫn là những kết quả gần đúng thô sơ. Điều đó có nghĩa là hàm sóng thu được từ phương pháp VB, đặc biệt là hàm sóng Heitler - London không phải là những

U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE: 1959 O-356

hàm riêng của phương trình Schroedinger nghĩa là chưa phản ánh được trạng thái thực của phân tử hydro.

Mặc dù với ý nghĩa trên, trong việc giải thích định tính về phân tử hydro người ta chỉ chú ý đến cấu tạo hoá trị đồng cực hay hàm sóng Heitler - London nghĩa là thừa nhận mô hình về hoá trị định cư về phân tử.

Trong trường hợp chung, đối với những phân tử đồng hạch (thí dụ N_2) hay dị hạch (thí dụ HCl) khác, sự hình thành phân tử cũng được giải thích bằng sự ghép đôi các điện tử hoá trị độc thân có spin đối song thuộc hai nguyên tử và trong sự khảo sát định tính về phân tử, với sự thừa nhận mô hình hoá trị định cư, trạng thái của các cặp điện tử trên cũng được mô tả bằng những cấu tạo hoá trị đồng cực. Trên cơ sở đó, phân tử được biểu diễn bằng công thức vạch hoá trị kinh điển mà trong đó mỗi vạch hoá trị tượng trưng cho hai điện tử thuộc hai nguyên tử có spin đối song. Các phân tử N_2 , HCl chẳng hạn được biểu diễn bằng các công thức $N \equiv N$; $H - Cl$.

Sự mô tả định tính về phân tử đa nguyên đòi hỏi sự đơn giản hoá về mô hình phân tử một cách triệt để hơn.

Chúng ta đã xét trường hợp phân tử H_2O . Theo phương pháp VB, hàm sóng gần đúng mô tả trạng thái điện tử trong phân tử phải là tổ hợp tuyến tính của nhiều cấu tạo hoá trị đồng cực và ion. Tuy nhiên, trong khuôn khổ của sự giải thích định tính về phân tử H_2O , người ta xuất phát từ một cấu tạo hoá trị duy nhất, ứng với sự ghép đôi các điện tử $1s_{H_a} - 2p_{z_o}$, $1s_{H_b} - 2p_{y_o}$ và với sự đơn giản hoá này, các liên kết trong phân tử được quy về những liên kết định cư hai tâm hai điện tử. Trên cơ sở đó phân tử H_2O được mô tả bởi công tác $H - O - H$.

Trong những trường hợp đặc biệt, thí dụ trường hợp benzen (sẽ được nói trong phần sau) mô hình về liên kết định cư không đủ để giải thích những đặc tính của phân tử người ta phải xuất phát từ một số cấu tạo hoá trị cần thiết nghĩa là phải thừa nhận mô hình hoá trị không định cư trong phân tử.

Ngoài luận điểm cơ sở vừa được nói ở trên, trong việc giải thích các vấn đề về liên kết và cấu tạo phân tử người ta còn thừa nhận một nguyên lý được gọi là nguyên lý xen phủ cực đại, cơ sở lý thuyết hoá trị định hướng, mà ta sẽ nói tới trong mục III.

II - THUYẾT VB VÀ HÓA TRỊ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

Khái niệm hoá trị được Frankland đưa ra năm 1852. Hoá trị của một nguyên tố được coi là khả năng của nguyên tử thuộc nguyên tố đó kết hợp với một số xác định nguyên tử trong một hợp chất.

Với sự thừa nhận hoá trị của hydro bằng một, người ta định nghĩa hoá trị của một nguyên tố bất kỳ là số nguyên tử hydro (hay số nguyên tử tương đương với hydro) có thể thay thế hay kết hợp với một nguyên tử của nguyên tố đó.

Theo thuyết điện tử về hoá trị (thuyết Lewis) thì đặc điểm của liên kết cộng hoá trị là sự hình thành những cặp điện tử chung cho hai nguyên tử, trong đó mỗi điện tử trong cặp điện tử chung trước khi hình thành liên kết thuộc một nguyên tử (sau này

nguồn ta còn biết có liên kết với một (H_2^+) hoặc ba (He_2^+) điện tử hay kiểu liên kết cộng hoá trị đặc biệt (liên kết cho nhận) mà trong đó cả hai điện tử trong cặp điện tử chung xuất phát từ một nguyên tử. Với sự hình thành những cặp điện tử chung, trong nhiều trường hợp, các nguyên tử đạt được kiến trúc với 8 (hoặc 2) điện tử ở lớp ngoài cùng. Ứng với mỗi cặp điện tử chung trên có một liên kết cộng hoá trị và số liên kết cộng hoá trị xuất phát từ một nguyên tử được coi là số liên kết hay hoá trị của nguyên tố tương ứng.

Trong bài toán về phân tử H_2 , Heitler và London đã chứng minh được là hai điện tử chung trong phân tử H_2 phải có spin đối song. Điều đó có nghĩa là liên kết chỉ được hình thành khi hai điện tử của hai nguyên tử xuất phát có spin định hướng ngược chiều nhau. Heitler và London cũng đã chứng minh được là sự kết hợp thêm nguyên tử H thứ ba vào phân tử H_2 là không thể xảy ra và từ đó đã giải thích được đặc tính quan trọng của liên kết cộng hoá trị là *tính bão hoà*.

Sự không thể kết hợp thêm nguyên tử H thứ ba vào phân tử H_2 có thể được giải thích một cách định tính như sau: trong phân tử H_2 vì spin của hai điện tử là đối song nên điện tử của nguyên tử H thứ ba không khỏi không có spin cùng chiều với chiều spin của một trong hai điện tử trên; vì vậy giữa nguyên tử H thứ ba và phân tử H_2 sẽ có tương tác đẩy giống nhau như tương tác đẩy xuất hiện khi hai nguyên tử hydro có spin cùng chiều lại gần nhau.

Kết quả trên đã được mở rộng cho các phân tử khác. Trên cơ sở của mô hình liên kết hai tâm hai điện tử, mỗi liên kết cộng hoá trị giữa hai nguyên tử trong phân tử được tạo thành từ sự ghép hai điện tử thuộc hai nguyên tử có spin đối song. Vì vậy, một nguyên tử A chẳng hạn nếu có n điện tử độc thân thì nó có khả năng kết hợp với n nguyên tử hydro hay n nguyên tử bất kỳ có một điện tử chưa ghép đôi. Điều đó có nghĩa là hoá trị của một nguyên tố thì do số điện tử độc thân của nguyên tử thuộc nguyên tố đó quyết định. Vì vậy theo thuyết VB, hoá trị của một nguyên tố bằng số điện tử chưa ghép đôi có trong nguyên tử.

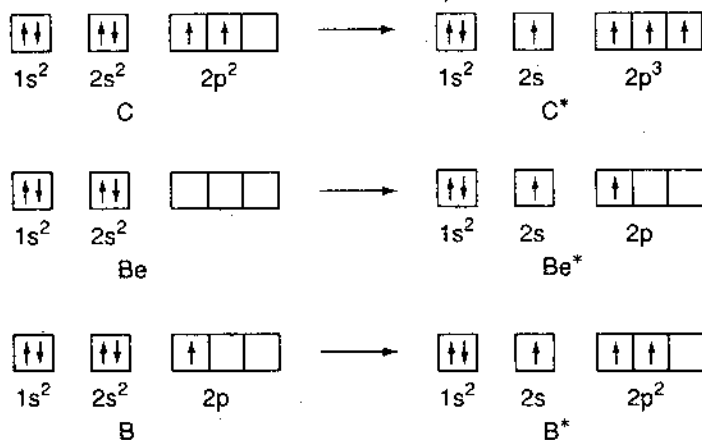
Với quy tắc trên, ta dễ dàng giải thích hoá trị của một hydro và của các kim loại kiềm với một điện tử chưa ghép đôi trên orbital s , hoá trị một của flo với một điện tử độc thân, hoá trị hai của oxy với hai điện tử độc thân và hoá trị ba của nitơ với ba điện tử độc thân trên các orbital $2p$.

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, cấu hình điện tử của nguyên tử chịu sự biến đổi khi hình thành liên kết. Điều này sẽ xảy ra khi năng lượng tiêu tốn cần thiết để chuyển nguyên tử từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích, ứng với cấu hình điện tử mới, được đền bù bằng năng lượng được giải phóng ra khi tạo thành liên kết hóa học. Trong những trường hợp này, hóa trị của nguyên tố sẽ do số điện tử độc thân ở trạng thái kích thích quyết định. Trạng thái này vì vậy được gọi là *trạng thái hóa trị* của nguyên tử.

Ở trạng thái cơ bản nguyên tử cacbon có cấu hình điện tử $(2s)^2 (2p)^2$ với hai điện tử độc thân. Ở đây sự chuyển từ trạng thái cơ bản với cấu hình $(2s)^2 (2p)^2$ sang trạng thái hóa trị với cấu hình $(1s)^1 (2p)^3$ đòi hỏi một năng lượng bằng 96 kcal.mol^{-1} . Năng lượng này được đền bù thừa đủ năng lượng được giải phóng khi hình thành các liên

kết cộng hóa trị (năng lượng liên kết đơn có giá trị vào cỡ $100 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Điều này cho phép ta giải thích hóa trị bốn của cacbon.

Cũng tương tự, ta có thể giải thích hóa trị hai của các nguyên tố thuộc nhóm II (nhóm chính) và hóa trị ba của các nguyên tố thuộc nhóm III. Berili (nhóm II) có hóa trị hai, bo (nhóm III) có hóa trị ba mặc dù ở trạng thái cơ bản berili không có điện tử độc thân và bo chỉ có một điện tử không kết đôi (xem sơ đồ hình 6-6).



Hình 6-6. Cấu hình điện tử của các nguyên tử cacbon, berili và bo ở trạng thái cơ bản và trạng thái hóa trị.

Đối với những nguyên tố thuộc chu kỳ II mà lớp orbital hóa trị có một orbital s và ba orbital p chỉ có thể có hóa trị tối đa là bốn vì các nguyên tử này chỉ có thể có nhiều nhất là bốn điện tử độc thân^(*). Đối với những nguyên tố này, sự chuyển điện tử từ orbital $2p$ sang orbital $3s$ gắn liền với sự thay đổi số lượng tử chính n và do đó đòi hỏi một năng lượng quá lớn không thể thực hiện được trong các quá trình hóa học. Với bốn liên kết hai điện tử, nguyên tử sẽ có cấu trúc với 8 điện tử ở lớp ngoài cùng.

Các nguyên tử He và Ne không có điện tử độc thân. Sự kích thích các nguyên tử này cũng liên quan đến sự chuyển điện tử sang một lớp orbital mới nên đòi hỏi một năng lượng quá lớn và do đó chúng khó tạo thành phân tử với nguyên tử khác.

Lớp orbital ngoài cùng của những nguyên tử thuộc các nguyên tố ở chu kỳ III có ba phân lớp (s, p, d). Trong phạm vi một lớp, sự chuyển điện tử từ orbital s sang orbital p hay từ orbital p sang orbital d chỉ đòi hỏi một năng lượng kích thích nhỏ có thể đền bù bằng năng lượng hình thành liên kết. Vì vậy các nguyên tố này có thể có hóa trị lớn hơn bốn.

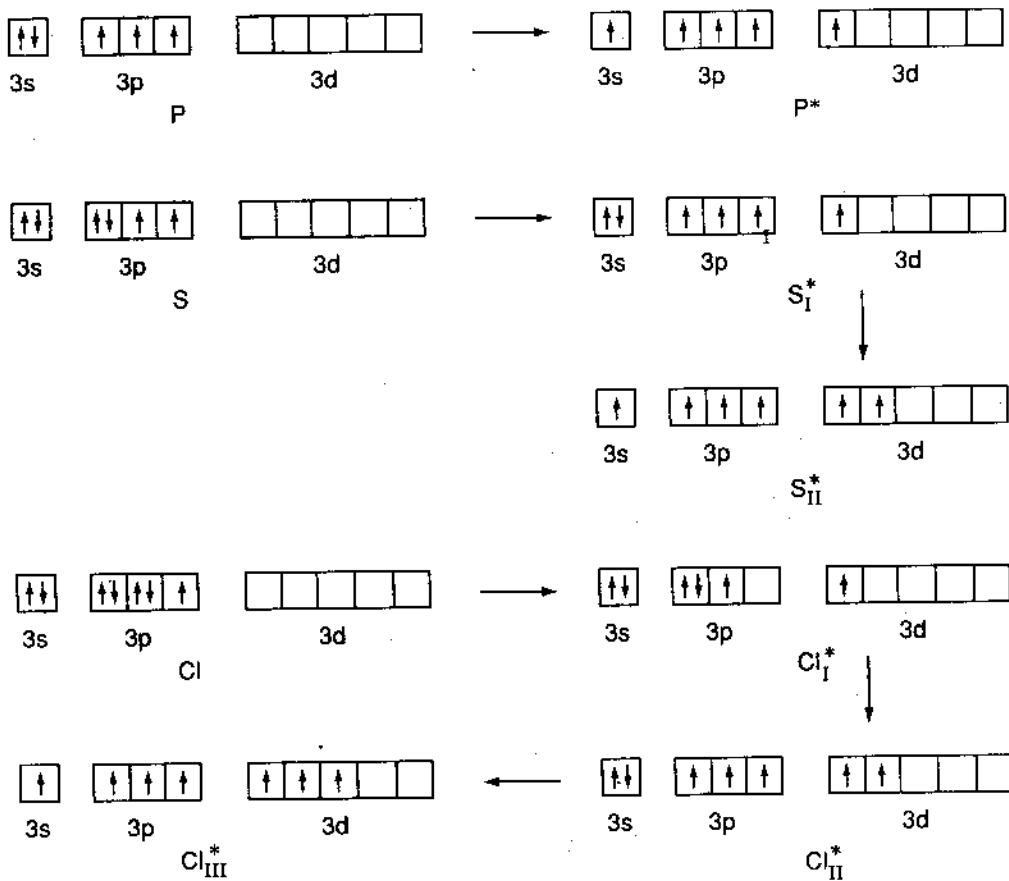
Ở trạng thái cơ bản, P có cấu hình $3s^2 3p^3$ với ba điện tử độc thân. Khi một điện tử $3s$ chuyển lên orbital $3d$, P sẽ có cấu hình điện tử $3s 3p^3 3d$ với năm điện tử độc thân. Điều này giải thích hóa trị ba ($\text{PH}_3, \text{PCl}_3$) và hóa trị năm ($\text{PCl}_5, \text{PF}_5$) của P (xem sơ đồ hình 6-7). Cũng tương tự, S có 6 điện tử ở lớp ngoài cùng, ngoài hóa trị hai ($\text{SF}_2, \text{SCl}_2$), hóa trị bốn ($\text{SF}_4, \text{SCl}_4$), còn có hóa trị sáu (SF_6).

(*) Nguyên tử nitơ không phải là có hóa trị năm trong các hợp chất HNO_3 hay N_2O_5 (xem mục VI).

Với 7 điện tử ở lớp ngoài cùng Cl có thể có hóa trị một, ba, năm và bảy.

Giống như những nguyên tố thuộc chu kỳ III, đối với các nguyên tố chính thuộc các chu kỳ tiếp theo, vì lớp ngoài cùng còn có phân lớp 3d chưa có điện tử nên hóa trị tối đa của chúng cũng bằng số điện tử ở lớp ngoài cùng (số thứ tự của nhóm). Thí dụ đối với I ta cũng có hóa trị tối đa là bảy (IF_7).

Đối với những nguyên tố chuyển tiếp, khả năng hóa trị của các nguyên tử của chúng ta là rất phong phú. Ở đây sự gần nhau của các mức năng lượng ns, np và (n-1)d cho phép các điện tử của cả chín orbital (s, p và d) tham gia tạo thành các liên kết hóa học. Thí dụ, nguyên tử ruteni, với 8 điện tử hóa trị (d^6s^2), có thể hình thành 8 liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử ôxy chẳng hạn và một liên kết cho nhận (sẽ nói tới trong phần sau) bằng một orbital tự do; $[RuO_4 \cdot P(C_2H_5)_3]$.



Hình 6-7. Sơ đồ điện tử của các nguyên tử P, S, Cl (* trạng thái hóa trị)

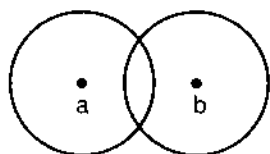
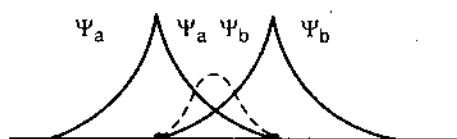
Nhìn chung, trong đa số trường hợp, quy tắc trên (được gọi là quy tắc hóa trị spin) giải thích được quan điểm kinh điển về hóa trị của các nguyên tố. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, quy tắc này tỏ ra mâu thuẫn với thực nghiệm và không giải thích được các đặc điểm về hóa trị (thí dụ, không giải thích được hóa trị ba, hóa trị đặc trưng của Cr và Fe, hóa trị năm, hóa trị đặc trưng của Mn).

Điều này cũng dễ hiểu vì như chúng ta đã biết, với sự đơn giản hóa triệt để về mô

hình phân tử, những sự khảo sát trên chỉ có tính chất định tính và không cho phép xác định một cách chặt chẽ về năng lượng của phân tử, đặc trưng cho độ bền và quyết định khả năng tồn tại của chúng ở trạng thái này hay trạng thái khác.

III - NGUYÊN LÝ XEN PHỦ CỰC ĐẠI VÀ TÍNH ĐỊNH HƯỚNG HÓA TRỊ

Như chúng ta đã biết, trong biểu thức tính năng lượng của phân tử H_2 theo phương pháp Heitler - London tích phân trao đổi là số hạng đóng góp chủ yếu vào năng lượng liên kết và trong biểu thức của tích phân này có chứa tích của các hàm sóng nguyên tử Ψ_a và Ψ_b .



Hình 6-8. Sự xen phủ các orbital 1s trong phân tử H_2 .

Vì một mặt, giá trị của tích phân trao đổi phụ thuộc vào tích $\Psi_a \Psi_b$ và mặt khác giá trị của $\Psi_a \Psi_b$ lại phụ thuộc vào mức độ xen phủ vào nhau của các hàm sóng nguyên tử Ψ_a và Ψ_b (hình 6-8), nên trong việc khảo sát định tính về liên kết người ta có thể coi mức độ xen phủ các orbital này đặc trưng cho độ bền của liên kết và mô tả sự liên kết trong phân tử H_2 bằng sự xen phủ các orbital hay sự xen phủ các đám mây điện tử 1s thuộc hai nguyên tử H. Sự tăng mật độ điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân nguyên tử càng lớn nếu sự xen phủ các orbital càng mạnh và từ đó lực liên kết càng khỏe.

Cũng tương tự, đối với phân tử hai nguyên tử đồng hạch khác như phân tử N_2 , với sự thừa nhận mô hình hóa trị định cư, xuất phát từ sự ghép đôi các điện tử độc thân :

$$2p_{z_a} - 2p_{z_b}; 2p_{x_a} - 2p_{x_b}; 2p_{y_a} - 2p_{y_b};$$

sự liên kết trong phân tử được mô tả bằng sự xen phủ các cặp orbital trên và phân tử N_2 được diễn tả bởi công thức $N \equiv N$.

Trong phân tử hai nguyên tử dị hạch như phân tử HCl sự liên kết được mô tả bằng sự xen phủ các orbital hóa trị của hai nguyên tử với một điện tử độc thân (orbital 1s của nguyên tử H và orbital $3p_z$ của nguyên tử Cl). Trên cơ sở đó phân tử HCl được biểu diễn bằng công thức H - Cl.

Vì liên kết giữa hai nguyên tử càng bền nếu mức độ xen phủ các orbital càng lớn nên sự xen phủ các orbital liên kết tuân theo một nguyên lý được gọi là nguyên lý xen phủ cực đại.

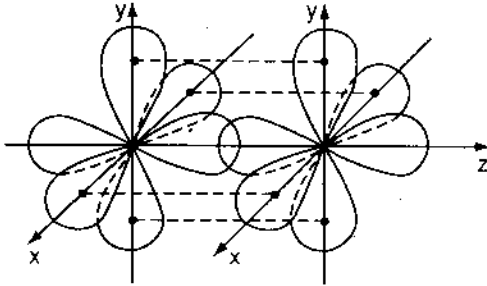
Theo nguyên lý xen phủ cực đại thì liên kết sẽ được phân bố theo phương hướng nào mà mức độ xen phủ các orbital liên kết có giá trị lớn nhất.

Trong trường hợp phân tử hydro, vì các orbital s có đối xứng cầu nên sự xen phủ ở đây chỉ phụ thuộc vào khoảng cách giữa hai hạt nhân.

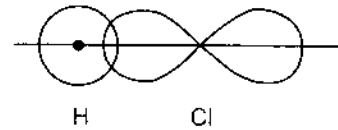
Đối với những orbital p và d, vì chúng không có đối xứng cầu nên mức độ xen phủ

939
938
937
936
935
934
933
932
931
930

còn phụ thuộc vào phương liên kết hay phụ thuộc vào sự định hướng không gian tương đối của các trục của chúng. Theo nguyên lý xen phủ cực đại, trong phân tử HCl hạt nhân của nguyên tử H phải nằm trên trục của đám mây $3p_z$ của nguyên tử Cl; trong phân tử N_2 , trục của đám mây p_z trùng nhau và trục của các đám mây p_x cũng như trục của các đám mây p_y song song nhau.



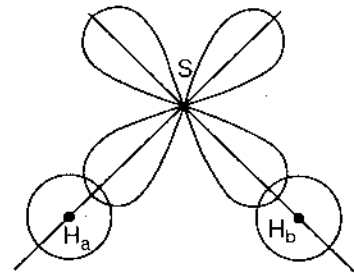
Hình 6-9. Sự xen phủ các orbital trong phân tử N_2 .



Hình 6-10. Sự xen phủ các orbital $1s$ của nguyên tử H và orbital $3p_z$ của nguyên tử Cl.

Ở trên ta đã xét sự xen phủ các orbital liên kết trong phân tử hai nguyên tử. Như chúng ta đã biết, đối với phân tử nhiều nguyên tử các góc liên kết trong phân tử có những giá trị xác định. Đặc tính này được gọi là *tính định hướng hóa trị*. Tính định hướng hóa trị được giải thích trên cơ sở của nguyên lý xen phủ cực đại.

Để làm ví dụ, ta xét trường hợp phân tử H_2S . Trên cơ sở mô hình liên kết định cư hai tâm hai điện tử, sự liên kết ở đây được hình thành từ sự xen phủ của orbital $3p_{zS} - 1s_{H_a}$, $3p_{yS} - 1s_{H_b}$ (hình 6-11). Vì một mặt, trục của các orbital p của nguyên tử S vuông góc với nhau và mặt khác theo nguyên lý xen phủ cực đại, hạt nhân của các nguyên tử H phải nằm trên trục của các orbital p của nguyên tử S nên nếu không có ảnh hưởng của các yếu tố phụ khác thì góc liên kết \widehat{HSH} phải bằng 90° .



Hình 6-11. Sự xen phủ các orbital liên kết trong phân tử H_2S .

Sở dĩ, trên thực tế phương của hai liên kết này không hoàn toàn vuông góc mà tạo với nhau một góc bằng 92° là vì có những yếu tố phụ khác như lực đẩy tĩnh điện của các nguyên tử H, xuất hiện do sự phân cực của các liên kết S - H, sự đẩy lẫn nhau giữa các cặp điện tử của các liên kết khác nhau, v.v...

Một cách tương tự, người ta giải thích các góc liên kết trong các phân tử H_2Se (91°), PH_3 ($93,3^\circ$), AsH_3 ($91,8^\circ$), SbH_3 ($91,3^\circ$).

Qua thí dụ trên ta thấy tính định hướng hóa trị được dễ dàng giải thích trên cơ sở của nguyên lý xen phủ cực đại.

Trong nhiều trường hợp (thí dụ phân tử H_2O , NH_3) mà trước đây được coi là do các orbital p (hay d) thuần túy (hay nguyên chất) tham gia các liên kết thì theo quan điểm hiện tại, các liên kết này do các orbital lai hóa xen phủ với các orbital khác tạo thành.

Vì vậy, trong những trường hợp này, khi khảo sát các góc liên kết người ta phải chú ý đến góc tạo bởi các trục của các orbital lai hóa tương ứng.

IV - SỰ LAI HÓA CÁC ORBITAL NGUYÊN TỬ

Khái niệm lai hóa được Pauling đưa ra trong khuôn khổ của thuyết VB.

Để làm thí dụ, trước hết ta xét trường hợp phân tử BeH_2 .

Ở trạng thái cơ bản, Be có cấu hình điện tử $(1s)^2 (2s)^2$. Như đã được nói ở trên, ở trạng thái kích thích một điện tử $2s$ được tách ra và chuyển lên orbital $2p$ còn trống. Khi đó ta có cấu hình $(1s)^2 (2s)^1 (2p)^1$ với hai điện tử độc thân. Vì ở trạng thái $2s$ và $2p$, điện tử có năng lượng khác và hình dạng của các đám mây điện tử này cũng khác nhau nên người ta có thể nghĩ rằng hai liên kết $Be - H_a$ và $Be - H_b$ phải khác nhau. Tuy nhiên, những kết quả thực nghiệm cho thấy là trong phân tử BeH_2 hai liên kết trên hoàn toàn đồng nhất và hướng về hai chiều khác nhau trên một đường thẳng. Điều này được Pauling giải thích bằng sự lai hóa các orbital nguyên tử.

Như chúng ta đã biết, những hàm sóng mô tả các orbital $2s$ và $2p$ là những nghiệm của phương trình vi phân tuyến tính và về mặt toán học thì tổ hợp tuyến tính các nghiệm trên cũng là nghiệm của phương trình. Vì vậy, ở đây ứng với trạng thái liên kết vững bền nhất, tập hợp các tổ hợp của các orbital $2s$ và $2p$ trên sẽ là những hàm sóng mô tả các orbital liên kết của nguyên tử Be trong phân tử. Hai orbital này hoàn toàn tương đương nhau và cùng với hai orbital $1s$ của hai nguyên tử H tạo thành hai liên kết vững bền hơn (có sự xen phủ lớn hơn) là trường hợp các hàm sóng nguyên chất. Những orbital này còn giữ ít nhiều tính chất của các orbital s và p nên chúng được gọi là các orbital lai hóa.

Trong trường hợp chung, các orbital lai hóa là những tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử của một nguyên tử.

Sự lai hóa xuất hiện do sự tổ hợp tuyến tính một orbital s với một orbital p được gọi là sự lai hóa sp và các orbital lai hóa này được gọi là những orbital lai hóa sp .

Người ta thường quy ước gọi trục liên kết là trục z nên orbital p tham gia lai hóa ở đây là orbital p_z .

Trong trường hợp này ta có :

$$sp_{(1)} = \sqrt{1/2} (s + p_z)$$

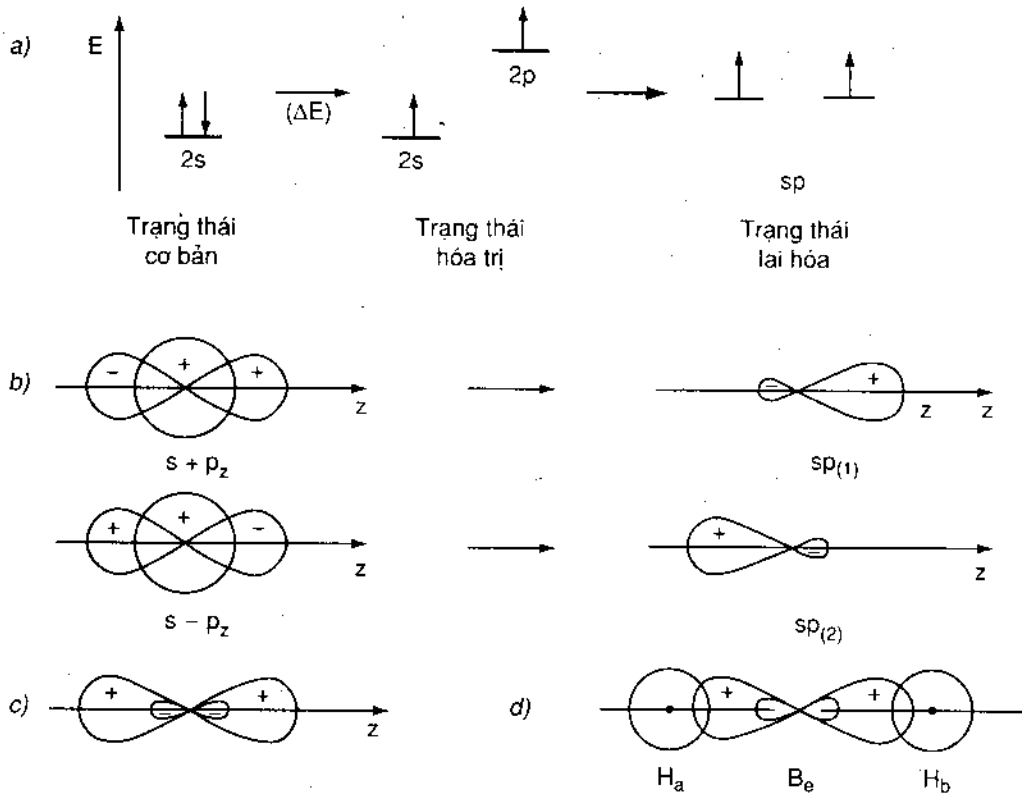
$$sp_{(2)} = \sqrt{1/2} (s - p_z)$$

trong đó $\sqrt{1/2}$ là thừa số chuẩn hóa.

Muốn xét hình dạng không gian của các orbital lai hóa ta phải xuất phát từ phần góc của các orbital nguyên tử tham gia lai hóa. Xuất hiện từ sự tổ hợp orbital s và orbital p_z , các orbital lai hóa sp có mật độ lớn dọc theo trục z . Vì trong trường hợp này các orbital lai hóa có trục nằm trên một đường thẳng nên sự lai hóa sp còn được gọi là sự lai hóa thẳng.

Sự hình thành các orbital lai hóa từ các orbital nguyên tử, các mức năng lượng của

các orbital nguyên tử và các orbital lai hóa cũng như sự xen phủ các orbital liên kết trong phân tử BeH_2 được trình bày trong hình 6-12.



Hình 6-12. a) Năng lượng của điện tử ở trạng thái cơ bản, ở trạng thái hóa trị và trạng thái lai hóa.
 b) Sự hình thành các orbital lai hóa sp .
 c) Các orbital lai hóa sp .
 d) Liên kết trong phân tử BeH_2 .

Ngoài BeH_2 ta còn có thể kể đến một số thí dụ khác về lai hóa sp trong các phân tử như BeX_2 , ZnX_2 , CdX_2 , HgX_2 , v.v... (X là halôgien).

Hiện nay người ta cũng đã nêu lên giả thuyết cho rằng, ngay trong các phân tử hai nguyên tử như HCl , orbital tham gia liên kết cũng không phải là orbital p "nguyên chất" mà là orbital lai hóa ($3s + 3p$) của nguyên tử Cl. Chỉ với giả thuyết đó người ta mới giải thích được độ lớn và chiều của mômen lưỡng cực xác định được từ thực nghiệm. Hơn thế nữa, trong các phân tử của kim loại kiềm (Li_2 , Na_2 , K_2 ,...) người ta cũng cho rằng liên kết không phải là do orbital ns (nguyên chất) mà do orbital lai hóa ($ns + np$) tạo thành. Tuy nhiên, ở đây phần đóng góp của thành phần p trong lai hóa (được gọi là tính chất p của orbital lai hóa) không lớn. Theo sự đánh giá của Pauling, giá trị này nằm trong khoảng giới hạn từ 5,5% (Cs) đến 14% (Li). Như chúng ta đã biết, sự chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái lai hóa đòi hỏi một năng lượng kích thích xác định. Năng lượng này phụ thuộc vào hiệu các mức năng lượng s và p (hay cả d). Từ các dữ kiện quang phổ người ta có thể xác định được hiệu các mức năng lượng trên và từ đó có thể xét đoán một cách định tính về khả năng lai hóa các orbital

nguyên tử. Vì trong một chu kỳ, hiệu các mức năng lượng trên tăng từ trái sang phải nên sự lai hóa đối với các nhóm chính ở cuối chu kỳ ít có ý nghĩa.

Trong một nhóm chính khả năng hình thành những trạng thái lai hóa cũng giảm từ trên xuống dưới vì cùng với sự tăng bán kính nguyên tử, độ dài liên kết cũng tăng từ trên xuống dưới và do đó sự xen phủ các orbital lai hóa giảm, năng lượng được giải phóng không đủ để bù trừ cho năng lượng kích thích.

Tóm tắt lại, ta có :

Các orbital lai hóa mô tả một trạng thái đặc biệt của nguyên tử được gọi là trạng thái lai hóa.

Các liên kết tạo bởi các orbital của những nguyên tử khác với các orbital lai hóa bền vững hơn là với các orbital nguyên tử không lai hóa.

Trạng thái lai hóa là trạng thái suy biến. Các orbital lai hóa là những tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử. Số các orbital lai hóa bằng số các orbital nguyên tử tham gia lai hóa. Trạng thái lai hóa xuất hiện khi mức năng lượng của các orbital nguyên tử không khác nhau nhiều.

Ở trên ta đã xét trường hợp lai hóa sp . Sự lai hóa có thể xảy ra giữa một orbital s và hai orbital p của cùng một nguyên tử thí dụ trường hợp BX_3 (X là halôgen). Sự lai hóa này được gọi là *sự lai hóa sp^2* và orbital lai hóa tương ứng được ký hiệu là sp^2 . Trục của ba orbital lai hóa nằm trong cùng một mặt phẳng và tạo với nhau những góc bằng 120° . Lai hóa này vì vậy còn được gọi là *lai hóa tam giác*.

Đối với các orbital lai hóa sp^2 ta có các tổ hợp sau:

$$\begin{aligned}
 sp^2(1) &\doteq \sqrt{1/3} s + \sqrt{2/3} p_x \\
 sp^2(2) &= \sqrt{1/3} s - \sqrt{1/6} p_x - \sqrt{1/2} p_y \\
 sp^2(3) &= \sqrt{1/3} s - \sqrt{1/6} p_x + \sqrt{1/2} p_y
 \end{aligned}$$

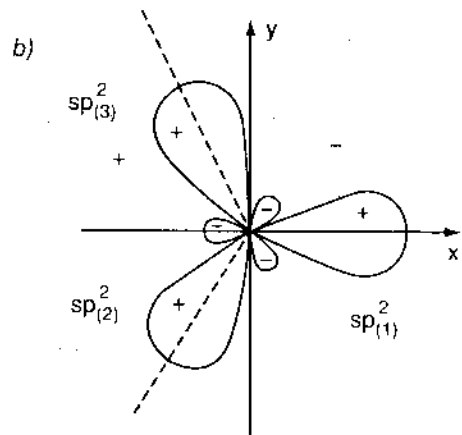
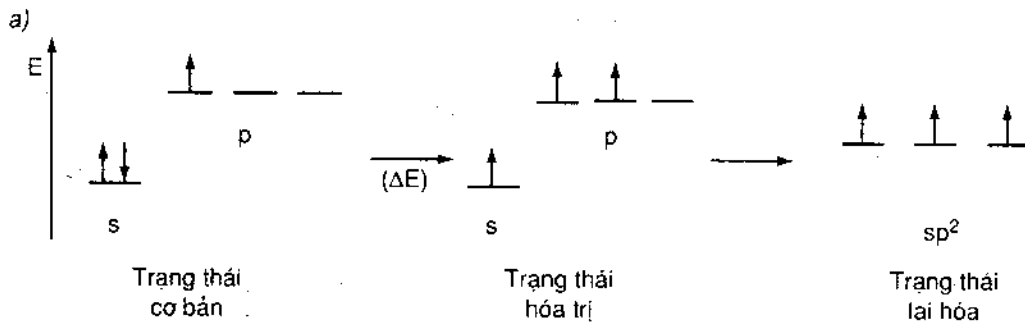
Sơ đồ biểu diễn ba orbital lai hóa sp^2 và sơ đồ các mức năng lượng của điện tử ở các trạng thái cơ bản, trạng thái kích thích và trạng thái lai hóa đối với sự lai hóa sp^2 được trình bày trong hình 6-13.

Sự lai hóa đặc biệt đặc trưng là *sự lai hóa sp^3* , xuất hiện do những tổ hợp của một orbital s và ba orbital p của cùng một nguyên tử.

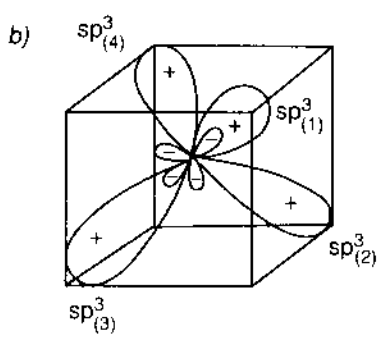
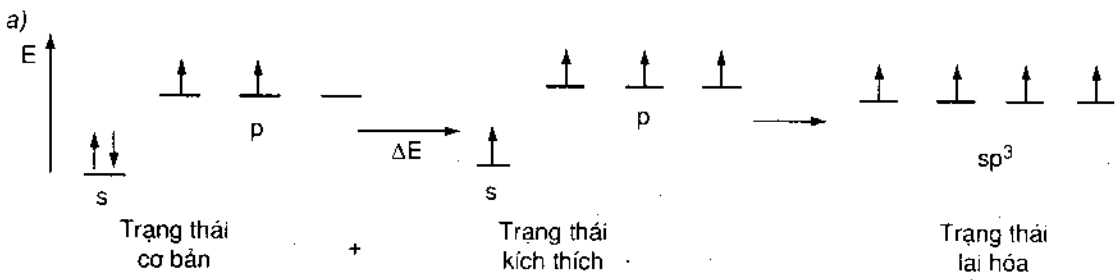
Để làm thí dụ ta xét trường hợp phân tử CH_4 . Ở trạng thái cơ bản, C có cấu hình điện tử $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$. Như đã được nói ở trên, ở trạng thái kích thích một điện tử ở orbital $2s$ được chuyển lên orbital $2p$ thứ ba còn trống. Sự lai hóa giữa một orbital $2s$ và ba orbital $2p$ tạo thành bốn orbital lai hóa sp^3 hoàn toàn tương đương, hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là hạt nhân của nguyên tử C. (Sự lai hóa sp^3 do đó còn gọi là *sự lai hóa tứ diện*). Các góc liên kết trong phân tử CH_4 hay trong các phân tử tứ diện AB_4 nói chung như vậy sẽ bằng $109^\circ 28'$ (hình 6-14).

Đối với các orbital lai hóa sp^3 ta có:

$$\begin{aligned}
 sp^3_{(1)} &= 1/2s + \sqrt{1/4} (p_x + p_y + p_z) \\
 sp^3_{(2)} &= 1/2s + \sqrt{1/4} (-p_x + p_y - p_z)
 \end{aligned}$$



Hình 6-13. a) Lai hóa sp^2 : năng lượng của điện tử ở trạng thái cơ bản, trạng thái kích thích và trạng thái lai hóa.
b) Sơ đồ biểu diễn ba orbital lai hóa sp^2 .



Hình 6-14. a) Lai hóa sp^3 : năng lượng của điện tử ở trạng thái cơ bản, trạng thái kích thích và trạng thái lai hóa.
b) Sơ đồ biểu diễn bốn orbital lai hóa sp^3 .

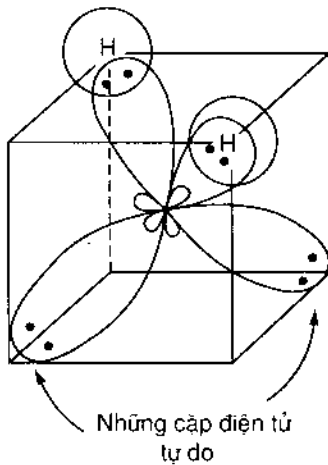
$$sp_{(3)}^3 = 1/2s + \sqrt{1/4} (p_x - p_y - p_z)$$

$$sp_{(4)}^3 = 1/2s + \sqrt{1/4} (-p_x - p_y + p_z)$$

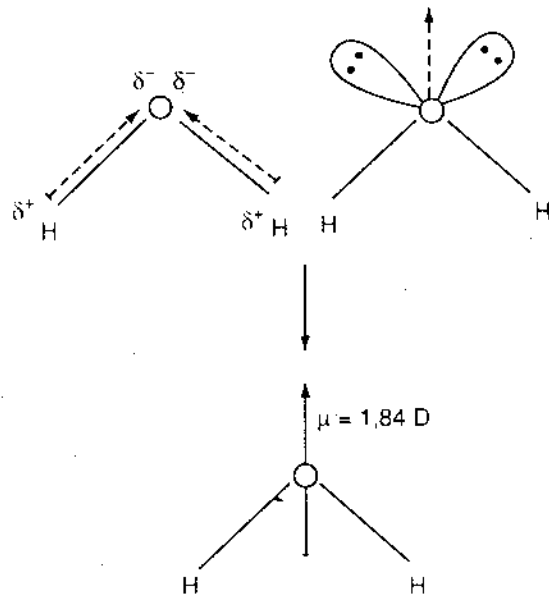
Như đã được nói ở trên, các orbital lai hóa tạo thành những liên kết vững bền hơn là các orbital "nguyên chất". Vì vậy, trong những trường hợp mà nguyên tử trung tâm

có những cặp điện tử không phân chia và khi hiệu năng lượng của các orbital không quá lớn, các liên kết trong phân tử cũng được giải thích bằng các orbital lai hóa. Khi đó các cặp điện tử không phân chia cũng chuyển sang các orbital lai hóa. Để làm ví dụ ta xét trường hợp H_2O . Ở trạng thái cơ bản oxy có cấu hình điện tử $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ với hai điện tử p độc thân và hai cặp điện tử không phân chia $2s$ và $2p$. Sự tổ hợp orbital $2s$ và ba orbital $2p$ xuất hiện bốn orbital lai hóa sp^3 . Hai điện tử độc thân $2p$ của oxy và hai điện tử $1s$ của hai nguyên tử hydro tạo thành hai cặp điện tử liên kết. Hai cặp điện tử này cũng như hai cặp điện tử tự do của oxy sẽ chiếm cứ bốn orbital lai hóa trên (hình 6-15). Vì lý do này góc liên kết trong H_2O ($104^\circ 5'$) xấp xỉ bằng góc tứ diện $109^\circ 28'$. Với giả thuyết này, sự chênh lệch giữa góc liên kết và góc tứ diện được giải thích bằng lực đẩy mạnh hơn giữa các cặp điện tử tự do so với lực đẩy giữa các cặp điện tử liên kết.

Mômen lưỡng cực của phân tử H_2O ($\mu = 1,84D$) xuất hiện không phải chỉ là do sự phân cực của các liên kết O - H (như trước đây được giả thiết) mà còn phải do mômen lưỡng cực của các cặp điện tử tự do (trọng tâm đám mây điện tử không trùng với hạt nhân nguyên tử).



Hình 6-15. Các orbital lai hóa trong phân tử H_2O .



Hình 6-16. Mômen lưỡng cực trong phân tử H_2O .

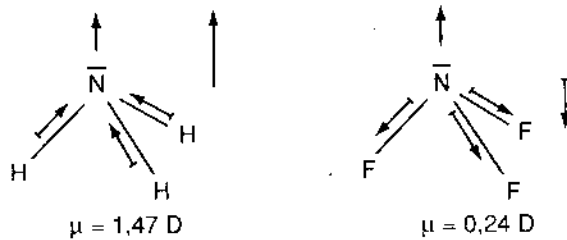
Cũng tương tự, liên kết trong các phân tử NH_3 , NF_3 cũng được giải thích bằng sự tham gia của các orbital lai hóa sp^3 , trong đó ba cặp điện tử liên kết cũng như cặp điện tử tự do của N chiếm lĩnh bốn orbital lai hóa. Các phân tử này đều có cấu hình tháp tam giác với các góc liên kết $\widehat{H-N-H}$ bằng 107° và $\widehat{F-N-F}$ bằng 103° . Mômen lưỡng cực của các phân tử này ($\mu_{NH_3} = 1,47D$, $\mu_{NF_3} = 0,24D$) cũng được giải thích bằng sự phân cực của các liên kết N - H hay N - F ($\chi_N - \chi_H = 0,85$, $\chi_F - \chi_N = 0,9$) và bằng mômen lưỡng cực của cặp điện tử tự do trong orbital lai hóa. Trong trường hợp NF_3 , vì mômen lưỡng cực của các liên kết N - F định hướng ngược chiều với chiều mômen lưỡng cực của cặp điện tử tự do nên so với NH_3 , phân tử NF_3 có mômen lưỡng cực nhỏ hơn nhiều.

Trước đây sự liên kết trong các phân tử H_2O , NH_3 cũng như NF_3 được giải thích bằng sự tham gia của các orbital nguyên chất của O hoặc N. Tuy nhiên, một mặt thực nghiệm cho thấy là các góc hóa trị trong các phân tử trên gần với góc tứ diện hơn là góc vuông và mặt khác với giả thiết trên người ta không giải thích được tại sao mômen lưỡng cực của phân tử NF_3 lại nhỏ hơn mômen lưỡng cực của phân tử NH_3 nhiều. (Theo giả thiết này thì mômen lưỡng cực của NF_3 phải lớn hơn là mômen lưỡng cực của NH_3 , vì góc liên kết nhỏ hơn và các liên N - F phân cực nhiều hơn so với các liên kết N - H).

Trên cơ sở của giả thuyết cũ, trước đây khi xác định các mômen liên kết người ta không tính đến mômen của các cặp điện tử tự do. Vì vậy các giá trị này được ghi trong nhiều tài liệu (thí dụ $\mu_{OH} = 1,51D$, $\mu_{NH} = 1,42D$) thực ra không nói lên được gì về độ phân cực của liên kết. Khi sử dụng nguyên lý cộng tính để xác định mômen lưỡng cực của phân tử ta cần phải chú ý đến đặc điểm này.

Như đã được nói ở trên, trong cùng một nhóm chính khả năng lai hóa giảm từ trên xuống dưới nên đối với những phân tử H_2S , H_2Se , H_2Te cũng như các phân tử PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , người ta vẫn có thể giải thích sự hình thành liên kết bằng các orbital p nguyên chất của các nguyên tử trung tâm. Đối với các phân tử H_2O , NH_3 , NF_3 thì sự giải thích liên kết bằng các orbital lai hóa là hợp lý hơn. Tuy nhiên chúng ta cũng nên nhớ là cả hai cách giải thích đều có tính chất gần đúng.

Trong phần trên ta đã xét các orbital lai hóa được hình thành do sự tổ hợp của những orbital nguyên tử s và p. Ngoài những orbital lai hóa này trong nhiều trường hợp, đặc biệt là đối với những nguyên tố chuyển tiếp còn có những orbital lai hóa được hình thành với sự tham gia của orbital d.



Hình 6-17. Mô men lưỡng cực của các phân tử NH_3 và NF_3 .

Một số dạng orbital lai hóa quan trọng nhất đối với các phân tử kiểu AB_2 đến AB_6 được ghi tóm tắt trong bảng 6-3.

Ứng với một dạng lai hóa xác định, ta thấy có một sự phân bố hình học xác định của các orbital lai hóa và do đó có sự phụ thuộc của cấu hình không gian của phân tử vào các dạng lai hóa trên.

Với các orbital lai hóa sp, nguyên tử A của các nguyên tố thuộc nhóm II tạo thành những phân tử thẳng AB_2 ; với các orbital lai hóa sp^2 , nguyên tử A của các nguyên tố thuộc nhóm III tạo thành những phân tử tam giác phẳng AB_3 ; với các orbital lai hóa sp^3 , nguyên tử A của các nguyên tố thuộc nhóm IV tạo thành những phân tử tứ diện AB_4 . Nguyên tử A của các nguyên tố thuộc nhóm V tạo thành những phân tử lưỡng

Bảng 6-3.

**Những orbital lai hóa quan trọng
đối với các phân tử AB_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6$).**

Dạng orbital lai hóa	Sự phân bố hình học	Loại phân tử	Thí dụ
sp (s, p_z)	thẳng	AB_2 , thẳng	$BeCl_2$
pd (p_x, d_z)	thẳng	AB_2 , thẳng	XeF_2
sp^2 (s, p_x, p_y)	tam giác phẳng	AB_3 , tam giác phẳng AB_2 , hình chữ V	BF_3 SO_2
sp^3 (s, p_x, p_y, p_z)	tứ diện	AB_4 , tứ diện AB_3 , tháp tam giác AB_2 , hình chữ V	CH_4 NH_3 H_2O
sp^2d (s, p_x, p_y, d_{xy})	vuông phẳng	AB_4 , vuông phẳng	XeF_4
sp^3d ($s, p_x, p_y, p_z,$ $d_{x^2-y^2}$)	lưỡng tháp tam giác	AB_5 , lưỡng tháp tam giác AB_3 , hình chữ T AB_2 , thẳng	PF_5 ClF_3 XeF_2
sp^3d ($s, p_x, p_y, p_z,$ $d_{x^2-y^2}$)	tháp vuông	AB_5 , tháp vuông	BrF_5
sp^3d^2 ($s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2},$ $d_{x^2-y^2}$)	bát diện	AB_6 , bát diện AB_5 , tháp vuông AB_4 , vuông phẳng	SF_6 BrF_5 XeF_4

tháp tam giác AB_5 (sp^3d) hay những phân tử tháp tam giác AB_3 (sp^3 hay p^3). Nguyên tử của các nguyên tố thuộc nhóm VI tạo thành những phân tử hình bát diện AB_6 (sp^3d^2) hay những phân tử hình chữ V: AB_2 (sp^2 sp^3 hay p^2).

V - LIÊN KẾT XÍCHMA σ , LIÊN KẾT PI π , LIÊN KẾT DENTA δ

Liên kết hóa học được thực hiện bởi một cặp điện tử được gọi là *liên kết đơn*, liên kết được hình thành bởi hai cặp điện tử được gọi là *liên kết đôi* và liên kết được thực hiện bởi ba cặp điện tử được gọi là *liên kết ba*.

Tùy theo tính chất đối xứng của hàm sóng chung của cặp điện tử liên kết hay của

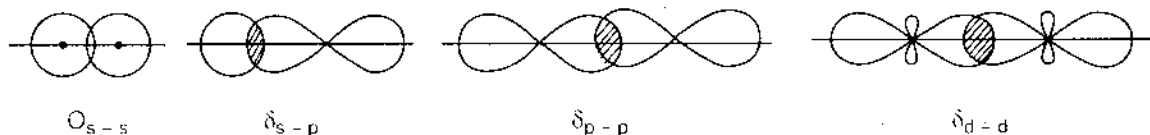
đám mây điện tử xuất hiện so sự xen phủ các orbital s , p và d (hay các tổ hợp tuyến tính của chúng) người ta phân biệt liên kết σ , liên kết π và liên kết δ .

Liên kết σ . Liên kết đơn trong phân tử H_2 được hình thành từ sự xen phủ các orbital s . Các liên kết trong phân tử BeH_2 được tạo thành bởi sự xen phủ các orbital lai hóa sp của Be và orbital s của các nguyên tử hydro. Các liên kết trong phân tử êtan C_2H_6 được hình thành từ sự xen phủ các orbital lai hóa sp^3 của C với nhau và với orbital s của các nguyên tử hydro (hình 6-18). Trong các thí dụ trên, các liên kết đều có đặc tính chung là đám mây điện tử chung có đối xứng quay xung quanh trục liên kết. Các liên kết này được gọi là liên kết σ .

Liên kết σ là liên kết mà hàm sóng chung hay đám mây của cặp điện tử liên kết có đối xứng quay xung quanh trục liên kết.

Người ta còn nói, liên kết σ là liên kết mà đám mây điện tử có mật độ cực đại trên đường nối hai hạt nhân nguyên tử.

Đối với các phân tử thẳng, với một trục phân tử duy nhất, các liên kết σ được tạo bởi các điện tử có mômen động lượng đối với trục liên kết bằng không nghĩa là các điện tử từ s , p_0 , $d_0^{(*)}$ và các tổ hợp tuyến tính của chúng (hình 6-18).



Hình 6-18. Một số thí dụ về sự hình thành liên kết σ .

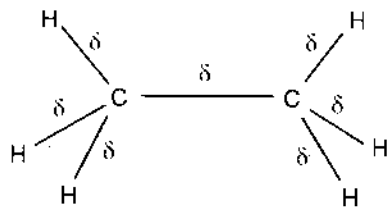
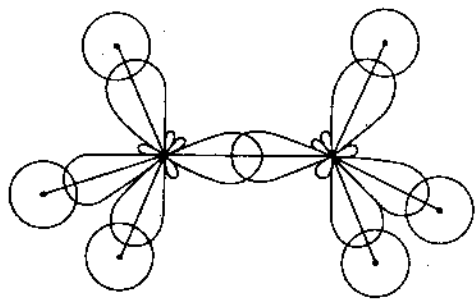
Vì mức độ xen phủ các đám mây điện tử càng lớn thì liên kết càng bền nên trong những điều kiện như nhau (đặc biệt là đối với cùng một lớp điện tử) liên kết σ_{p-p} bền hơn liên kết σ_{s-p} và liên kết σ_{s-p} lại bền hơn liên kết σ_{s-s} . Năng lượng liên kết σ_{p-p} lớn hơn năng lượng liên kết σ_{s-p} khoảng 3 lần và năng lượng liên kết σ_{s-p} lớn hơn năng lượng liên kết σ_{s-s} khoảng $\sqrt{3}$ lần.

Vì sự phân bố mật độ điện tử có đối xứng quay đối với trục liên kết nên nếu hai nửa phân tử quay chung quanh trục liên kết thì sự xen phủ giữa hai đám mây điện tử liên kết không thay đổi. Liên kết σ như vậy không cản trở sự quay tự do của nguyên tử hay nhóm nguyên tử chung quanh trục liên kết. Điều này giải thích được nguyên nhân của sự không có các đồng phân *cis-trans* trong các dẫn xuất của êtan và các hợp chất tương tự.

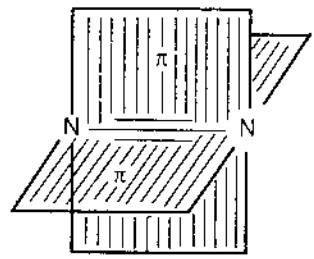
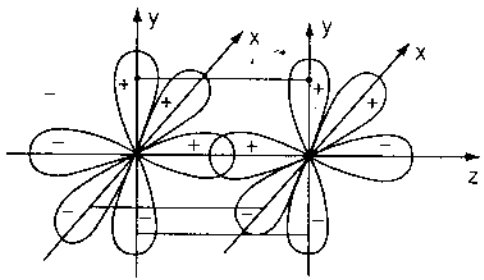
Liên kết π . Nguyên tử N có ba điện tử p độc thân. Theo nguyên lý xen phủ cực đại thì một trong ba liên kết giữa hai nguyên tử N trong phân tử N_2 phải là liên kết σ , được hình thành do sự xen phủ hai đám mây điện tử $p(p_z)$ và hai liên kết khác được hình thành do sự xen phủ của hai cặp điện tử $p(p_x, p_y)$ còn lại có trục thẳng góc với trục liên kết và song song với nhau từng đôi một (hình 6-20).

Hai liên kết trên có đặc điểm là đám mây của hai điện tử liên kết có mặt phẳng đối xứng đi qua trục liên kết. Những liên kết này được gọi là những liên kết π .

(*) Những chỉ số ở dưới là số lượng tử từ.



Hình 6-19. Các liên kết trong phân tử êtan.



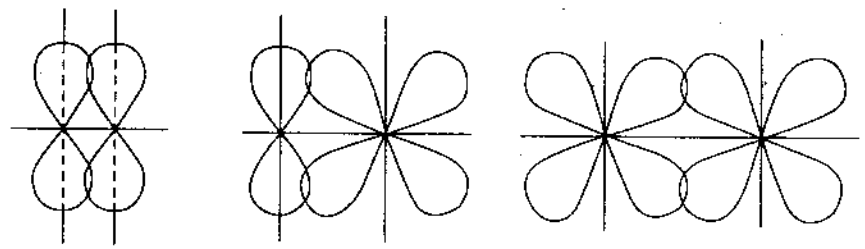
Hình 6-20. Sự hình thành liên kết σ và hai liên kết π trong phân tử N_2 .

Liên kết π là liên kết mà đám mây điện tử có mặt phẳng đối xứng đi qua trục liên kết.

(Vì khi nói đến các hàm sóng ta phải chú ý đến dấu của chúng nên người ta còn nói liên kết π là liên kết mà hàm sóng chung của hai điện tử liên kết có mặt phẳng phản đối xứng đi qua trục liên kết).

Trong phân tử N_2 như vậy có một liên kết σ và hai liên kết π .

Đối với những phân tử thẳng, với một trục phân tử duy nhất, hình chiếu mômen động lượng của các điện tử của liên kết π trên trục liên kết có trị số tuyệt đối bằng đơn vị. Vì hình chiếu của mômen động lượng có hai cách định hướng (± 1) nên mỗi nguyên tử có thể tạo thành hai liên kết π từ các orbital nguyên tử $p_{\pm 1}$, $d_{\pm 1}$, hay từ các tổ hợp tuyến tính của chúng (Hình 6-21).



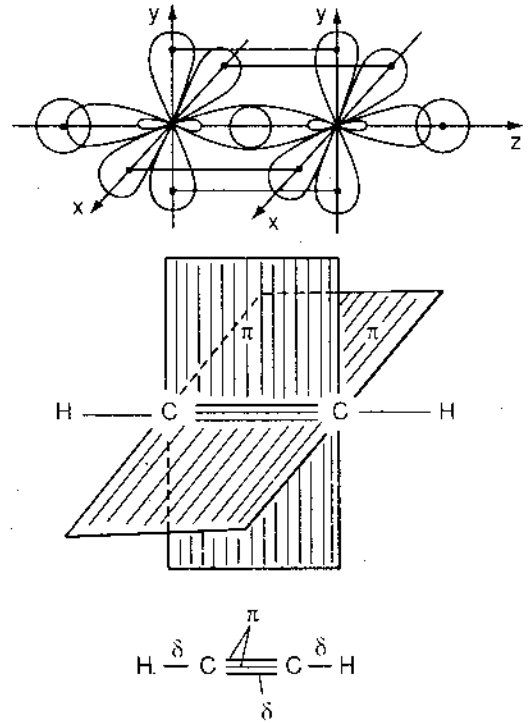
Hình 6-21. Một số thí dụ về sự hình thành liên kết π .

Trong phân tử axêtilen (phân tử thẳng), hai orbital lai hóa sp của mỗi nguyên tử C xen phủ với các orbital lai hóa tương ứng của hai nguyên tử C khác và với orbital s

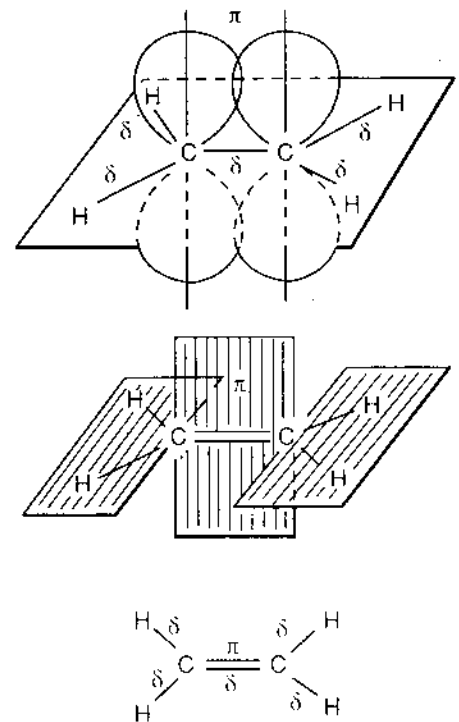
của nguyên tử H tạo thành hai liên kết σ với góc liên kết bằng 180° . Mỗi nguyên tử C còn hai orbital p (p_x và p_y). Sự xen phủ của mỗi orbital này với một orbital p tương ứng của nguyên tử C bên cạnh tạo thành một liên kết π . Mỗi nguyên tử C như vậy tạo nên hai liên kết σ (bằng hai orbital lai hóa sp) và hai liên kết π (bằng hai orbital p thẳng góc với nhau và thẳng góc với trục liên kết). Trong ba liên kết giữa hai nguyên tử C thì một liên kết là liên kết σ và hai liên kết khác là liên kết π . (Cần chú ý: sự lai hóa trong phân tử C_2H_2 là một thí dụ điển hình về sự lai hóa sp).

Trong phân tử êtilen, sự lai hóa giữa một orbital s và hai orbital p cho ba orbital lai hóa sp^2 hướng về ba đỉnh của một tam giác đều (tạo với nhau những góc 120°). Những orbital này tạo thành ba liên kết σ : một liên kết C - C và hai liên kết C - H nằm trong cùng một mặt phẳng. Mỗi nguyên tử C còn một orbital p . Orbital này tạo với orbital p tương ứng của nguyên tử C bên cạnh thành một liên kết π . Liên kết π được phân bố trong mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng của phân tử (mặt phẳng tạo bởi các liên kết σ). Sự phân bố các liên kết như vậy ứng với năng lượng nhỏ nhất nghĩa là ứng với trạng thái bền vững của phân tử. Giữa hai nguyên tử C trong phân tử C_2H_4 như vậy có hai liên kết: một liên kết σ và một liên kết π . (Sự lai hóa trong phân tử C_2H_4 là một thí dụ quan trọng về sự lai hóa sp^2).

Mức độ xen phủ của các orbital trong trường hợp liên kết π nhỏ hơn và miền có mật độ điện tử lớn nằm xa các hạt nhân hơn, so với trường hợp liên kết σ . Vì vậy liên kết π yếu hơn liên kết σ . Năng lượng liên kết đôi (C = C) do đó nhỏ hơn hai lần năng lượng liên kết đơn (C - C) và năng lượng liên kết ba (C \equiv C) nhỏ hơn ba lần năng lượng liên kết đơn (σ).



Hình 6-22. Liên kết σ và các liên kết π trong phân tử C_2H_2 .



Hình 6-23. Liên kết π và các liên kết σ trong phân tử C_2H_4 .

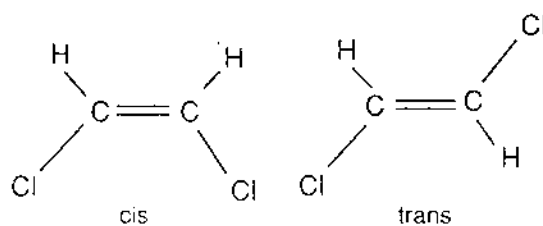
Vì liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự xen phủ các đám mây điện tử nên nếu số liên kết tăng thì mức độ xen phủ cũng tăng. Khi mật độ điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân càng lớn thì lực đẩy tĩnh điện giữa hai hạt nhân tích điện dương càng yếu đi và do đó khoảng cách cân bằng giữa hai hạt nhân nguyên tử sẽ giảm cùng với sự tăng số liên kết ($d_{C-C} = 1,54\text{Å}$; $d_{C=C} = 1,34\text{Å}$; $d_{C\equiv C} = 1,20\text{Å}$).

Như đã được nói ở trên, khi số liên kết tăng thì mật độ điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân cũng tăng. Điều đó cũng có nghĩa là mật độ điện tích âm ở những khu vực ngoài sẽ giảm. Trong trường hợp axêtilen điều này dẫn đến sự giảm mật độ điện tử trong khoảng giữa nguyên tử C và H và từ đó nguyên tử H dễ bị phân ly thành proton H^+ . Kết quả này cho phép ta giải thích tại sao axêtilen lại có tính chất axit mạnh hơn êtilen (axêtilen dễ phản ứng với các bazơ hơn).

So sánh liên kết π với liên kết σ ta thấy còn có đặc điểm đáng chú ý là tính chất dễ phân cực hóa của liên kết π . Đặc điểm này bắt nguồn từ sự kém bền vững hay tính chất dễ di chuyển của các điện tử π . Tính chất dễ phân cực này ta thường gặp trong các hợp chất hữu cơ, thí dụ sự phân cực hóa của nhóm cacbonyl.

Vì đám mây điện tử thuộc liên kết π không có đối xứng quay nên khi hai nguyên tử hay hai nhóm nguyên tử quay chung quanh trục liên kết thì mức độ xen phủ bị yếu dần và khi góc quay bằng 90° thì sự xen phủ bị mất đi và liên kết π bị phá hủy. Ngược lại với quá trình hình thành liên kết, ở đây quá trình phá vỡ liên kết đòi hỏi sự tiêu thụ năng lượng. Vì sự quay tương đối của phân tử đòi hỏi phải cung cấp năng lượng nên trong trường hợp chung liên kết π cản trở sự quay tự do của hai nguyên tử hay hai nhóm nguyên tử trong phân tử chung quanh trục liên kết.

Vì liên kết π cản trở sự quay tự do nên các dẫn xuất của các hợp chất có liên kết π (thí dụ hợp chất dicloêtylen) có thể có hai dạng đồng phân *cis* và *trans* ứng với sự phân bố khác nhau của các nguyên tử trong phân tử.



Hình 6-24. Hai dạng đồng phân *cis* và *trans* của dicloêtylen.

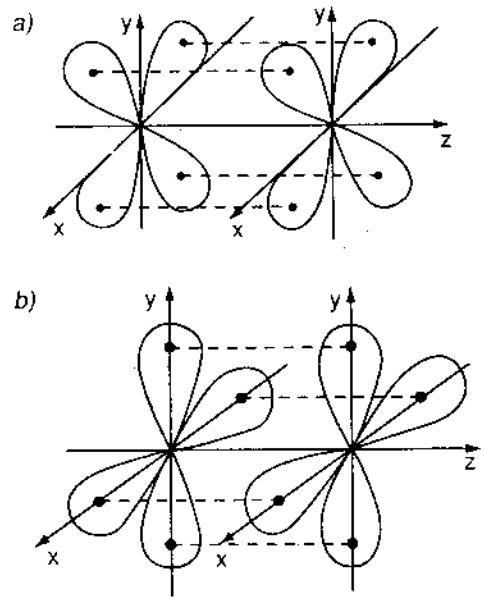
Trong trường hợp axêtilen, với các đám mây điện tử π nằm rất sát nhau tạo thành một "ống" điện tử chung quanh trục liên kết nên khi hai nửa phân tử quay chung quanh trục liên kết thì sự xen phủ trên thực tế ít thay đổi và "ống" điện tử không bị vỡ. Điều này cho phép ta giải thích tính bền nhiệt lớn hơn của axêtilen so với êtylen.

Liên kết σ và liên kết π là hai loại liên kết ta thường gặp nhất và đặc biệt quan trọng trong các hợp chất hữu cơ. Ngoài liên kết σ và liên kết π còn có thể có liên kết δ .

Liên kết δ là liên kết mà đám mây điện tử có hai mặt phẳng đối xứng thẳng góc với nhau và đi qua trục liên kết (hàm sóng chung có hai mặt phẳng phản đối xứng).

Liên kết δ tạo bởi hai điện tử mà mômen động lượng có hình chiếu trên trục liên kết bằng ± 2 . Vì vậy, mỗi nguyên tử có thể tạo nên hai liên kết δ từ các orbital nguyên tử d_{+2} , d_{-2} và những tổ hợp tuyến tính của chúng. Sự hình thành các liên kết δ với sự xen phủ các orbital $d_{x^2-y^2}$ và d_{xy} được trình bày trong hình 6-25. Ở đây có sự xen phủ của cả bốn cánh hoa của các orbital d .

Các liên kết δ thường chỉ được gặp trong các phức chất của các kim loại chuyển tiếp hay trong một số hợp chất của các nguyên tố thuộc chu kỳ III.

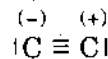


Hình 6-25. Sự hình thành các liên kết δ từ các orbital d_{xy} (a) và $d_{x^2-y^2}$ (b).

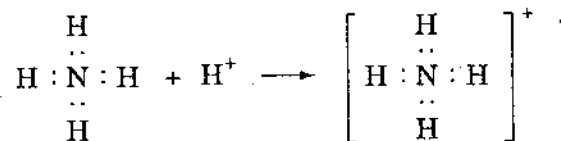
VI - THUYẾT VB VÀ LIÊN KẾT CHO NHẬN

Đặc điểm của liên kết cộng hóa trị là sự hình thành cặp điện tử chung có spin đối song cho hai nguyên tử tương tác. Trong trường hợp chung, hai điện tử trên xuất phát từ hai nguyên tử khác nhau ($H^{\cdot} + \cdot H \rightarrow H : H$). Trong trường hợp đặc biệt, cặp điện tử chung có thể lúc đầu chỉ thuộc vào một nguyên tử. Như đã được giới thiệu một cách khái quát ở chương 4, liên kết được tạo thành bởi cặp điện tử mà trước khi hình thành liên kết thuộc về một trong hai nguyên tử được gọi là *liên kết cho nhận* hay *liên kết phối trí*.

Như ta đã biết, một trong ba liên kết trong phân tử CO là liên kết cho nhận :



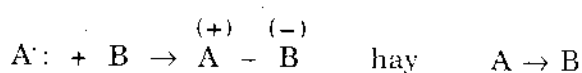
Thí dụ khác:



Trong liên kết cho nhận, nguyên tử góp chung hai điện tử riêng được gọi là *phần tử cho* và nguyên tử mà cặp điện tử trên được chuyển về phía nó được gọi là *phần tử nhận*.

Vì có sự chuyển dịch điện tử nên liên kết trở thành có cực. Do đó, liên kết cho nhận còn được gọi là *liên kết bán cực*.

Trong công thức, liên kết cho nhận thường được biểu diễn bằng mũi tên, chỉ sự chuyển dịch của cặp điện tử hay bằng các dấu + và - tại các nguyên tử cho và nguyên tử nhận :



Trên cơ sở của thuyết VB ta xét sự hình thành liên kết cho nhận trong thí dụ về phân tử CO.

Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử ôxy có hai điện tử p độc thân và cặp điện tử p tự do.

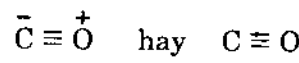
Ở trạng thái không kích thích, nguyên tử cacbon cũng có hai điện tử p độc thân nhưng khác với trường hợp ôxy, trong nguyên tử cacbon còn một orbital p còn trống (tự do).



Giữa hai nguyên tử C và O như vậy có thể hình thành hai liên kết cộng hóa trị. Tuy nhiên, khi một trong hai điện tử ghép đôi của O được chuyển sang nguyên tử C thì mỗi ion khi ấy có 3 điện tử độc thân và có cấu hình điện tử giống như nguyên tử N.



Sự ghép đôi các điện tử trên làm xuất hiện liên kết ba trong phân tử CO, trong đó một liên kết là liên kết cho nhận.



Một cách khác, người ta có thể nói liên kết cho nhận được hình thành bởi cặp điện tử tự do của nguyên tử cho và orbital còn trống (orbital tự do) của nguyên tử nhận.

Với cách giải thích trên người ta có thể chờ đợi là phân tử CO và phân tử N₂ có nhiều tính chất giống nhau. Từ sự so sánh những tính chất của cacbon ôxyt và nitơ ghi trong bảng 6-4 ta thấy giả thiết trên đã được nghiệm đúng.

Bảng 6-4.

Các tính chất của cacbon ôxyt và nitơ

Tính chất	N ₂	CO
Khoảng cách giữa các hạt nhân (Å)	1,09	1,13
Năng lượng liên kết (kcal.mol ⁻¹)	225	256
Nhiệt độ nóng chảy (K)	63	66
Nhiệt độ sôi (K)	78	83
Tỷ khối ở trạng thái lỏng (g/cm ³)	0,796	0,793

Ứng với sự chuyển cặp điện tử của nguyên tử ôxy thành sở hữu chung của hai nguyên tử, phân tử CO phải là phân tử phân cực mạnh (μ có giá trị vào khoảng 5D).

Tuy nhiên, trên thực tế, mômen lưỡng cực của CO rất nhỏ ($\mu = 0,12D$). Điều này được giải thích bằng sự chuyển dịch nào đó các cặp điện tử liên kết về phía nguyên tử oxy.

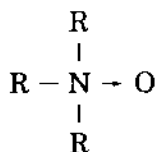
Qua thí dụ này ta thấy điện tích hình thức không cho biết gì về sự phân bố điện tích thực sự trong phân tử.

Trong ion NH_4^+ nguyên tử nitơ đã tham gia hình thành liên kết cho nhận bằng cặp điện tử tự do $2s$ (về hình thức như vậy đã mất một điện tử $2s$) và chuyển sang trạng thái tương tự với trạng thái hóa trị bốn của cacbon. Giống như trường hợp CH_4 , trong ion NH_4^+ tất cả các liên kết N - H đều hoàn toàn đồng nhất và hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là nguyên tử N.

Phân tử NH_3 cũng có thể tạo thành liên kết cho nhận với những phân tử trung hòa khác như phân tử BF_3 :



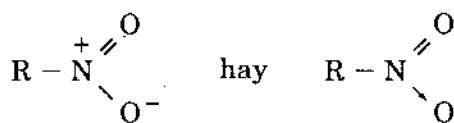
Trong hóa học hữu cơ ta thường gặp những thí dụ về liên kết cho nhận trong các hợp chất của nitơ.



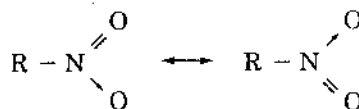
Trong ôxit amin, phần tử cho là nguyên tử N và phần tử nhận là nguyên tử O.

Do sự phân cực của liên kết cho nhận mà các ôxit amin có nhiều tính chất khác tính chất các dẫn xuất của hydrôxylamin : thí dụ, ở điều kiện thường, trong khi ôxit trimetylamin tồn tại ở dạng tinh thể thì N - methyl - hydrôxylamin (CH_3NHOH) ở dạng lỏng, dễ bay hơi.

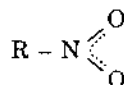
Trong các hợp chất nitơ(*), một liên kết giữa N và O cũng được giải thích bằng liên kết cho nhận:



(*) Đối với các hợp chất này các công thức trên không phản ánh được sự phân bố mật độ điện tử thực giữa nguyên tử N và các nguyên tử O. Thực nghiệm cho thấy là liên kết giữa nguyên tử N và các nguyên tử O trong nhóm NO_2 là hoàn toàn đồng nhất. Vì vậy trong những trường hợp này sự sử dụng mô hình về liên kết định cư là không thể được. Một cách định tính phân tử có thể được diễn tả dưới dạng các công thức giới hạn, thí dụ:

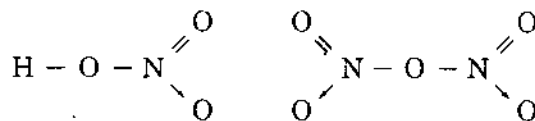


hay coi liên kết thứ tư xuất phát từ nguyên tử N được phân bố đều giữa hai nguyên tử O và cấu tạo phân tử có thể diễn tả bằng sơ đồ tổng hợp với dạng:



9786101010101
 9786101010101
 9786101010101

Vì với các orbital hóa trị s và p , các nguyên tử thuộc chu kỳ II chỉ có thể có hóa trị cao nhất là bốn nên trong N_2O_5 hay HNO_3 , nitơ không thể được coi là có hóa trị năm. Tương tự như các hợp chất nitơ được nói ở trên, ở đây mỗi nhóm NO_2 có một liên kết cho nhận:



Khái niệm liên kết cho nhận là một khái niệm quan trọng trong lý thuyết VB, đặc biệt là trong việc giải thích sự liên kết giữa các phối tử và ion trung tâm trong phức chất.

Trong trường hợp phổ biến, trong phức chất, ion kim loại là phần tử nhận (do các orbital còn trống ns và np) và phối tử là phần tử cho.

Phối tử \rightarrow Ion trung tâm

Tuy nhiên, vì các nguyên tử chuyển tiếp có lớp hóa trị bao gồm cả các orbital $(n - 1)d$ nên có trường hợp, ngoài liên kết cho nhận trên còn có liên kết cho nhận ngược lại với sự tham gia của các điện tử tự do trên các orbital $(n - 1)d$ của ion trung tâm.

Phối tử \leftarrow Ion trung tâm

Liên kết cho nhận tạo bởi các điện tử tự do d của ion (hay nguyên tử) kim loại này được gọi là *liên kết datip* hay *liên kết cho nhận ngược*^(*).

Tuy nhiên ta cũng cần chú ý rằng vì khái niệm liên kết datip mới được đưa ra trong thời gian gần đây nên sự sử dụng khái niệm này chưa được thống nhất. Trong nhiều tài liệu, khái niệm liên kết datip không được hiểu với ý nghĩa trên mà được đồng nhất với khái niệm liên kết cho nhận hay liên kết phối trí.

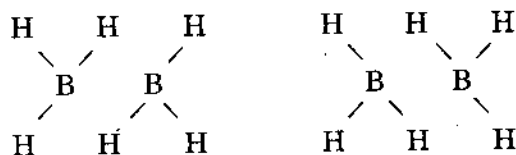
VII - THUYẾT VB VÀ NHỮNG TRƯỜNG HỢP ĐẶC BIỆT

Trong phần này, trên cơ sở của thuyết VB ta xét một số trường hợp đã được nêu lên trong chương 4 như trường hợp những hợp chất thiếu điện tử, những hợp chất thừa điện tử, trường hợp benen cũng như các hợp chất thơm, những trường hợp mà phân tử không thể mô tả được bằng một công thức vạch hóa trị xác định.

Theo thuyết VB, như chúng ta đã biết, về nguyên tắc hàm sóng phân tử phải được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các cấu tạo hóa trị khác nhau. Trong việc mô tả định tính, đối với trường hợp sự đóng góp của một cấu tạo hóa trị đồng cực vào giá trị năng lượng chung là chủ yếu thì người ta có thể coi hàm sóng phân tử chính là cấu tạo hóa trị trên, đối với trường hợp sự đóng góp của một số cấu tạo hóa trị vào năng lượng chung đều là chủ yếu và với mức độ tương đương thì hàm sóng phân tử phải được thành lập từ tất cả các cấu tạo hóa trị này với trọng lượng như nhau. Trong việc mô tả các phân tử B_2H_6 và XeF_2 thuyết VB như vậy không gặp những khó khăn về nguyên tắc.

(*) Rückkoordination (Đức); Backbonding, Backdonation (Anh)

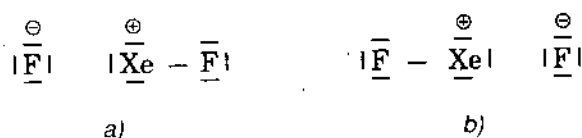
Đối với B_2H_6 ta có hai cấu tạo tuân theo quy tắc hóa trị:



Hàm sóng phân tử phải là hàm sóng được thành lập từ cả hai cấu tạo hóa trị a và b.

$$\psi_{B_2H_6} = N(\psi_a + \psi_b)$$

Đối với XeF_2 ta cũng có hai cấu tạo hóa trị:



và phân tử được mô tả bởi một hàm sóng bao gồm hai cấu tạo hóa trị trên với cùng trọng lượng như nhau:

$$\psi_{XeF_2} = N(\psi_a + \psi_b)$$

Bây giờ ta xét phân tử benzen theo phương pháp VB. Những phương pháp thực nghiệm (phương pháp nhiễu xạ điện tử, nhiễu xạ neutron) cho biết là benzen có cấu tạo phẳng, 6 nguyên tử C nằm trên 6 đỉnh của một lục giác đều, mỗi nguyên tử C kết nối với một nguyên tử H và hai nguyên tử C bên cạnh với những góc liên kết bằng 120° .

Cùng như trong trường hợp êtilen ở đây có sự lai hóa sp^2 . Ba orbital lai hóa của mỗi nguyên tử C tạo thành ba liên kết σ : một với nguyên tử H và hai với hai nguyên tử C bên cạnh. Mỗi nguyên tử C còn một orbital p có trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử tham gia tạo thành các liên kết π . Cùng như những trường hợp khác, các liên kết σ có thể được coi là những liên kết định cư hai tâm. Vấn đề đặc biệt phải xét ở đây là hệ thống điện tử π .

Như chúng ta đã biết, đối với hệ thống điện tử π trên, mô hình về những liên kết định cư là không thích hợp. Vì vậy việc xác định hàm sóng điện tử π đòi hỏi phải sử dụng nhiều cấu tạo hóa trị khác nhau.

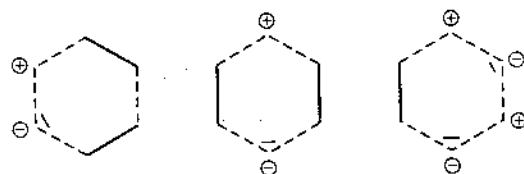
Theo quy tắc Rumer thì đối với hệ thống n cặp điện tử ta sẽ có:

$$N = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$$

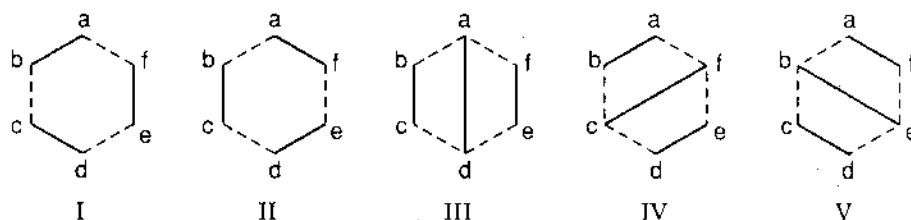
cấu tạo hóa trị đồng cực độc lập.

Nếu không kể đến các cấu tạo ion^(*) thì hàm sóng của phân tử benzen phải được

(*) Những thí dụ về các cấu tạo ion:



thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính của 5 cấu tạo hóa trị đồng cực ứng với 2 công thức Kekulé (I, II) và 3 công thức Dewar (III, IV, V).



$$\psi = c_1\psi_I + c_2\psi_{II} + c_3\psi_{III} + c_4\psi_{IV} + c_5\psi_V$$

Sự thành lập các cấu tạo hóa trị này ta đã biết. Thí dụ đối với ψ_I ta có:

$$\psi_I = [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] [\psi_c(3)\psi_d(4) + \psi_c(4)\psi_d(3)] [\psi_e(5)\psi_f(6) + \psi_e(6)\psi_f(5)]$$

Những hệ số c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 được xác định bằng phép tính biến thiên.

Kết quả thu được là:

$$c_1 = c_2$$

$$c_3 = c_4 = c_5$$

$$\text{và } c_3/c_1 = 0,4341 \text{ hay } c_3^2/c_1^2 = 0,1884.$$

Điều đó có nghĩa là so sánh riêng với nhau hai số hạng Kekulé cũng như ba số hạng Dewar đều tham gia hàm sóng chung với cùng một trọng lượng thống kê.

Trọng lượng thống kê của mỗi số hạng Kekulé sẽ là

$$\frac{c_1^2}{2c_1^2 + 3c_3^2} 100 = 39\%$$

và của mỗi số hạng Dewar sẽ là:

$$\frac{c_3^2}{2c_1^2 + 3c_3^2} 100 = 7,3\%$$

Theo kết quả trên, trạng thái của benzen như vậy có thể diễn tả gần đúng bằng sự chồng chất của 78% số hạng Kekulé và 22% số hạng Dewar.

Một cách tượng trưng, benzen có thể được diễn tả bằng tập hợp các công thức giới hạn ứng với những cấu tạo hóa trị có trọng lượng thống kê lớn:

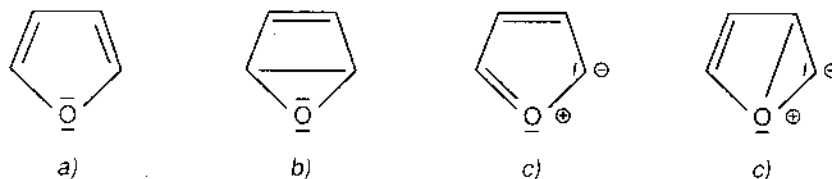
Tuy nhiên, một lần nữa chúng ta cần phải nhấn mạnh là từng "cấu tạo" trên không tồn tại một cách khách quan và không có một ý nghĩa vật lý.

Phương pháp trên cũng được sử dụng trong việc khảo sát các hợp chất thơm khác. Đối với naphthalen chẳng hạn ($n = 5$), hàm sóng phân tử phải được thành lập từ sự tổ

hợp tuyến tính của $42 \left(\frac{10!}{5! 6!} \right)$ cấu tạo hóa trị đồng cực và đối với antraxen ($n = 7$)

con số này lên tới 429 $\left(N = \frac{14!}{7! 8!} \right)$.

Đối với những phân tử dị vòng người ta còn cần phải chú ý đến những cấu tạo hóa trị ion. Thí dụ đối với furan C_4H_4O , theo thuyết VB hàm sóng phân tử phải được xác định từ các cấu tạo hóa trị đồng cực và ion khác nhau.



(Trọng lượng thống kê của các cấu tạo hóa trị ion c và d là 34%).

§ 5. PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HÓA TRỊ VÀ SỰ KHẢO SÁT ĐỊNH TÍNH VÀ ĐỊNH LƯỢNG HIỆN NAY VỀ PHÂN TỬ

Suy rộng kết quả tính toán của Heitler - London về phân tử hydro, phương pháp liên kết hóa trị thừa nhận là các trạng thái cơ bản của phân tử là những trạng thái đơn, nghĩa là trong phân tử có sự ghép đôi các điện tử với spin đối song.

Đối với những trường hợp một cấu tạo hóa trị đồng cực đóng góp chủ yếu vào hàm sóng phân tử thì trong sự mô tả định tính, một cách gần đúng, người ta có thể biểu diễn phân tử bằng một công thức vạch hóa trị xác định, trong đó mỗi vạch hóa trị biểu thị một cặp điện tử có spin đối song.

Như vậy, trong những trường hợp này phương pháp VB cho một hình ảnh cụ thể về phân tử cũng như cho phép biện luận nhiều tính chất về liên kết như năng lượng liên kết, độ dài liên kết, mômen liên kết,...

Tuy nhiên, như chúng ta đã biết, trong nhiều trường hợp, ngay trong sự khảo sát định tính người ta đã phải sử dụng nhiều cấu tạo hóa trị nghĩa là phải sử dụng nhiều công thức khác nhau để mô tả phân tử. Điều này làm mất tính chất cụ thể và đơn giản ban đầu của thuyết liên kết hóa trị.

Nguyên lý về sự ghép đôi các điện tử được Heitler - London chứng minh trong trường hợp phân tử hydro thực ra chỉ đúng với các điện tử s. Sự mở rộng nguyên lý này cho các trường hợp khác không có cơ sở đầy đủ. Vì vậy, thuyết VB gặp khó khăn trong việc giải thích các quan hệ về liên kết trong những phân tử thuận từ. Đối với phân tử O_2 chẳng hạn, theo thuyết VB phải có sự ghép đôi các điện tử ứng với công thức $O = O$, nghĩa là phân tử phải có tính nghịch từ ($S = 0$). Tuy nhiên, trên thực tế phân tử oxy có tính chất thuận từ.

Thuyết VB cũng gặp khó khăn trong việc giải thích các quá trình kích thích quang phổ cũng như các quá trình ion hóa phân tử.

Về mặt khảo sát định lượng về phân tử, trên cơ sở của phương pháp VB người ta phải chú ý đến nhiều cấu tạo khác nhau và từ đó dẫn đến một yêu cầu về tính toán quá lớn mà trên thực tế chỉ thực hiện đối với những phân tử thực đơn giản.

Vì những lý do trên, hiện nay sự khảo sát định lượng cũng như định tính về phân tử thường được thực hiện trên cơ sở của thuyết orbital phân tử, một lý thuyết tổng quát hơn mà ta sẽ đi sâu hơn trong chương sau.

81.999.95
 N. 0188
 81.999.95

Chương 7

THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ

§ 1. LUẬN ĐIỂM CƠ BẢN CỦA THUYẾT MO

Như ta đã biết, ngoài thuyết liên kết hóa trị còn thuyết cơ bản khác về phân tử là *thuyết orbital phân tử* hay *thuyết MO* (Hund, Mulliken, Lenard - Jones, 1927 - 1929).

Trong nhiều trường hợp, hai thuyết trên cho những kết quả phù hợp nhau mặc dù các thuyết này xuất phát từ những luận điểm khác nhau.

Như đã được nói trong chương trước, thuyết VB dựa trên sự thừa nhận là trong phân tử vẫn còn tồn tại những trạng thái đơn điện tử nguyên tử (những orbital nguyên tử) mà trên đó, các điện tử hóa trị của các nguyên tử được phân bố trên cơ sở nguyên lý Pauli theo những cấu hình điện tử khác nhau và từ đó hàm sóng toàn bộ của phân tử (các cấu tạo hóa trị hay những tổ hợp của các cấu tạo hóa trị) được thành lập từ các orbital nguyên tử có điện tử.

Theo một quan điểm gần như ngược lại, thuyết MO dựa trên luận điểm cho là trong phân tử tính chất cá thể (độc lập) của các nguyên tử không còn tồn tại, các điện tử được phân bố trên các orbital chung của phân tử (các orbital phân tử hay các MO) và từ các orbital phân tử có điện tử, người ta thành lập hàm sóng chung cho toàn bộ phân tử.

Trong bài toán về nguyên tử nhiều điện tử ta đã nói đến mô hình về các hạt độc lập. Với mô hình đó, trong bài toán về nguyên tử He chẳng hạn người ta đã thay:

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

bằng \hat{H}_0 , với dạng: $\hat{H}_0 = \hat{T}_1 + \mathbf{U}(r_1) + \hat{T}_2 + \mathbf{U}(r_2)$

hay: $\hat{H}_0 = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}$ trong đó $\mathbf{U}(r_i)$ có dạng $\mathbf{U}(r) = -\rho(r) \frac{e^2}{r}$

Trên cơ sở đó, đối với nguyên tử nhiều điện tử người ta thu được những trạng thái đơn điện tử nguyên tử hay các orbital nguyên tử:

$$[\text{Đối với He ta có: } \hat{H}_{01} \psi(q_1) = \epsilon_1 \psi(q_1) ; \hat{H}_{02} \psi(q_2) = \epsilon_2 \psi(q_2)].$$

Sự phân bố các điện tử trên các orbital nguyên tử trên cơ sở của nguyên lý Pauli dẫn đến một cấu hình điện tử xác định của nguyên tử và với sự chú ý đến tương tác của các điện tử, cấu hình điện tử được tách ra thành những số hạng nguyên tử.

Sự mở rộng quan điểm này vào phân tử dẫn đến thuyết MO. Trên cơ sở của mô hình về các hạt độc lập, đối với phân tử người ta cũng thu được những trạng thái đơn điện tử cho phân tử hay những *orbital phân tử (MO)*. Vì phân tử có nhiều hạt nhân nguyên tử nên các hàm sóng phân tử không có tính chất đơn tâm như trường hợp nguyên tử mà có tính chất đa tâm đối với trường hợp chung và lưỡng tâm, đối với những phân tử hai nguyên tử. Trên cơ sở của nguyên lý Pauli, sự phân bố các điện tử trong phân tử

ở các orbital phân tử với những mức năng lượng thấp nhất dẫn đến cấu hình điện tử của phân tử ở trạng thái cơ bản. Như trường hợp nguyên tử, hàm sóng toàn phần tương ứng của phân tử cũng được thành lập từ các orbital phân tử có điện tử và với sự chú ý đến tác dụng tương hỗ giữa các điện tử, từ các cấu hình điện tử người ta thu được các số hạng điện tử của phân tử hay *các số hạng phân tử*. Trong trường hợp chung, những tác dụng tương hỗ trên không xác định được chính xác. Vì vậy từ các cấu hình điện tử người ta thường chỉ xác định được loại của các số hạng phân tử và một cách định tính, vị trí tương đối của chúng. Do đó thông thường người ta chỉ chú ý đến cấu hình điện tử của phân tử.

Bây giờ còn vấn đề phải xét đến là việc xác định các *MO (orbital phân tử)* như thế nào.

Trên cơ sở của mô hình về các hạt độc lập, mỗi điện tử trong phân tử được coi là chuyển động độc lập với các điện tử khác trong một trường hợp trung bình tạo bởi các hạt nhân (được coi là đứng im) và các điện tử khác. Phương trình Schroedinger tương ứng, mô tả tính chất của mỗi điện tử trong trường trung bình trên, không giải được chính xác. Vì vậy, cũng như trong trường hợp nguyên tử nhiều điện tử (các orbital nguyên tử được xác định bằng phương pháp Hartree - Fock hay phương pháp Slater), các *MO* được xác định bằng phương pháp gần đúng.

Trong phương pháp gần đúng, thường được áp dụng ở đây, các orbital phân tử (các *MO*) được xác định từ việc **tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử**. Phương pháp này dựa trên những cơ sở sau:

Trong phân tử, khi một điện tử chuyển động gần một hạt nhân nguyên tử nào đó thì tương tác giữa điện tử này và các hạt nhân khác được coi như không đáng kể, trường lực tác dụng vào điện tử được coi từ trường lực nguyên tử tương ứng và khi đó, một cách gần đúng có thể coi orbital phân tử chính là orbital nguyên tử trên.

Trên cơ sở của nguyên lý chồng chất, điều đó cho phép ta thừa nhận là tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử tạo thành phân tử là một lời giải gần đúng cho orbital phân tử trong toàn bộ không gian.

Phương pháp này (vì vậy) được gọi tắt là **phương pháp LCAO** (viết tắt từ tiếng Anh: Linear Combination of Atomic Orbitals) và các *MO*, xác định bằng phương pháp này thường được gọi là **các LCAO - MO**.

Nếu gọi φ_j là orbital nguyên tử của nguyên tử thứ j và ψ_{MO} là orbital phân tử thì ta sẽ có:

$$\psi_{MO} = \sum_j c_j \varphi_j$$

trong đó c_j là những hệ số cần xác định. Sự xác định các *MO* như vậy rút lại là việc xác định các giá trị của c_j mà ta đã nói tới trong chương 5.

Trong việc xác định các *MO*, hàm sóng thu được càng tốt hơn nếu số các orbital nguyên tử được sử dụng trong tổ hợp trên càng lớn; tuy nhiên, điều này cũng có nghĩa là yêu cầu về tính toán càng nhiều. Trên thực tế, người ta chỉ sử dụng một số có giới hạn các orbital nguyên tử.

Những orbital nguyên tử được coi là có thể tương tác với nhau tạo thành các *MO* là những orbital có năng lượng gần bằng nhau, có một mức độ xen phủ rõ rệt và có tính đối xứng giống nhau đối với trục liên kết.

Trong trường hợp chung, thuyết orbital phân tử coi sự hình thành liên kết hoá học là sự chuyển các điện tử từ các orbital nguyên tử của các nguyên tử tương tác về các orbital phân tử thuộc chung toàn bộ phân tử.

Vì các điện tử hóa trị đóng góp phần căn bản vào sự hình thành liên kết nên trong đa số trường hợp người ta giới hạn trong việc xét riêng các điện tử hóa trị.

Một số đặc điểm quan trọng nhất của hai thuyết *MO* và *VB* được tóm tắt trong bảng 7-1.

Bảng 7-1.

Một số đặc điểm của thuyết *MO* và thuyết *VB*

	Thuyết <i>MO</i>	Thuyết <i>VB</i>
Những trạng thái đơn điện tử:	Các orbital phân tử, thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử (theo phương pháp gần đúng LCAO).	Các orbital nguyên tử
Cấu hình:	Sự phân bố các điện tử trên các orbital phân tử theo nguyên lý Pauli	Sự phân bố các điện tử trên các orbital phân tử theo nguyên lý Pauli.
Các hàm nhiều điện tử:	Các hàm toàn phần của phân tử, thành lập từ các <i>MO</i> (tích các <i>MO</i> có điện tử)	Các cấu tạo hóa trị hay những tổ hợp các cấu tạo hóa trị, thành lập từ các orbital nguyên tử có điện tử

§ 2. THUYẾT *MO* VÀ PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ

I - PHÂN TỬ H_2^+

Trước hết chúng ta vận dụng phương pháp *MO* vào trường hợp phân tử H_2^+ , một phân tử hai hạt nhân đơn giản nhất. Phân tử H_2^+ là đối tượng nghiên cứu cơ bản, đơn giản nhất của phương pháp *MO*, cũng như phân tử H_2 là đối tượng nghiên cứu cơ bản và đơn giản nhất của pháp pháp *VB*.

Phân tử H_2^+ được tìm thấy trong tia dương cực, xuất hiện do sự ion hoá phân tử hydrô. Lý thuyết kinh điển về liên kết không giải thích được sự tồn tại của phân tử H_2^+ , vì cơ sở của thuyết này là quan điểm về liên kết hai điện tử.

1:888.888.888
 999.999.999

Trên cơ sở của sự gần đúng Born - Oppenheimer ta thừa nhận là các prôtôn a và b có những vị trí xác định và đứng cách nhau một khoảng cách R (hình 7-1).

Trong phương trình Schroedinger:

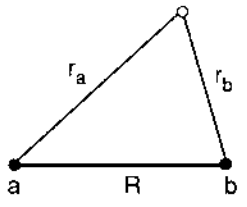
$$\hat{H}\psi = E\psi$$

toán tử Hamilton có dạng:

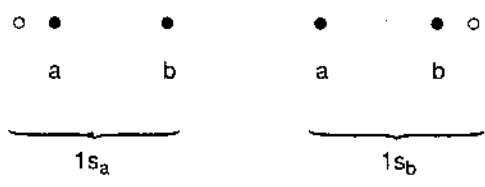
$$\hat{H} = \hat{T} + e^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right)$$

Dưới đây ta sẽ xét cách xác định các orbital phân tử và các năng lượng tương ứng theo thuyết MO.

Như đã được nói trong phần khái quát trên, theo phương pháp gần đúng LCAO, các orbital phân tử được thành lập từ các orbital nguyên tử.



Hình 7-1. Sơ đồ phân tử H_2 .



Hình 7-2. Sự thành lập các MO từ các AO.

Khi điện tử chuyển động gần prôtôn a , trường lực tác dụng vào điện tử có thể được coi là trường lực của hạt nhân nguyên tử hydro a và do đó, ở trạng thái cơ bản, một cách gần đúng, hàm sóng nguyên tử ψ_{1s_a} (viết tắt là $1s_a$) của nguyên tử hydro a :

$$\left(1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \right) \text{ có thể được coi là hàm sóng chung của phân tử.}$$

Cũng tương tự, khi điện tử chuyển động gần prôtôn b thì orbital nguyên tử $\left(1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \right)$ của nguyên tử hydro b có thể được coi là orbital phân tử.

Điều đó cho phép ta thừa nhận là tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử trên là lời giải gần đúng cho orbital phân tử trong toàn bộ không gian:

$$\psi_{MO} = c_a 1s_a + c_b 1s_b$$

Vì hai orbital nguyên tử trên là đồng nhất nên chúng phải có cùng phần đóng góp vào sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử. Mặt khác, vì bình phương của hàm sóng biểu thị mật độ xác suất của điện tử, nên bình phương các hệ số phải bằng nhau:

$$c_a^2 = c_b^2$$

Từ đó ta có $c_a = \pm c_b^{(*)}$ và như vậy đối với phân tử H_2^+ ta có hai orbital phân tử. Nếu gọi N_+ và N_- là thừa số chung ở trên ứng với tổ hợp cộng và tổ hợp trừ. ψ_+ và ψ_- là các hàm tương ứng, ta có:

(*) Trong trường hợp chung, phân tử không phải là phân tử hai nguyên tử đồng hạch, các hệ số trên phải xác định bằng phép tính biến thiên.

$$\psi_+ = N_+ [1s_a + 1s_b]$$

$$\psi_- = N_- [1s_a - 1s_b]$$

Các hàm ψ_+ và ψ_- còn được gọi là hàm chẵn và hàm lẻ và còn được ký hiệu là ψ_g và ψ_u ⁽¹⁾, vì đối với hàm chẵn ψ_+ các orbital $1s_a$ và $1s_b$ tham gia một cách đối xứng và đối với hàm lẻ ψ_- , khi hoán vị $1s_a$ và $1s_b$ hàm sóng sẽ đổi dấu.

Thừa số N_+ và N_- được xác định từ điều kiện chuẩn hoá hàm sóng.

Đối với hàm ψ_+ ta có:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_+^* \psi_+ d\tau = N_+^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} (1s_a)^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} (1s_b)^2 d\tau + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} 1s_a 1s_b d\tau \right] = 1$$

Vì các hàm $1s$ là những hàm thực, chuẩn hoá, nên ta có thể thay $\psi_+^* \psi_+$ bằng ψ_+^2 . Vì tích phân thứ nhất và tích phân thứ hai bằng 1 nên ta có:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_+^2 d\tau = N_+^2 \left[2 + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} 1s_a 1s_b d\tau \right] = 1$$

Tích phân $\int_{-\infty}^{+\infty} 1s_a 1s_b d\tau$, với các orbital nguyên tử của hai tâm a và b , được gọi là *tích*

phân xen phủ và được ký hiệu là S_{ab} . Vì tích phân này có thể là âm và dương nên tránh sự nhầm lẫn, trong hệ thức trên ta ghi giá trị tuyệt đối của S_{ab} . (Ta cần chú ý là tích phân xen phủ phụ thuộc vào khoảng cách hai hạt nhân R).

Từ đó ta có :

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2 |S_{ab}|}} \quad (2)$$

Cũng như vậy đối với hàm ψ_- ta có :

$$N_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2 |S_{ab}|}}$$

Trong khuôn khổ của phép tính gần đúng người ta có thể bỏ qua số hạng S ⁽³⁾ và từ đó ta có :

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{và} \quad N_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

(1) Tiếng Đức: gerade và chẵn, ungerade là lẻ.

(2) Lấy giá trị dương trong biểu thức tính N_+ .

(3) Trong trường hợp H_2^+ nếu coi $S = 0$ ta có $N_+ = 0,707$. Trên thực tế $S = 0,590$, khi đó $N_+ = 0,560$. Trong phần lớn các trường hợp, tích phân xen phủ rất nhỏ (thường có giá trị giữa 0,2 và 0,3), có thể bỏ qua và phép tính không cho một sai số đáng kể.

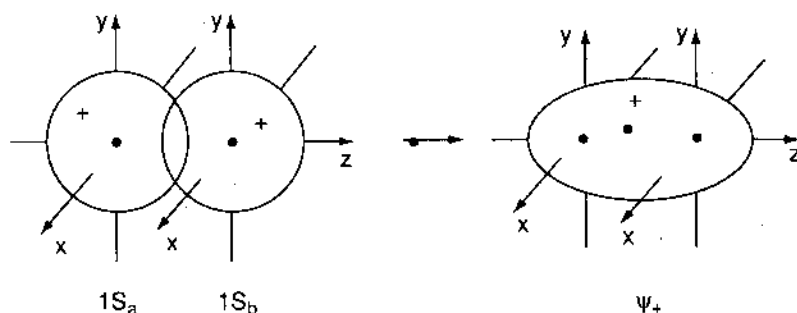
Tóm lại, các MO thu được sẽ là :

$$\psi_+ = \psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a + 1s_b)$$

$$\psi_- = \psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a - 1s_b)$$

Đối với orbital ψ_+ , sự tổ hợp cộng dẫn đến "sự xen phủ dương". Vì các hàm sóng đều cùng dấu nên trong khoảng xen phủ, giá trị của ψ_+ bằng tổng giá trị của các AO.

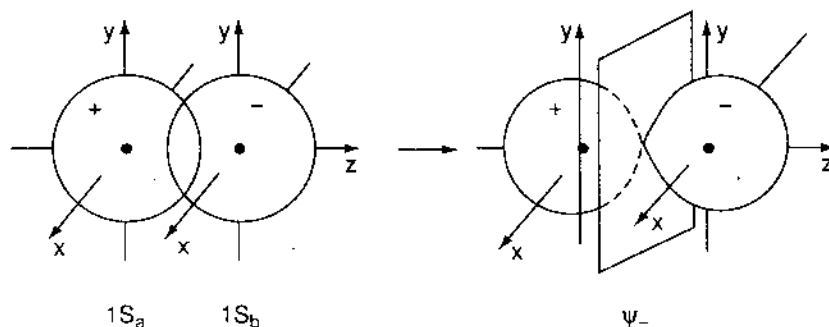
Sự xen phủ hai orbital 1s trong trường hợp này được diễn tả trong hình 7-3.



Hình 7-3. Sự hình thành orbital phân tử ψ_+ của phân tử H_2^+ từ sự xen phủ hai orbital $1s_a$ và $1s_b$.

Đối với orbital ψ_- , hai orbital nguyên tử 1s có dấu khác nhau và dẫn đến "sự xen phủ âm". Ở chính giữa hai hạt nhân nguyên tử, các giá trị của các orbital $1s_a$ và $1s_b$ triệt tiêu lẫn nhau và orbital phân tử có một mặt phẳng nút nằm thẳng góc với đường nối các hạt nhân.

Đối với phép phản chiếu của ψ_- qua mặt phẳng nút ta có sự hoán vị dấu của hàm sóng. Vì lý do đó người ta nói hàm sóng ψ_- là phản xứng đối với mặt phẳng nút. Sự xen phủ âm hai orbital 1s được diễn tả trong hình 7-4.



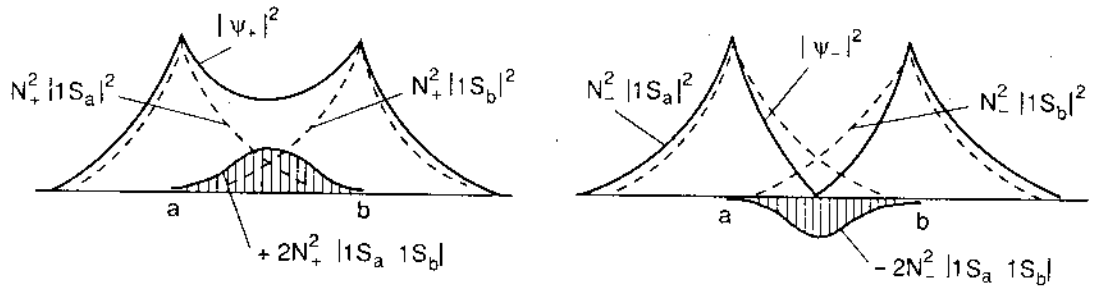
Hình 7-4. Sự hình thành orbital phân tử ψ_- .

Trong việc khảo sát về sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử H_2^+ ta cần xét bình phương của các hàm sóng: ψ_+^2 và ψ_-^2 .

$$\psi_+^2 = N_+^2 (1s_a)^2 + N_+^2 (1s_b)^2 + 2N_+^2 1s_a 1s_b$$

$$\psi_{\pm}^2 = N_{\pm}^2 (1s_a)^2 + N_{\pm}^2 (1s_b)^2 - 2N_{\pm}^2 1s_a 1s_b$$

Ta thấy bình phương hai hàm trên khác nhau bởi dấu của tích $1s_a 1s_b$ và bởi thừa số chuẩn hóa N . Ở khoảng xen phủ, nghĩa là ở khoảng giữa các hạt nhân sự khác nhau là đặc biệt lớn (hình 7-5).



Hình 7-5. Sự phân bố mật độ điện tử dọc theo đường nối hai hạt nhân trong phân tử H_2^+ .

So sánh với các AO không tương tác thì đối với hàm ψ_+ có sự tăng mật độ điện tử một giá trị bằng $2N_+^2 1s_a 1s_b$ và đối với hàm ψ_- có sự giảm mật độ điện tử một giá trị bằng $2N_-^2 1s_a 1s_b$.

Tóm lại: sự tổ hợp tuyến tính hai orbital nguyên tử cho hai orbital phân tử ψ_+ và ψ_- . Đối với orbital ψ_+ có sự tăng và đối với orbital ψ_- có sự giảm mật độ điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân.

Do sự tăng mật độ điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân nên lực đẩy giữa hai hạt nhân đối với trạng thái ψ_+ nhỏ hơn là trạng thái ψ_- . Vì vậy chúng ta chờ đợi là ứng với orbital ψ_+ ta có một mức năng lượng thấp hơn là đối với orbital ψ_- .

Như đã được nói trong phần trên, năng lượng tương ứng được xác định theo hệ thức:

$$E_{\pm} = \int \psi_{\pm} \hat{H} \psi_{\pm} d\tau$$

Đối với orbital ψ_+ ta có :

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{1}{2} \int (1s_a + 1s_b) \hat{H} (1s_a + 1s_b) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \int (1s_a) \hat{H} (1s_a) d\tau + \frac{1}{2} \int (1s_b) \hat{H} (1s_b) d\tau + \\ &\quad + \frac{1}{2} \int (1s_a) \hat{H} (1s_b) d\tau + \frac{1}{2} \int (1s_b) \hat{H} (1s_a) d\tau. \end{aligned}$$

Các tích phân trên được thay bằng các ký hiệu sau đây :

$$\alpha_a = \int (1s_a) \hat{H} (1s_a) d\tau$$

$$\alpha_b = \int (1s_b) \hat{H} (1s_b) d\tau$$

$$\beta = \int (1s_a) \hat{H} (1s_b) d\tau = \int (1s_b) \hat{H} (1s_a) d\tau$$

198.988.
 198.988.
 198.988.

Trong trường hợp ta đang xét, $1s_a$ và $1s_b$ là những orbital nguyên tử tương đương, do đó ta có:

$$\alpha_a = \alpha_b = \alpha$$

α được gọi là *tích phân Coulomb*.

Tích phân Coulomb biểu thị năng lượng cần thiết để tách một điện tử ở orbital hóa trị cần xét trong trường lực của các hạt nhân và của các điện tử khác của phân tử.

β được gọi là *tích phân trao đổi*, tích phân cộng hưởng hay tích phân cộng hóa trị. Như ta đã biết, đối với orbital ψ_+ , điện tử có xác suất lớn ở miền xen phủ. Ở đây, do sức hút: hạt nhân a - điện tử - hạt nhân b, nên điện tử được bền vững hóa. Tích phân β biểu thị sự bền vững phụ thêm trên của liên kết cộng hóa trị.

Tóm lại, đối với orbital ψ_+ ta có:

$$E_+ = \alpha + \beta$$

Cũng tương tự, đối với orbital ψ_- ta thu được:

$$E_- = \alpha - \beta$$

Nếu khảo sát sự biến thiên của năng lượng theo khoảng cách R của hai hạt nhân thì đối với H_2^+ ta được đường biểu diễn như hình 7-6. Trong trường hợp thứ nhất (E_+), ứng với một khoảng cách R_0 xác định, năng lượng có một giá trị cực tiểu (đường cong I). Ngược lại, trong trường hợp thứ hai (E_-) năng lượng tăng một cách đều hoà với sự giảm khoảng cách hạt nhân (đường cong II).

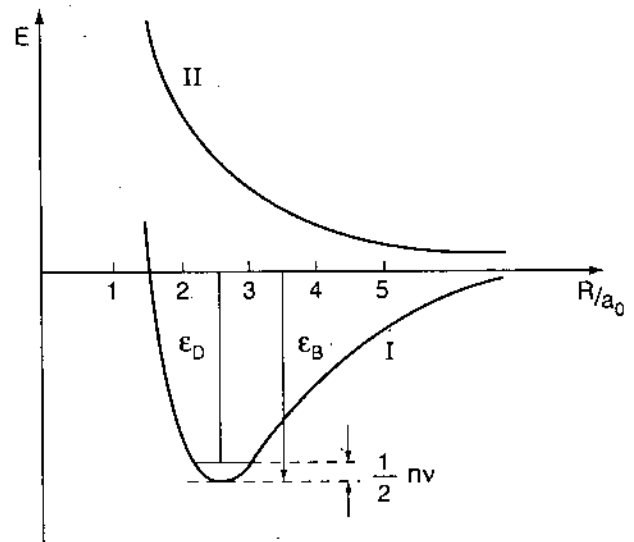
Ở trạng thái ψ_+ phân tử H_2^+ như vậy bền vững hơn là hệ nguyên tử tự do H và H^+ . Orbital ψ_+ do đó mô tả sự liên kết giữa các nguyên tử. Ngược lại, ψ_- mô tả một trạng thái mà H và H^+ có khuynh hướng tách biệt nhau.

Khi các hạt nhân tiến lại gần nhau, orbital phân tử ψ_+ dẫn đến sự giảm năng lượng và orbital phân tử ψ_- dẫn đến sự tăng năng lượng so với năng lượng của các nguyên tử tự do.

Ở trạng thái cơ bản, điện tử duy nhất của H_2^+ sẽ ở trên orbital liên kết ψ_+ .

Độ dài liên kết d ở trạng thái cơ bản chính là khoảng cách R_0 , xác định bởi cực tiểu của đường cong năng lượng.

Năng lượng ϵ_B (có giá trị âm) xác định bởi cực tiểu của đường cong năng lượng được gọi là *năng lượng liên kết lý thuyết*. Vì ngay ở trạng thái năng lượng thấp nhất phân



Hình 7-6. Sự biến thiên năng lượng MO của H_2^+ theo khoảng cách các hạt nhân.

từ cũng còn có năng lượng điểm không dao động $1/2 h\nu$, nên giá trị tuyệt đối của năng lượng liên kết lý thuyết $|\epsilon_B|$ lớn hơn năng lượng phân ly là $1/2 h\nu$.

- Về mặt định lượng, sự tính toán về phân tử H_2^+ cho kết quả sai lệch khá lớn so với thực nghiệm. Thực nghiệm cho những giá trị sau:

$$d = 1,06\text{\AA}, \text{ năng lượng phân ly : } 64 \text{ kcal.mol}^{-1};$$

Trong khi đó sự tính toán theo phương pháp trên cho kết quả là: $d = 1,3\text{\AA}$, năng lượng phân ly: 41 kcal.mol^{-1} .

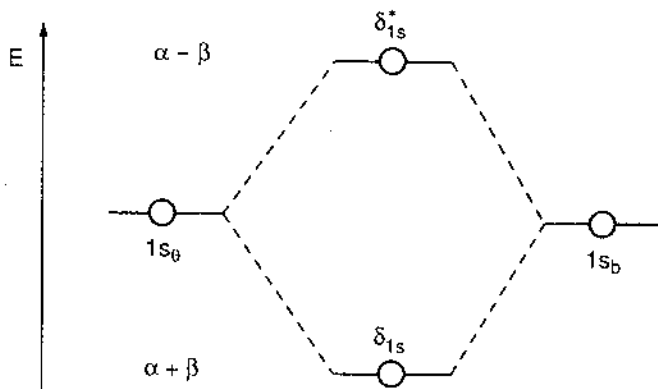
∴

Tóm lại, ta thấy sự tổ hợp tuyến tính hai orbital nguyên tử $1s_a, 1s_b$ cho hai orbital phân tử ψ_+ và ψ_- .

$$\psi_+ = N_+ (1s_a + 1s_b); \quad \psi_- = N_- (1s_a - 1s_b)$$

Ứng với orbital ψ_+ có sự tăng mật độ điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân nguyên tử và có sự giảm năng lượng so với năng lượng nguyên tử $1s$. Orbital này vì vậy được gọi là *orbital liên kết*.

Ứng với orbital ψ_- có sự giảm mật độ điện tử ở khoảng giữa hai hạt nhân nguyên tử và có sự tăng năng lượng so với năng lượng nguyên tử $1s$. Orbital này được gọi là *orbital phản liên kết*.



Hình 7-7. Năng lượng tương đối của các orbital phân tử đối với H_2^+ .

Năng lượng tương đối của các orbital phân tử của H_2^+ có thể biểu diễn bằng một giản đồ trình bày trong hình 7-7. Ở đây, các mức năng lượng ứng với các MO liên kết và phản liên kết đối với khoảng cách cân bằng của hạt nhân được ghi ở khoảng giữa giản đồ. Các orbital nguyên tử sử dụng trong tổ hợp được ghi ở hai bên và được sắp xếp trên dưới theo năng lượng Coulomb của chúng. Ở đây, các orbital $1s_a$ và $1s_b$ có năng lượng Coulomb như nhau nên các mức của chúng là ngang nhau.

Ở trên ta đã bỏ qua tích phân phủ, nghĩa là coi $S = 0$. Từ đó dẫn đến kết quả: $E_+ = \alpha + \beta$ và $E_- = \alpha - \beta$. Tuy nhiên, vì trên thực tế $S \neq 0$ nên năng lượng tăng của điện tử khi chuyển từ orbital nguyên tử về orbital phân tử phản liên kết lớn hơn năng lượng giảm của điện tử khi chuyển từ orbital nguyên tử về orbital phân tử liên kết (tác dụng phản liên kết của orbital ψ_- lớn hơn tác dụng liên kết của orbital ψ_+).

Như đã được nói ở trên, ở trạng thái cơ bản của H_2^+ điện tử sẽ chiếm cứ orbital liên kết. Theo thuyết MO, sự hình thành phân tử H_2^+ như vậy được giải thích bằng sự chuyển điện tử từ orbital nguyên tử $1s$ về orbital phân tử liên kết.

Ứng với sự giảm năng lượng, ở trạng thái này phân tử H_2^+ bền vững hơn so với các nguyên tử tự do H và H^+ .

Ở đây, ta cũng thấy là lực tương tác trong phân tử có bản chất tĩnh điện, ngoài ra không có một lực hoá học đặc biệt nào khác.

Sự hình thành phân tử H_2^+ với một điện tử duy nhất cho ta thấy quan điểm, dựa trên các mô hình không cơ học lượng tử, cho rằng sự hình thành liên kết hoá học phải luôn luôn gắn liền với sự ghép đôi các điện tử là không chính xác.

II - SỰ XEN PHỦ CÁC ORBITAL

Đến đây ta đã giải xong bài toán về phân tử H_2^+ , một thí dụ cơ bản về cách thành lập orbital phân tử trên cơ sở của thuyết *MO - LCAO*.

Trong thí dụ trên, ta thấy sự tổ hợp hai orbital nguyên tử *1s* với cùng tính chất đối xứng giống nhau đối với trục liên kết dẫn đến một *MO* liên kết và một *MO* phản liên kết tùy theo dấu của chúng giống nhau (sự xen phủ dương, $S > 0$) hay dấu của chúng khác nhau (sự xen phủ âm, $S < 0$).

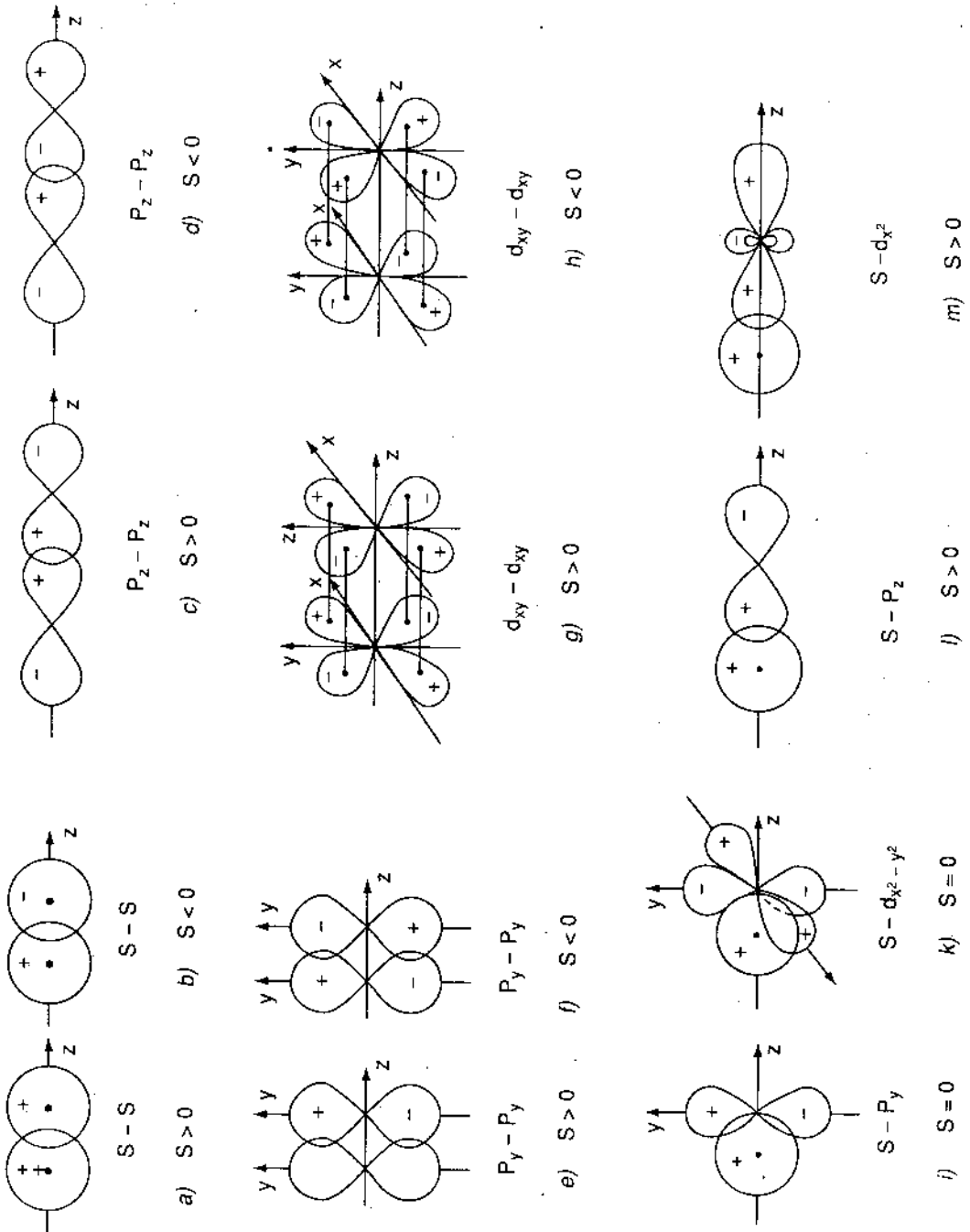
Trong trường hợp chung, sự tổ hợp những orbital nguyên tử giống nhau khác và những orbital nguyên tử khác nhau nhưng có cùng tính đối xứng giống nhau đối với trục liên kết cũng có thể dẫn đến sự xen phủ (dương hoặc âm) tạo thành những *MO* liên kết và phản liên kết. Một số thí dụ về những tổ hợp khác nhau giữa các orbital *s*, *p* và *d* được biểu diễn trong hình 7-8.

Trong hình này ngoài những thí dụ về sự xen phủ dương ($S > 0$), dẫn đến sự hình thành những orbital phân tử liên kết (*a*, *c*, *e*, *g*, *l*, *m*); ngoài những thí dụ về sự xen phủ âm ($S < 0$), dẫn đến sự hình thành những orbital phản liên kết (*b*, *d*, *f*, *h*) còn có những thí dụ về sự tổ hợp mà ở đây phần xen phủ dương và phần xen phủ âm triệt tiêu lẫn nhau ($S = 0$) trong những khoảng không gian khác nhau (*i*, *k*). Những tổ hợp này dẫn đến những *orbital phân tử không liên kết*.

Tính chất của sự xen phủ các orbital nguyên tử như vậy giữ một vai trò quan trọng trong việc hình thành các orbital phân tử cũng như trong sự hình thành liên kết hoá học.

Chỉ những orbital nguyên tử có tính đối xứng giống nhau đối với trục liên kết mới có khả năng xen phủ và tạo thành một orbital phân tử liên kết hoặc phản liên kết tùy theo dấu của chúng giống nhau hay khác nhau. Đối với những orbital nguyên tử không có tính đối xứng giống nhau đối với trục liên kết thì không có sự xen phủ ($S = 0$), khi đó ta có trạng thái không liên kết.

Ứng với các liên kết σ , π , δ đã được nói đến trong khuôn khổ của thuyết *VB*, ở đây trong thuyết *MO*, các *MO* được hình thành từ sự tổ hợp các orbital nguyên tử cũng được gọi là các orbital σ , π và δ tùy theo tính đối xứng của chúng đối với đường nối hai hạt nhân.



Hình 7-8. Một số thí dụ về những tổ hợp của các orbital s , p và d .

Orbital σ (xích-ma) có đối xứng quay xung quanh đường nối hai hạt nhân.

Orbital π (pi) có mặt phẳng phản đối xứng đi qua đường nối hai hạt nhân.

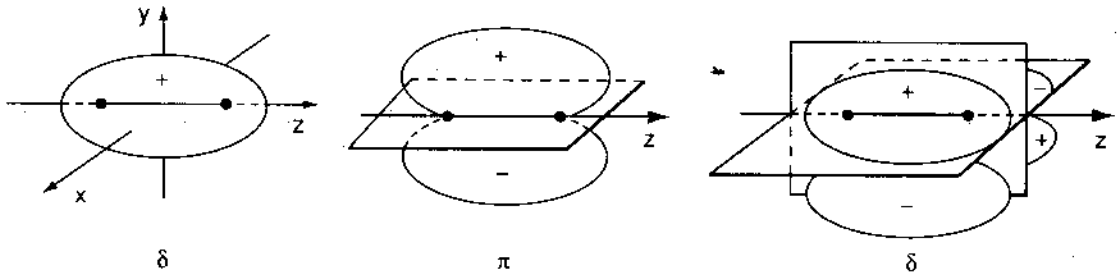
Orbital δ (den-ta) có hai mặt phẳng phản đối xứng thẳng góc với nhau đi qua đường nối hai hạt nhân.

Tính đối xứng của các MO trên được xác định bởi giá trị tuyệt đối của m_l , số lượng

từ đặc trưng cho hình chiếu của mômen động lượng của điện tử tương ứng trên trục z của phân tử (thẳng).

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Ứng với $|m_l| = 0, 1, 2$ ta có các MO : σ, π, δ .



Hình 7-9. Các orbital phân tử σ, π và δ .

Để phân biệt với orbital liên kết, trong ký hiệu của các orbital phản liên kết người ta ghi thêm dấu hoa thị *, thí dụ σ^* . Bên cạnh ký hiệu các MO còn được ghi thêm ký hiệu của các orbital nguyên tử xuất phát, thí dụ σ_{1s} σ_{1s}^* . Đối với phân tử H_2^+ sự tổ hợp hai orbital 1s như vậy cho hai MO : σ_{1s} và σ_{1s}^* .

Số orbital phân tử thu được bằng số các orbital nguyên tử được sử dụng trong tổ hợp tuyến tính.

Như đã được nói trong phần khái quát, sự phân bố các điện tử trên các MO cũng tuân theo nguyên lý Pauli và quy tắc Hund.

Vì các orbital phân tử thu được mới chỉ là những orbital vị trí (chưa chú ý đến spin) nên theo nguyên lý Pauli mỗi MO có thể có tối đa hai điện tử với spin đối song.

III - PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ ĐỒNG HẠCH

Ta đã biết, ở trạng thái cơ bản của H_2^+ , điện tử duy nhất chiếm cứ orbital σ_{1s} ứng với mức năng lượng thấp nhất.

Do đó, ở trạng thái cơ bản, H_2^+ có cấu hình điện tử $(\sigma_{1s})^1$. Tiếp theo H_2^+ là phân tử hydro H_2 với hai hạt nhân và hai điện tử. Cũng như H_2^+ , phân tử H_2 có một orbital liên kết σ_{1s} và một orbital phản liên kết σ_{1s}^* . Vì mỗi orbital có thể nhận hai điện tử có

(*) Trong nguyên tử, m_l được gọi là số lượng tử từ. Tuy nhiên trong phân tử kết quả tính toán cho thấy là năng lượng của điện tử phụ thuộc vào trị số tuyệt đối của m_l . Như vậy về mặt này $|m_l|$ có vai trò như số lượng tử l trong nguyên tử. Do đó, đối với phân tử, m_l còn được ký hiệu là λ và người ta cũng dùng những ký hiệu cho các orbital tương tự như đã được dùng trong nguyên tử: trong nguyên tử, ứng với $l = 0, 1, 2, \dots$ ta có các orbital s, p, d; ở đây, ứng với $|\lambda| = 0, 1, 2$, ta có các orbital σ, π, δ .

spin đối song nên ở trạng thái cơ bản của H_2 hai điện tử trên sẽ chiếm cứ orbital σ_{1s} ứng với mức năng lượng thấp nhất.

Do đó, ở trạng thái cơ bản, H_2 có cấu hình điện tử $(\sigma_{1s})^2$.

Sự biến thiên năng lượng của orbital σ_{1s} của H_2 cũng có dạng tương tự như trường hợp H_2^+ . Tuy nhiên, cực tiểu của đường biểu diễn nằm tại một vị trí khác và có một giá trị năng lượng khác. Đối với H_2 , ta có $R_0 = 1.06\text{\AA}$ và $E_D = 103,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($H_2 + E_D \rightarrow H + H$) và đối với H_2^+ ta có $R_0 = 0.74\text{\AA}$ và $E_D = 61.06 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Một cách định tính người ta có thể coi một điện tử trên một orbital phản liên kết làm triệt tiêu tác dụng bền vững hoá của một điện tử trên orbital liên kết tương ứng. Vì vậy, một cách gần đúng người ta xét độ bền của phân tử (hay liên kết) bằng cách so sánh số điện tử ở trên các orbital liên kết (gọi tắt là điện tử liên kết) và số điện tử trên các orbital phản liên kết tương ứng (gọi tắt là điện tử phản liên kết).

Ở trạng thái cơ bản, H_2^+ và H_2 đều chỉ có những điện tử liên kết vì vậy chúng là những hệ vững bền và có khả năng tồn tại. Để biện luận về những tính chất của phân tử như độ bền liên kết, độ dài liên kết v.v... trong khuôn khổ của thuyết MO người ta đưa ra khái niệm về số liên kết. Số liên kết, một đại lượng lý thuyết, được định nghĩa như sau:

$$\text{Số liên kết} = \frac{\text{số điện tử liên kết} - \text{số điện tử phản liên kết}}{2}$$

Theo định nghĩa trên, ở trạng thái cơ bản H_2^+ và H_2 theo thứ tự có số liên kết bằng $\frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$ và $\frac{2-0}{2} = 1$. Đối với những phân tử tương tự (như H_2^+ và H_2) năng lượng liên kết tăng cùng số liên kết.

Ngoài H_2^+ và H_2 còn có phân tử H_2^- cũng được tạo thành bởi hai proton với 3 điện tử. Vì orbital σ_{1s} chỉ có thể chứa tối đa 2 điện tử nên điện tử thứ ba phải được phân bố trên orbital σ_{1s}^* .

Ở trạng thái cơ bản, H_2^- có cấu hình điện tử $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$.

Ở đây số điện tử liên kết vẫn còn lớn hơn số điện tử phản liên kết. Vì vậy H_2^- là một hệ có khả năng tồn tại. Đối với H_2^- , số liên kết bằng $\frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$.

Bây giờ ta giả dụ nếu hai nguyên tử He liên kết với nhau tạo thành phân tử He_2 thì hai điện tử sẽ ở orbital liên kết và hai điện tử còn lại sẽ ở orbital phản liên kết. Như vậy những điện tử phản liên kết làm triệt tiêu tác dụng bền vững hoá của các điện tử liên kết. Do đó không có sự giảm năng lượng so với hệ hai nguyên tử He tự do.

Theo cách tính trên, số liên kết ở đây bằng $\frac{2-2}{2} = 0$. Phân tử He_2 thực tế không tồn tại.

Bây giờ ta xét các phân tử A_2 , trong đó A là nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kỳ II như:

Li, Be, B, C, N, O, F và Ne

Những nguyên tử này có các orbital hóa trị $2s$, $2p_z$, $2p_x$ và $2p_y$. Bên trong lớp hóa trị là orbital $1s$ ứng với mức năng lượng thấp nhất.

Sự tổ hợp hai orbital $1s$ của nguyên tử A_a và A_b (sau này sẽ gọi một cách vắn tắt là a và b) sẽ dẫn đến hai MO là σ_{1s} và σ_{1s}^* . Tuy nhiên, đối với các nguyên tử trên, orbital $1s$ thuộc lớp orbital bên trong nên sự xen phủ của chúng rất nhỏ và có thể bỏ qua sự tách các mức σ_{1s} và σ_{1s}^* . Ở trạng thái cơ bản, trong phân tử, các điện tử $1s$ có thể được coi như vẫn ở trên các orbital nguyên tử $1s$. Vì sự xen phủ hay sự tương tác giữa các orbital thuộc các lớp bên trong nhỏ nên trong trường hợp chung người ta chỉ chú ý đến các orbital hóa trị.

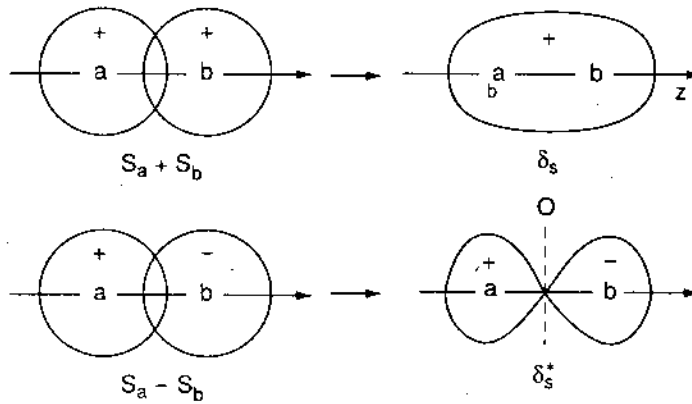
Trong việc khảo sát về sự xen phủ các orbital, đối với các phân tử thẳng chúng ta quy ước chọn trục z là trục của phân tử.

Orbital σ . Tương tự như sự tổ hợp các orbital $1s$ mà ta đã xét trong trường hợp H_2^+ , ở đây sự tổ hợp hai orbital $2s_a$ và $2s_b$ sẽ dẫn đến hai MO : σ_{2s} và σ_{2s}^* .

$$\psi(\sigma_{2s}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a + 2s_b)$$

$$\psi(\sigma_{2s}^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a - 2s_b)$$

(xem hình 7-10)



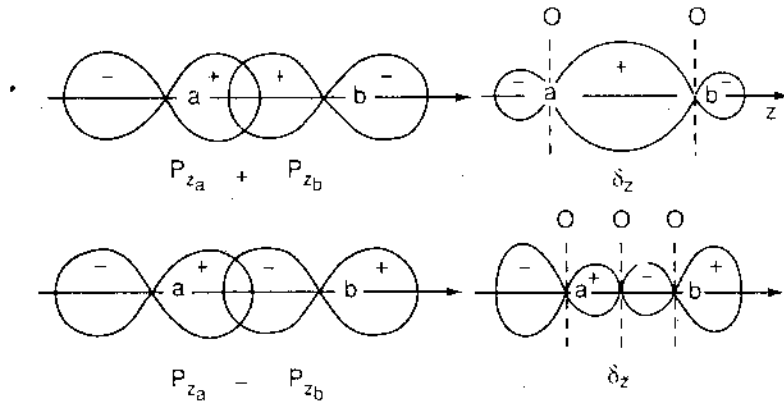
Hình 7-10. Sự tổ hợp các orbital $2s_a$ và $2s_b$ thành các orbital liên kết σ_{2s} và phản liên kết σ_{2s}^* .

Vì chọn trục z là trục của phân tử nên sự tổ hợp hai orbital $2p_{z_a}$ và $2p_{z_b}$ cũng cho hai orbital σ : σ_{2p_z} và $\sigma_{2p_z}^*$ (Xem hình 7-11).

$$\psi(\sigma_{2p_z}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{z_a} + 2p_{z_b})$$

$$\psi(\sigma_{2p_z}^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{z_a} - 2p_{z_b})$$

(Những hàm trên là những hàm chuẩn hoá).



Hình 7-11. Sự tổ hợp các orbital $2p_{z_a}$ và $2p_{z_b}$ thành các orbital liên kết σ_{2p_z} (viết tắt là σ_z) và các orbital phản liên kết $\sigma^*_{2p_z}$ (viết tắt là σ^*_z).

Các orbital π . Các orbital nguyên tử p_x và p_y có trục vuông góc với nhau. Chúng không có đối xứng quay chung quanh trục z . Vì vậy, sự tổ hợp các orbital $2p_{x_a}$ và $2p_{x_b}$ cũng như $2p_{y_a}$ và $2p_{y_b}$ không cho các orbital phân tử σ mà tạo thành các orbital π . Những hàm sóng chuẩn hoá thu được từ sự tổ hợp các orbital trên sẽ là:

$$\psi(\pi_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{x_a} + 2p_{x_b})$$

$$\psi(\pi_x^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{x_a} - 2p_{x_b})$$

$$\psi(\pi_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{y_a} + 2p_{y_b})$$

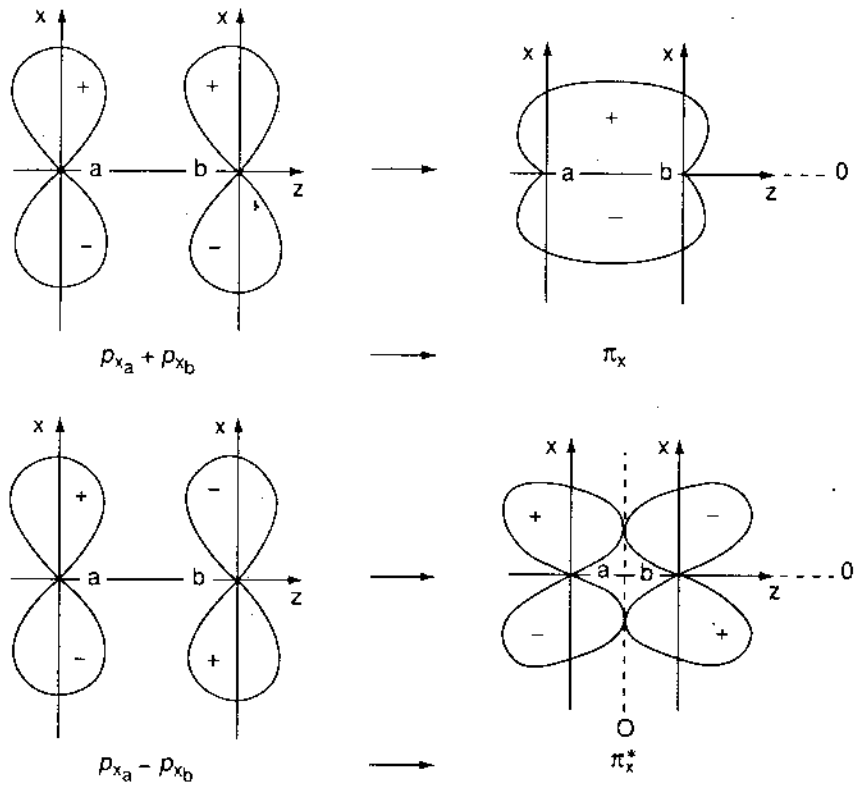
$$\psi(\pi_y^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{y_a} - 2p_{y_b})$$

Vi sự xen phủ của các orbital p_x và p_y hoàn toàn như nhau nên các MO : π_x và π_y là đồng nhất; chúng là những trạng thái suy biến (cùng mức năng lượng).

Sự tổ hợp các orbital $2p_{x_a}$ và $2p_{x_b}$ tạo thành các MO : π_x và π_x^* được biểu diễn trong hình 7-12.

Bây giờ chúng ta thành lập giản đồ các mức năng lượng của các MO .

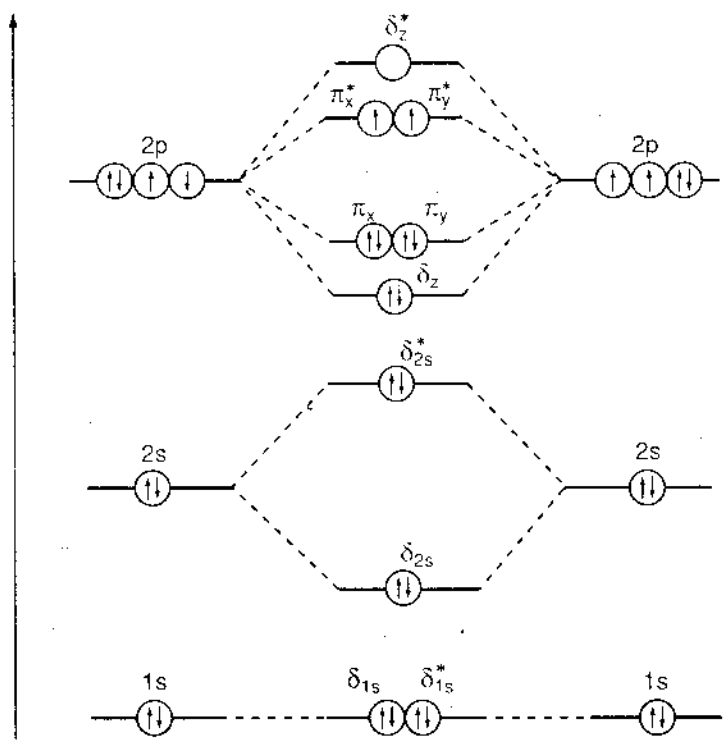
Ta biết rằng, trong nguyên tử mức $2s$ thấp hơn nhiều so với mức $2p$. Đối với Li, ứng với vạch đỏ quan sát được trên quang phổ phát xạ khi điện tử chuyển từ orbital $2p$ về orbital $2s$, hiệu năng lượng hai mức này là 1.85 eV . Đối với flo, hiệu năng lượng $2p - 2s$ lớn hơn 20 eV . Vì vậy trên giản đồ năng lượng ta xếp mức $2p$ trên mức $2s$. Ta có thể chờ đợi là đối với các orbital p_z có sự xen phủ nhiều hơn là đối với các orbital p_x hay p_y và do đó năng lượng của trạng thái σ_z thấp hơn năng lượng của các



Hình 7-12. Sự tổ hợp các orbital $2p_{x_a}$ và $2p_{x_b}$ thành các orbital liên kết π_x và phản liên kết π_x^* .

trạng thái π . (Giản đồ 7-13a). Tuy nhiên điều này chỉ đúng đối với trường hợp mà hiệu năng lượng $2p - 2s$ lớn (phân tử F_2 hay O_2). Theo những tài liệu thực nghiệm mới nhất thì đối với N_2 cũng như đối với các phân tử khác của các nguyên tử thuộc chu kỳ II mức σ_2 cao hơn mức $\pi_{x,y}$ (giản đồ 7-13B). Điều này được giải thích như sau: trong phần trên, một cách đơn giản hóa chúng ta đã xuất phát từ sự thừa nhận là chỉ những orbital giống nhau mới có sự xen phủ và mới được sử dụng trong việc xây dựng các MO. Tuy nhiên, như đã được biết, mọi orbital nguyên tử có tính chất đối xứng giống nhau đều có thể dẫn đến sự xen phủ. Từ đó, các MO σ phải được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các orbital sau đây: $1s_a, 2s_a, 2p_z, 1s_b, 2s_b, 2p_z$. Tuy vậy, sự thừa nhận trên có thể là hợp lý khi năng lượng của các orbital $1s, 2s$ và $2p$ có sự khác nhau tương đối lớn. Đối với những orbital thuộc các lớp khác nhau (như orbital $1s$ và các orbital $2s$ hay $2p$) thì trong mọi trường hợp hiệu năng lượng đều lớn. Ngược lại, năng lượng của các orbital $2s$ và $2p$ chỉ khác nhau nhiều đối với những nguyên tố thuộc cuối chu kỳ (O, F, Ne). Đối với những phân tử khác như N_2 ta phải sử dụng giản đồ năng lượng trình bày trong 7-13b. Ở đây hiệu các mức $2p - 2s$ nhỏ. Do đó các orbital σ phải được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính đồng thời các orbital $2s$ và $2p$. Orbital phân tử σ_2 như vậy được hình thành không phải chỉ từ sự tổ hợp các orbital $2s_a$ và $2s_b$ mà còn có sự tham gia của các orbital $2p_{z_a}$ và $2p_{z_b}$.

Tuy nhiên đối với các MO khác nhau, các orbital trên tham gia vào những tổ hợp tuyến tính với những "trọng lượng" khác nhau.



Hình 7-13a. Giản đồ các mức năng lượng của các orbital phân tử đối với phân tử A_2 thuộc chu kỳ II trong trường hợp sự khác nhau giữa các mức $2p$ và $2s$ lớn. (Sự phân bố điện tử đối với phân tử O_2).

(Việc xác định "trọng lượng" này được thực hiện bằng phép tính biến thiên). Đối với orbital σ_{2s} kết quả tính toán cho biết là các orbital $2s$ tham gia với một trọng lượng lớn hơn là các orbital $2p_z$. Vì vậy ta vẫn dùng chỉ số "s" để đặc trưng cho orbital này.

Trên phần phải của hình, các orbital tham gia tổ hợp thành các MO được vẽ to nhỏ khác nhau ứng với "trọng lượng" khác nhau của chúng.

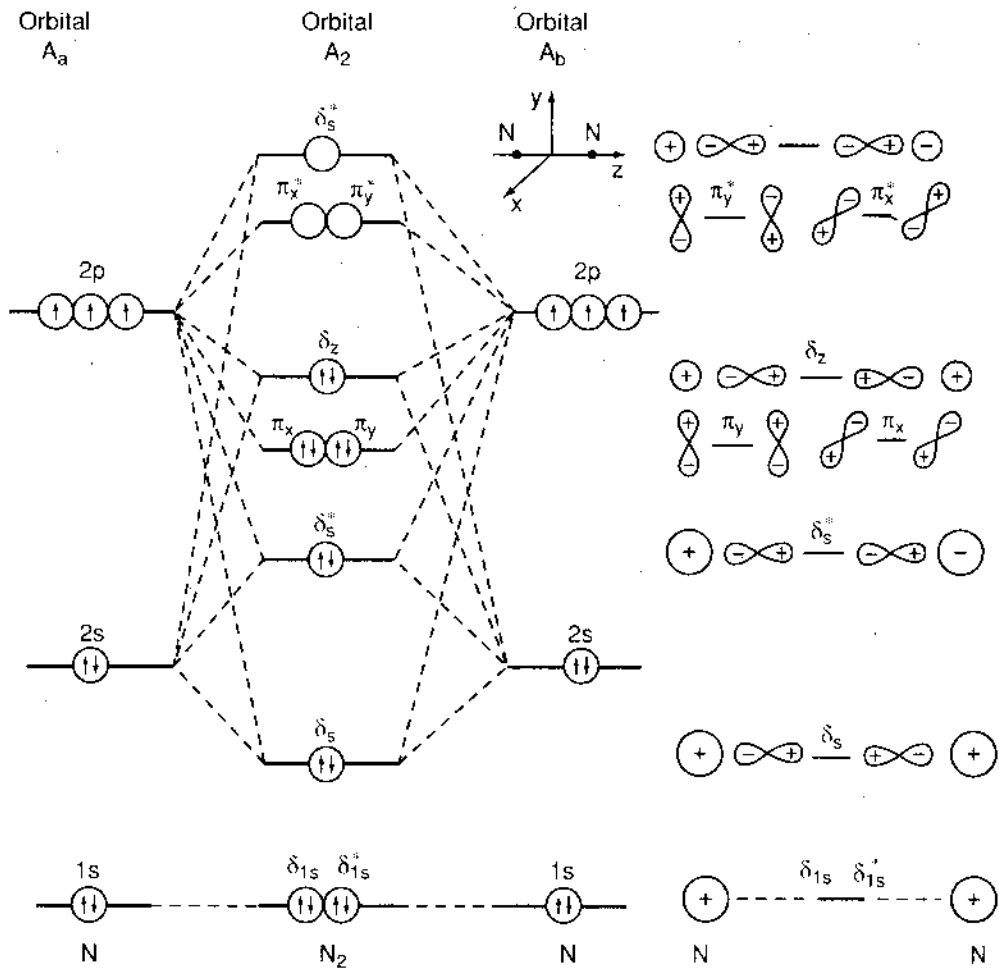
Cuối cùng chúng ta cần nhắc lại là các orbital π_x và π_y cũng như π_x^* và π_y^* có cùng năng lượng và được biểu diễn trong giản đồ trên cùng một đường thẳng nằm ngang.

Dưới đây chúng ta xét cấu hình điện tử của các phân tử A_2 thuộc chu kỳ II trên cơ sở của các giản đồ năng lượng của các orbital phân tử được ghi trong các hình 7-13a và 7-13b.

Một lần nữa chúng ta cần chú ý rằng đối với những nguyên tử nhiều điện tử thì sự tương tác (xen phủ) của các orbital thuộc những lớp bên trong rất nhỏ, các điện tử do đó có thể coi như vẫn chuyển động trên các orbital nguyên tử và người ta thường chỉ chú ý đến các điện tử hóa trị và xét sự phân bố của các điện tử này trên các orbital phân tử.

Trong những phần sau, khi nói cấu hình điện tử của phân tử chúng ta hiểu là cấu hình điện tử đối với lớp hóa trị.

Li₂. Nguyên tử liti có một điện tử hóa trị $2s$. Trong phân tử Li_2 hai điện tử hóa trị của hai nguyên tử sẽ chiếm cứ orbital σ_{2s} . Ở trạng thái cơ bản, Li_2 như vậy có cấu hình điện tử $(\sigma_{2s})^2$.



Hình 7-13b. Giản đồ các mức năng lượng của các MO đối với phân tử A_2 thuộc chu kỳ II trong trường hợp sự khác nhau giữa các mức $2p$ và $2s$ nhỏ. (Sự phân bố điện tử đối với phân tử N_2)

Phù hợp với lý thuyết, thực nghiệm cho thấy Li_2 không có điện tử độc thân. Với hai điện tử trên orbital liên kết, số liên kết ở đây là 1.

So với H_2 , phân tử Li_2 có khoảng cách hai hạt nhân lớn và năng lượng liên kết nhỏ hơn nhiều. Đối với H_2 ta có $d = 0,74 \text{ \AA}$ và $E_D = 103 \text{ kcal mol}^{-1}$ và đối với Li_2 ta có $d = 2,67 \text{ \AA}$ và $E_D = 26 \text{ kcal mol}^{-1}$. Giá trị lớn của khoảng cách và giá trị nhỏ của năng lượng liên kết được giải thích chủ yếu bởi hiệu ứng chắn của hai cặp điện tử $1s$ thuộc các orbital bên trong. Hiệu ứng chắn này làm giảm lực hút giữa các hạt nhân và các điện tử hóa trị.

Be₂. Nguyên tử Be có hai điện tử trên orbital $2s$. Do đó cấu hình điện tử của Be_2 phải là $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$, ứng với số liên kết bằng $\frac{2 - 2}{2} = 0$. Điều đó phù hợp với thực tế.

Phân tử Be_2 không tồn tại.

B₂. Nguyên tử B có ba điện tử hóa trị: $2s^2 2p^1$. Trong phân tử B_2 bốn trong sáu điện

từ hóa trị trên được phân bố trên hai orbital σ_{2s} và σ_{2s}^* . Theo quy tắc Hund, hai điện tử còn lại phải được phân bố riêng rẽ trên hai orbital π_x và π_y . Do đó B_2 có cấu hình điện tử $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x)^1(\pi_y)^1$, ứng với một liên kết $\left(\frac{4-2}{2} = 1\right)$.

Phù hợp với lý thuyết, thực nghiệm cho thấy B_2 có hai điện tử chưa ghép đôi.

Đối với phân tử B_2 ta có $d = 1,59\text{Å}$ và $E_D = 69 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

C_2 . Mỗi nguyên tử C có 4 điện tử hóa trị: $2s^2 2p^2$. Trong phân tử, các điện tử hóa trị của hai nguyên tử được phân bố trên các MO: σ_{2s} , σ_{2s}^* , π_x , π_y . Ở trạng thái cơ bản, C_2 có cấu hình điện tử $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2$ ứng với số liên kết là 2.

Ở đây ta có $d = 1,31\text{Å}$ và $E_D = 150 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

N_2 . Mỗi nguyên tử N có 5 điện tử hóa trị: $2s^2 2p^3$. Trong phân tử N_2 , các điện tử của hai nguyên tử được phân bố trên các MO: σ_{2s} , σ_{2s}^* , π_x , π_y và σ_x . Ở trạng thái cơ bản, N_2 có cấu hình điện tử $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_x)^2$ ứng với một liên kết σ và hai liên kết π . Với ba liên kết, phân tử N_2 có năng lượng liên kết đặc biệt lớn và khoảng cách rất nhỏ ($d = 1,1\text{Å}$ và $E_D = 225 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

O_2 . Mỗi nguyên tử O có 6 điện tử hóa trị: $2s^2 2p^4$. Theo giản đồ 7-13a, với 10 điện tử hóa trị đầu, các orbital σ_{2s} , σ_{2s}^* , σ_z , π_x , π_y đã bão hòa. Theo quy tắc Hund, hai điện tử cuối cùng sẽ được phân bố riêng rẽ trên các orbital (suy biến) π_x^* và π_y^* . Như vậy ở trạng thái cơ bản, O_2 có cấu hình điện tử:

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1.$$

Ứng với cấu hình trên, O_2 có hai điện tử độc thân với tổng số spin $S = 1/2 + 1/2 = 1$. Điều này giải thích được tính thuận từ của ôxy. Sự giải thích được tính thuận từ của ôxy là một thành công của thuyết MO, vì với mô hình của Lewis người ta không giải thích được tại sao O_2 lại có hai điện tử độc thân.

Ứng với cấu hình trên, O_2 có hai liên kết (một σ và một π). Ở đây ta có $d = 1,21\text{Å}$ và $E_D = 118 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

F_2 . Những điện tử hóa trị của nguyên tử F là $2s^2 2p^5$. Với 14 điện tử hóa trị, ở trạng thái cơ bản F_2 có cấu hình điện tử: $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^4$, ứng với số liên kết là 1.

Phân tử F_2 có năng lượng liên kết $E_D = 36 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và khoảng cách $d = 1,42\text{Å}$.

Ne_2 . Nguyên tử Ne có lớp điện tử hóa trị bão hòa $2s^2 2p^6$. Nếu giả thiết có phân tử Ne_2 thì Ne_2 sẽ có cấu hình điện tử $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^4(\sigma_z^*)^2$, với số liên kết bằng không.

Trên thực tế, đến nay chưa có một kết quả thực nghiệm nào chứng minh sự tồn tại của phân tử Ne_2 .

Một số phân tử A_2 khác. Những giản đồ các mức năng lượng 7-13a và 7-13b thành lập cho các phân tử A_2 của các nguyên tử thuộc chu kỳ II có thể được sử dụng để xét cấu hình điện tử của các phân tử A_2 khác. Tuy nhiên ta cần phải sửa số lượng tử n của các orbital hóa trị cho thích hợp.

Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2 . Ở trạng thái cơ bản, các nguyên tử Na, K, Rb, Cs đều có một điện tử hóa trị ns^1 . Vì vậy, ở trạng thái cơ bản tất cả các phân tử trên đều có cấu hình điện tử: $(\sigma_{ns})^2$, ứng với một liên kết σ .

Sự tăng độ dài liên kết và sự giảm năng lượng liên kết từ Li_2 đến Cs_2 (xem bảng 7-2) được giải thích bởi hiệu ứng chắn tăng dần của các điện tử bên trong lên các điện tử σ_{ns} .

Bảng 7-2.

Độ dài liên kết và năng lượng liên kết của các phân tử kiềm A_2

Phân tử	d [Å]	E_D [kcal.mol ⁻¹]
Li_2	2,672	25
Na_2	3,078	17,3
K_2	3,923	11,8
Rb_2		10,8
Cs_2		10,4

Cl_2 , Br_2 , I_2 . Ta đã xét phân tử F_2 . Ở trạng thái cơ bản, các nguyên tử F, Cl, Br, I đều có 7 điện tử hóa trị $ns^2 np^5$. Do đó, giống như phân tử F_2 , ở trạng thái cơ bản; các phân tử trên đều có cấu hình:

$$(\sigma_{ns})^2 (\sigma_{ns}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_{x,y}^*)^4$$

ứng với một liên kết σ .

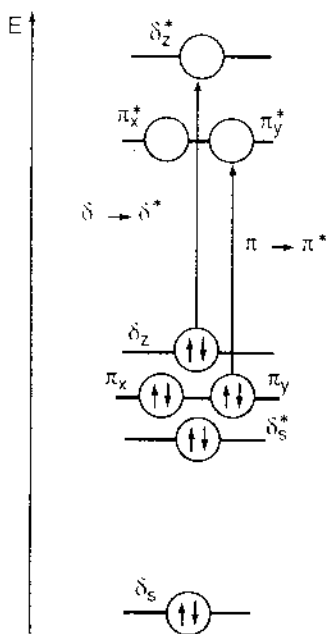
Ở đây, sự tăng độ dài liên kết và sự giảm năng lượng liên kết từ Cl_2 đến I_2 (bảng 7-3) cũng được giải thích chủ yếu bởi hiệu ứng chắn tăng dần của các điện tử bên trong lên các điện tử liên kết.

Bảng 7-3.

Độ dài liên kết và năng lượng liên kết của các phân tử Cl_2 , Br_2 , I_2

Phân tử	d [Å]	E_D [kcal.mol ⁻¹]
Cl_2	1,988	57,07
Br_2	2,283	45,46
I_2	1,667	35,55

Đến đây chúng ta mới nói đến trạng thái cơ bản của phân tử. Khi được cung cấp năng lượng, điện tử có thể được chuyển từ các MO có điện tử lên các MO còn trống ứng với mức năng lượng cao hơn. Khi đó phân tử ở vào trạng thái kích thích. Thí dụ đối với phân tử N_2 chẳng hạn, do sự hấp thụ năng lượng bức xạ, có thể có nhiều khả năng chuyển dịch điện tử thí dụ: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ hay $\pi \rightarrow \pi^*$



Hình 7-14. Quá trình kích thích quang phổ đối với N_2 .

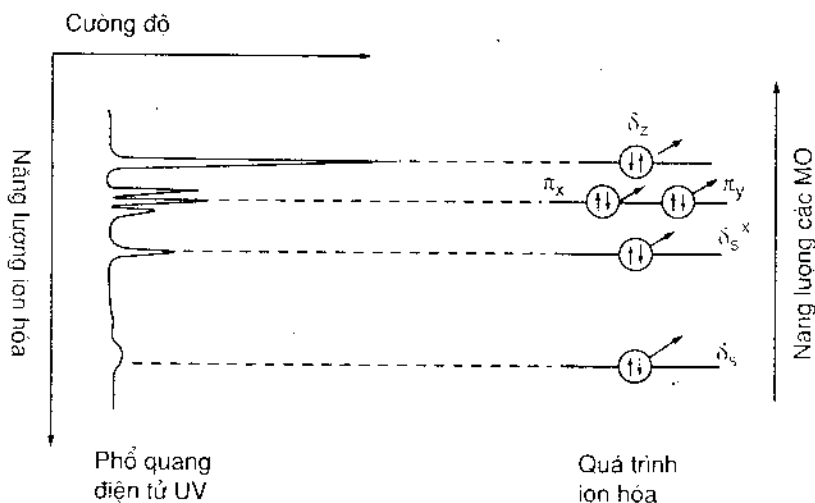
(hình 7-14). Năng lượng kích thích đối với mỗi bước chuyển dịch khác nhau thì khác nhau. Đối với đa số phân tử thì năng lượng kích thích ứng với năng lượng của các quang tử thuộc miền tử ngoại hay đối với những chất có màu thì năng lượng kích thích nằm trong miền khả kiến.

Nếu năng lượng được cung cấp đủ lớn, điện tử của phân tử có thể được giải phóng ra khỏi phân tử nghĩa là phân tử được ion hóa. Khi đó năng lượng được cung cấp ứng với năng lượng của MO (có điện tử) tương ứng. Bằng phương pháp phổ quang điện tử ta có thể xác định được năng lượng ion hóa và so sánh năng lượng này với năng lượng orbital tính được. Vi thuyết MO chỉ là một thuyết gần đúng nên một sự phù hợp hoàn toàn giữa giá trị lý thuyết và giá trị thực nghiệm không phải là điều chờ đợi. Tuy nhiên, các dữ kiện thực nghiệm về phổ quang điện tử đã xác nhận khả năng ứng dụng được của lý thuyết MO.

IV - CÁC SỐ HẠNG ĐIỆN TỬ CỦA NHỮNG PHÂN TỬ THẮNG

Như đã được nói trong phần khái quát ở trên, giống như trường hợp nguyên tử nhiều điện tử, khi chú ý đến tương tác giữa các điện tử, thì từ cấu hình điện tử của phân tử ta sẽ thu được những số hạng điện tử của phân tử (gọi vắn tắt là những số hạng phân tử).

Nói chung, những tương tác điện tử không thể xác định được một cách chính xác nên vị trí của các số hạng phân tử thường chỉ được xét đoán một cách định tính. Do đó, trong trường hợp chung người ta chỉ nói đến cấu hình điện tử của phân tử.



Hình 7-15. Quá trình ion hóa theo gián độ năng lượng MO và phổ quang điện tử UV của N_2 .

Dưới đây ta xét về cách xác định các số hạng điện tử của những phân tử thẳng trên cơ sở của nguyên tắc Russell - Saunders.

Như đã được nói trong phần trên, hình chiếu của mômen động lượng của điện tử ở các MO trên trục z của phân tử thẳng được xác định theo hệ thức:

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi} ; \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2...)$$

Bảng 7-4 ghi giá trị của m_l ứng với các orbital σ , π và δ và các orbital nguyên tử xuất phát.

Bảng 7-4.

Số lượng tử đặc trưng cho các MO của những phân tử thẳng (có trục là z)

MO	m_l	Các orbital nguyên tử
σ	0	s, p_z, d_{z^2}
π	± 1	p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}
δ	± 2	$d_{xy}, d_{x^2 - y^2}$

Cũng như trường hợp nguyên tử, trong một phân tử nhiều điện tử ta có:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots + m_{l_n}$$

M_L đặc trưng cho thành phần của mômen động lượng orbital của các điện tử trên phương liên kết.

Đối với những phân tử thẳng, năng lượng của lớp vỏ điện tử phụ thuộc vào trị số tuyệt đối của M_L và vào số lượng tử spin S . Vì vậy để đặc trưng cho các số hạng, người ta sử dụng ký hiệu tổng quát:

$$2S + 1 |M_L|$$

Ứng với các giá trị của $|M_L| = 0, 1, 2, 3, \dots$ trạng thái điện tử của phân tử thẳng cũng được ký hiệu là $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Dưới đây ta xét vài ví dụ :

Ví dụ 1: Xác định số hạng của trạng thái cơ bản của H_2 .

Như ta đã biết, ở trạng thái cơ bản, H_2 có cấu hình $(\sigma_{1s})^2$. Từ đó ta có :

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} = 0 + 0 = 0$$

Như vậy trạng thái sẽ là Σ .

Vì hai điện tử ở cùng trên một orbital nên theo nguyên lý Pauli chúng phải có spin đối song. Do đó

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = (+1/2) + (-1/2) = 0$$

Số hạng của H_2 ở trạng thái cơ bản sẽ là $^1\Sigma^+$.

(*) Khi chú ý đến tính đối xứng của hàm sóng, đối với H_2 ký hiệu của số hạng trên còn được viết dưới dạng : $^1\Sigma_g^+$.

Từ ví dụ trên ta thấy, đối với một MO bão hòa ta luôn luôn có $M_L = 0$ và $M_S = 0$ ứng với một giá trị dương của m_l hay của m_s ta có một giá trị âm tương ứng. Điều đó cho phép ta chỉ cần chú ý đến các MO chưa bão hòa khi cần xác định số hạng điện tử của phân tử.

Ví dụ 2. Xác định số hạng của O_2 ở trạng thái cơ bản.

Như ta đã biết, ở trạng thái cơ bản, O_2 có cấu hình

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_{x,y}^*)^2$$

Ta thấy trừ $\pi_{x,y}^*$ còn các MO khác đều đã bão hòa điện tử. Do đó, ta chỉ cần xét sự kết hợp khác nhau của hai điện tử π^* (Bảng 7-5) và từ đó xác định các giá trị khả dĩ của $|M_L|$ và S ứng với cấu hình trên.

Bảng 7-5.

Các giá trị của M_L và M_S trong ví dụ 2

M_L	M_S				
	1		0	-1	
2	+	+	+ - (π_1, π_1)	-	-
	(π_1)	(π_1)		(π_1)	(π_1)
0	+ + (π_1, π_{-1})		+ - (π_1, π_{-1}) - + (π_1, π_{-1})	- - (π_1, π_{-1})	
-2	+	+	+ - (π_{-1}, π_{-1})	-	-
	(π_{-1})	(π_{-1})		(π_{-1})	(π_{-1})

Những tổ hợp (gạch chéo) ứng với $M_L = 2, M_S = 1; M_L = 2, M_S = -1; M_L = -2, M_S = 1; M_L = -2, M_S = -1$ bị cấm bởi nguyên lý Pauli.

Ứng với các tổ hợp $M_L = +2, -2$ và $M_S = 0$ ($S = 0$) ta có trạng thái ${}^1\Delta$, ứng với tổ hợp $M_L = 0$ và $M_S = +1, 0, -1$ ($S = 1$) ta có trạng thái ${}^3\Sigma$, cuối cùng ứng với tổ hợp $M_L = 0$ và $M_S = 0$ ($S = 0$) ta có trạng thái ${}^1\Sigma$.

Tóm lại, ứng với cấu hình trên ta có ba trạng thái: ${}^1\Delta, {}^3\Sigma, {}^1\Sigma$ trong đó theo quy tắc Hund, trạng thái cơ bản ứng với độ bội lớn nhất phải là trạng thái ${}^3\Sigma$. Trong bảng 7-6 ghi trạng thái cơ bản, độ dài liên kết và năng lượng liên kết của một số phân tử hai nguyên tử đồng hạch.

Bảng 7-6.

Phân tử	Trạng thái cơ bản	Độ dài liên kết [\AA]	Năng lượng liên kết [kcal.mol^{-1}]
B_2	$^3\Sigma$	1,589	69
Br_2	$^1\Sigma$	2,283	45,46
Cl_2	$^1\Sigma$	1,988	57,07
I_2	$^1\Sigma$	2,666	35,55
F_2	$^1\Sigma$	1,418	36
H_2	$^1\Sigma$	0,741	103,3
H_2^+	$^2\Sigma$	1,06	61,06
O_2	$^3\Sigma$	1,20741	117,96
P_2	$^1\Sigma$	1,8943	116,0
K_2	$^1\Sigma$	3,923	11,8
Li_2	$^1\Sigma$	2,672	25
Na_2	$^1\Sigma$	3,078	17,3
N_2	$^1\Sigma$	1,0976	225,0
N_2^+	$^2\Sigma$	1,116	
S_2	$^3\Sigma$	1,887	83

V - PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ DỊ HẠCH

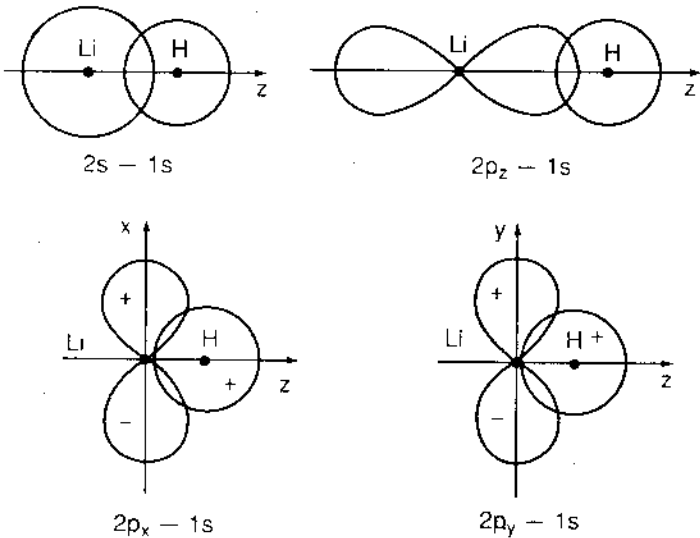
Phân tử LiH là một thí dụ đơn giản và cơ bản về loại phân tử hai nguyên tử dị hạch. Sự khảo sát lý thuyết về phân tử này cho phép ta hiểu những tính chất đặc trưng cho các liên kết giữa các nguyên tử dị hạch.

Li có các orbital hóa trị $2s$, $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$.

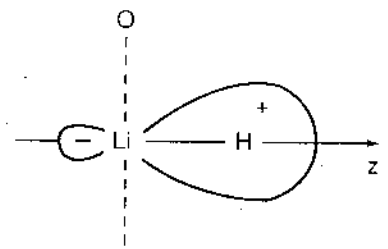
H có orbital hóa trị $1s$.

Orbital $1s$ của H chỉ có thể tạo thành MO loại σ . Nếu ta chọn trục z là trục liên kết, thì có chỉ orbital $2s$ và $2p_z$ của Li mới có khả năng xen phủ với orbital $1s$ của H (hình 7-16).

Sự xen phủ của các orbital $2p_x$ và $2p_y$ của Li với orbital $1s$ của H (hình 7-16) thì bằng không ($S = 0$). Chúng tạo thành những orbital không liên kết với tính đối xứng của một MO : π . Sự xen phủ của hai orbital $2s$ và $2p_z$ của Li với orbital $1s$ của H tạo thành ba orbital phân tử (hình 7-18), trong đó chỉ một MO có năng lượng thấp hơn



Hình 7-16. Sự xen phủ orbital 1s của H với các orbital hóa trị của Li.



Hình 7-17. Orbital liên kết σ của LiH.

năng lượng của các orbital nguyên tử. Từ đó xuất hiện một orbital liên kết σ_s . Hai tổ hợp còn lại tạo thành các MO phản liên kết σ_s^* và σ_z^* .

Trong hai MO phản liên kết trên thì đối với orbital σ_s^* , orbital 2s của Li là orbital chủ yếu và đối với orbital σ_z^* , orbital $2p_z$ của Li là orbital chủ yếu ("trọng lượng" lớn) tham gia tổ hợp. (Vì vậy chúng được ký hiệu là σ_s^* và σ_z^*).

Bây giờ ta xét orbital liên kết σ_s .

Trước hết, vì mức 2s của Li thấp hơn mức 2p nên có thể coi orbital σ_s được hình thành chủ yếu do orbital 2s của Li xen phủ với orbital 1s của H (orbital $2p_z$ của Li tham gia tổ hợp với một trọng lượng nhỏ).

Ngoài ra, vì orbital 1s của H có năng lượng thấp hơn nhiều so với năng lượng của orbital 2s của Li (năng lượng ion hóa của Li ứng với $1s^2 2s \rightarrow 1s^2$ bằng 5,4 eV, trong khi đó năng lượng ion hóa của H bằng 13,6 eV) nên orbital 1s của H tham gia vào tổ hợp với một mức độ lớn hơn nhiều so với orbital 2s của Li.

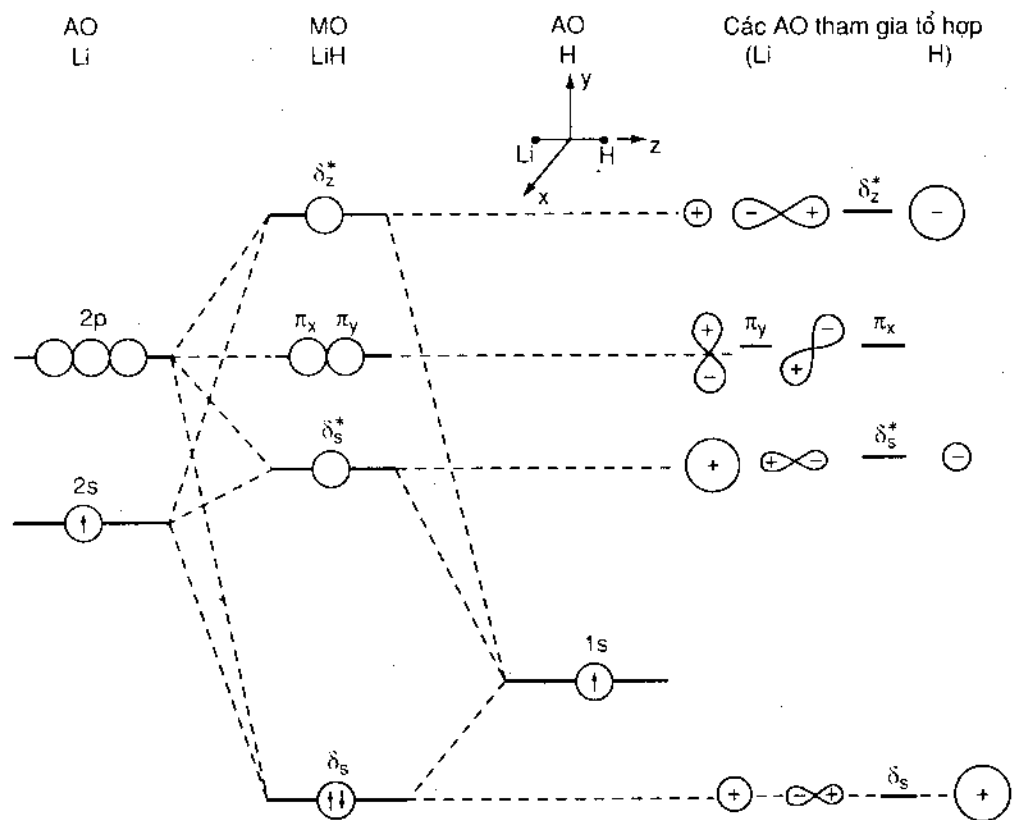
Biểu thức giải tích của orbital σ_s của LiH như vậy có dạng:

$$\psi_{(\sigma_s)} = c_1 1s + c_2 2s + c_3 2p_z$$

Trong đó, theo sự khảo sát định tính vừa được nói ở trên ta có $c_1 > c_2 > c_3$.

Ở trạng thái cơ bản, hai điện tử hóa trị của Li và H sẽ chiếm orbital σ_s . Do đó, ở trạng thái này, LiH có cấu hình điện tử: $(\sigma_s)^2 = {}^1\Sigma$.

Vì orbital 1s của H vững bền hơn nhiều so với orbital 2s của Li nên các điện tử trên orbital liên kết σ_s sẽ có xác suất lớn ở gần hạt nhân H. Sự phân bố mật độ điện tử không đồng đều giữa hai nguyên tử sẽ dẫn đến sự phân cực phân tử. (LiH có $\mu = 5,88 D$). Sự phân cực của phân tử như vậy có thể được khảo sát định tính bằng cách xét năng lượng của các orbital nguyên tử tham gia tổ hợp.



Hình 7-18. Giản đồ các mức năng lượng của các MO đối với phân tử LiH.

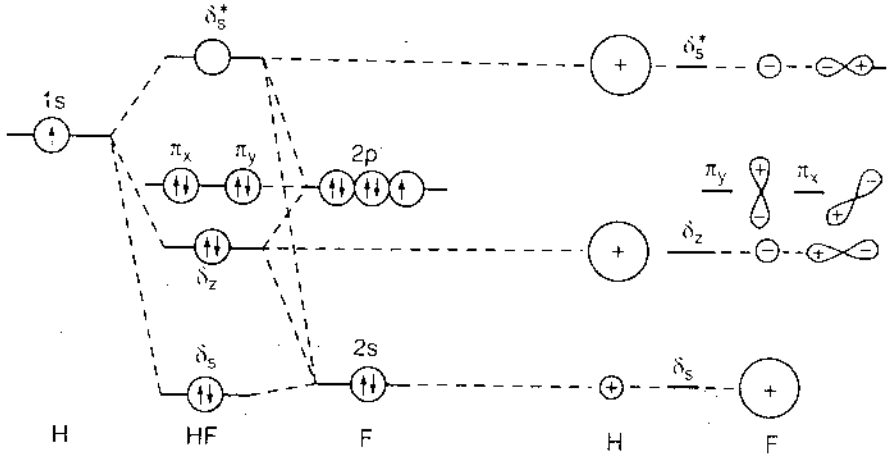
Sự xen phủ hai orbital nguyên tử với năng lượng khác nhau tạo thành một MO liên kết sẽ dẫn đến sự xuất hiện một phân tử có cực. Điện tích riêng phần âm của một liên kết phân cực sẽ thuộc về nguyên tử mà orbital tham gia tạo thành MO có năng lượng thấp.

Đối với LiH ta có:



Về giá trị tuyệt đối, năng lượng ion hóa thấp nhất có thể coi như bằng năng lượng ϵ_i của orbital cao nhất có điện tử và ái lực điện tử bằng năng lượng ϵ_e của orbital tự do thấp nhất của một trạng thái điện tử. Vì vậy giá trị trung bình giữa năng lượng ion hóa và ái lực điện tử đối với tất cả các nguyên tử với orbital có một điện tử sẽ là $\epsilon_j = \epsilon_e$. Những năng lượng orbital này như vậy ứng với "độ âm điện lý thuyết" của Mulliken và do đó, (tương đương với những kết luận được nói ở trên) ta có thể nói một liên kết sẽ là có cực khi hai nguyên tử tham gia liên kết có độ âm điện khác nhau và điện tích riêng phần âm sẽ ở nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.

Phân tử LiH chỉ có hai điện tử hóa trị. Trong trường hợp này, sự phân bố mật độ điện tử trên orbital phân tử σ_s sẽ cho biết trực tiếp về độ có cực của phân tử. Đối với những phân tử hai nguyên tử, có số điện tử hóa trị lớn hơn hai thì vấn đề xét đoán độ



Hình 7-19. Giản đồ năng lượng MO của phân tử HF.

có cực của phân tử khó khăn hơn. Đối với phân tử HF chẳng hạn, ứng với giản đồ năng lượng được trình bày trong hình 7-19, phân tử có bốn orbital có điện tử. Trong bốn orbital trên thì hai orbital là những orbital không liên kết. Ngoài ra vì orbital 1s của H chỉ tham gia vào orbital phân tử σ_s , với một "trọng lượng" rất nhỏ nên orbital này có thể cũng được coi là orbital không liên kết. Những điện tử trên các orbital không liên kết trên ứng với những cặp điện tử tự do kinh điển. Những orbital không liên kết này không có vai trò gì đối với độ có cực của phân tử vì sự phân bố mật độ điện tử không thay đổi hay chỉ thay đổi rất ít so với các nguyên tử tự do. Như vậy độ có cực của phân tử chỉ do sự phân bố mật độ điện tử trên orbital σ_z quyết định. Ở đây, vì năng lượng của orbital $2p_z$ thuộc nguyên tử flo nhỏ hơn và năng lượng orbital 1s của H nên điện tử sẽ có xác suất nhiều ở gần nguyên tử F. Do đó, trong trường hợp này ta có:



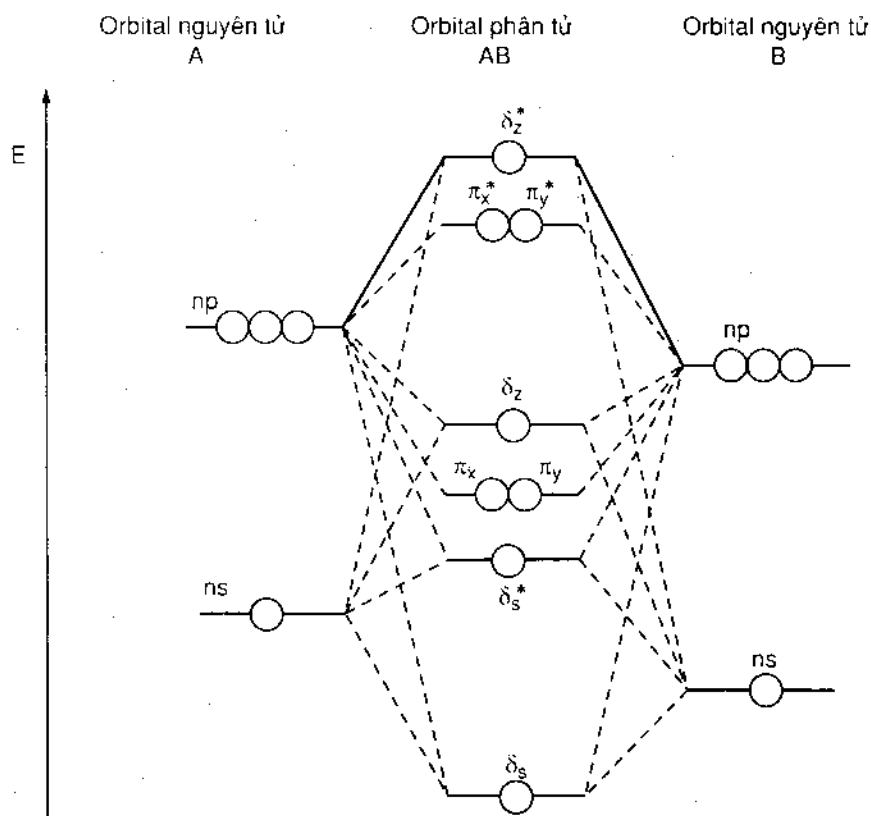
Trên thực tế phân tử HF có mômen lưỡng cực điện $\mu = 1,82D$.

Ở đây ta cũng cần chú ý là đối với phân tử dị hạch sự xác định số liên kết từ giản đồ năng lượng MO sẽ không còn ý nghĩa nữa vì có những orbital không có tính chất rõ ràng của một orbital liên kết hay của một orbital phản liên kết. Ngược lại, tính chất từ của phân tử dị hạch cũng được xác định từ việc khảo sát spin toàn bộ S của phân tử ở trạng thái cơ bản giống như trường hợp các phân tử đồng hạch. Các phân tử LiH, HF được nói đến ở trên đều có tính chất nghịch từ vì spin của các điện tử đều triệt tiêu lẫn nhau ($S = 0$).

Trường hợp chung về các phân tử loại AB

Dưới đây ta xét trường hợp chung về các phân tử AB mà trong đó A và B đều có những orbital hóa trị s và p và với giả thiết là B âm điện hơn A.

Giản đồ các năng lượng MO được ghi trong hình 7-20. Vì các orbital s và p của B bền vững hơn (do B âm điện hơn A) các orbital s và p của A nên chúng được đặt thấp hơn.



Hình 7-20. Giản đồ các năng lượng MO đối với phân tử AB, trong đó B có độ âm điện lớn hơn A.

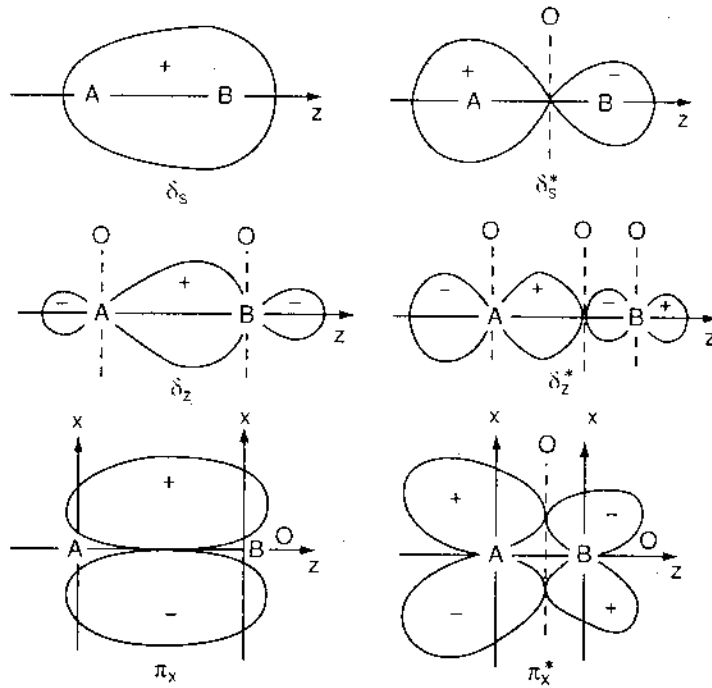
Các orbital liên kết và phản liên kết σ và π của AB cũng được thành lập giống như trường hợp phân tử A_2 nhưng ứng với giả thiết trên, các orbital hóa trị của B có hệ số lớn hơn so với hệ số của các orbital hóa trị của A đối với các orbital liên kết và có hệ số nhỏ hơn đối với các orbital phản liên kết. Điều đó cũng có nghĩa là các điện tử trên các orbital liên kết có xác suất lớn ở gần hạt nhân B và các điện tử trên các orbital phản liên kết có xác suất lớn ở gần hạt nhân A hơn.

Trên cơ sở của giản đồ năng lượng trên, dưới đây ta xét một số phân tử cụ thể loại AB.

BN. Hai nguyên tử B và N có 8 điện tử hóa trị. Ở trạng thái cơ bản, các điện tử này được phân bố trên các MO ứng với cấu hình: $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^3 (\sigma_z)^1$. Trạng thái cơ bản như vậy sẽ là trạng thái ${}^3\Pi$ với hai liên kết $(1/2\sigma, 3/2\pi)$. Phân tử BN như vậy có cấu hình điện tử giống như phân tử C_2 .

BN có độ dài liên kết $d = 1,28\text{\AA}$ và năng lượng liên kết $E_D = 92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ trong khi đó đối với C_2 ta có $d = 1,31\text{\AA}$ và $E_D = 150 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

BO, CN, CO⁺ Các phân tử trên đều có 9 điện tử hóa trị. Ở trạng thái cơ bản chúng đều có cấu hình điện tử $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z)^1$ ứng với trạng thái ${}^2\Sigma$ với hai liên kết rưỡi.



Hình 7-21. Các orbital phân tử của phân tử AB trong đó có độ âm điện lớn hơn A. (Các orbital π_y, π_y^* tương đương với π_x, π_x^*).

Theo thứ tự trên, các phân tử này có độ dài liên kết bằng $1,20\text{Å}; 1,17\text{Å}; 1,115\text{Å}$ và năng lượng liên kết bằng $185 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (đối với BO) và $188 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (đối với CN).

CO, NO⁺, CN⁻. Với 10 điện tử hóa trị, các phân tử trên có số điện tử giống phân tử N₂. Ở trạng thái cơ bản chúng đều có cấu hình điện tử $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z)^2$ ứng với trạng thái $^1\Sigma$ và ứng với ba liên kết (một σ và hai π).

Đối với những phân tử này, độ dài liên kết tăng cùng điện tích âm: $1,062\text{Å}$ đối với NO⁺, $1,128\text{Å}$ đối với CO và $1,14 \text{ Å}$ đối với CN⁻. Như điều dự đoán, đối với những phân tử cùng điện tích thì độ dài liên kết của NO⁺ và CO nhỏ hơn là độ dài liên kết của các phân tử: BO, CN và CO⁺.

Vì có cùng số điện tử như phân tử N₂ nên CO có nhiều tính chất giống N₂. Về năng lượng liên kết ta có $255,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đối với CO và $255 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đối với N₂.

NO. Với 11 điện tử hóa trị, ở trạng thái cơ bản phân tử NO có cấu hình điện tử $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y}^*)^1$, ứng với trạng thái $^2\Pi$. Số liên kết ở đây là $2 \frac{1}{2}$. Độ dài liên kết NO là $1,15\text{Å}$ (lớn hơn độ dài liên kết CO và NO⁺). Năng lượng liên kết của NO bằng $162 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (nhỏ hơn năng lượng liên kết của CO).

Trạng thái cơ bản cùng như một số tính chất quan trọng của một số phân tử hai nguyên tử dị hạch được ghi trong bảng 7-7.

Bảng 7-7.

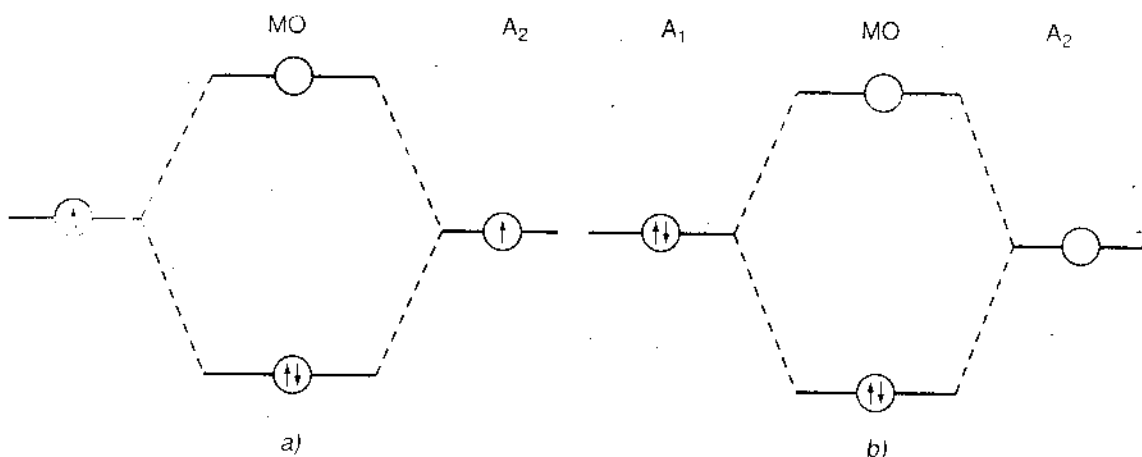
Trạng thái cơ bản và tính chất của một số phân tử hai nguyên tử dị hạch

Phân tử	Trạng thái cơ bản	Độ dài liên kết [Å]	Năng lượng phân ly liên kết $kcal.mol^{-1}$
AlBr	$^1\Sigma$	2,295	99
AlCl	$^1\Sigma$	2,13	118
AlF	$^1\Sigma$	1,65	158
BN	$^3\Pi$	1,281	92
BO	$^3\Sigma$	1,205	185
BaO	$^1\Sigma$	1,940	130
CaO	$^1\Sigma$	1,822	100
MgO	$^1\Sigma$	1,749	92
BeO	$^1\Sigma$	1,3308	124
CO	$^1\Sigma$	1,1282	255,8
CS	$^1\Sigma$	1,5349	166
NO	$^2\Pi$	1,150	162
NO ⁺	$^1\Sigma$	1,0619	-
CN	$^2\Sigma$	1,1718	188
BN	$^3\Pi$	1,281	92
BeCl	$^2\Sigma$	1,7	69
BeF	$^2\Sigma$	1,3614	92
BeH	$^2\Sigma$	1,3431	53
LiH	$^1\Sigma$	1,5953	58
NaH	$^1\Sigma$	1,8873	47
BrCl	$^1\Sigma$	2,138	52,1
BrF	$^1\Sigma$	1,7555	55
BrH	$^1\Sigma$	1,408	86,5
HCl	$^1\Sigma$	1,2744	102,2
HF	$^1\Sigma$	0,9175	134
HI	$^1\Sigma$	1,608	70,5

VI - THUYẾT MO VÀ LIÊN KẾT CHO NHẬN

Như chúng ta đã biết, sự tổ hợp hai orbital nguyên tử ϕ_1 và ϕ_2 của hai nguyên tử A_1 và A_2 sẽ cho một MO liên kết và một MO phản liên kết.

Trong trường hợp mà lúc đầu trên mỗi orbital nguyên tử có một điện tử (hình 7-22a) thì khi hình thành phân tử, hai điện tử này sẽ chiếm cứ orbital liên kết và khi đó ta có một liên kết cộng hóa trị ứng với sự ghép đôi hai điện tử liên kết theo thuyết VB.



Hình 7-22. So sánh sự hình thành liên kết cộng hóa trị (a) với liên kết cho nhận (b).

Trong trường hợp ngược lại, nếu lúc đầu trên orbital của nguyên tử A_1 chẳng hạn có cả cặp điện tử (cặp điện tử tự do) và trong khi đó trên orbital của nguyên tử A_2 không có điện tử (orbital tự do) thì khi hình thành liên kết hai điện tử của nguyên tử A_1 cũng sẽ chiếm cứ orbital liên kết và khi đó ta có một liên kết cho nhận. Như vậy nguyên tử A_1 là phần tử cho và nguyên tử A_2 là phần tử nhận.

Như đã được nói ở chương 7, ta thấy liên kết cho nhận được hình thành bởi cặp điện tử tự do của nguyên tử cho và orbital tự do của nguyên tử nhận.

Ta cũng thấy, kết quả cuối cùng của sự hình thành liên kết cộng hóa trị và liên kết cho nhận là giống nhau, đó là sự xuất hiện orbital liên kết chung cho cả hai nguyên tử.

§ 3. THUYẾT MO VÀ PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

I - PHÂN TỬ BA NGUYÊN TỬ AB_2 THẲNG

Để xét các orbital phân tử trong trường hợp phân tử ba nguyên tử và trường hợp những phân tử phức tạp hơn ta cần chú ý đến tính chất chung sau đây của các MO.

Các orbital phân tử phản ánh tính đối xứng của phân tử. Đối với những yếu tố đối xứng của phân tử, chúng phải là đối xứng hay phản đối xứng.

Tất cả các phân tử ba nguyên tử AB_2 (thẳng hay không thẳng) đều có mặt phẳng đối xứng σ_{xy} (hình 7-21).

Vì đối với mặt phẳng đối xứng trên, hàm sóng phải là đối xứng hoặc phản đối xứng nên trong trường hợp này ta có:

$$\psi(x, y, z) = \pm \psi(x, y, -z)$$

Trong việc thành lập các MO phù hợp với yêu cầu này ta phải xuất phát từ tính đối

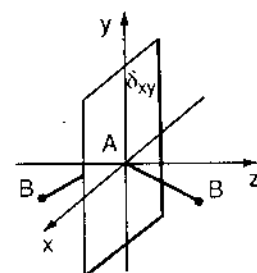
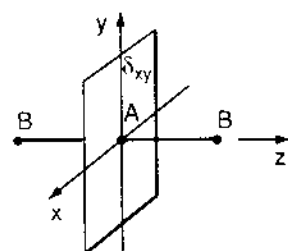
xung của các orbital của nguyên tử trung tâm A đối với phép đối xứng trên.

Tính đối xứng (quyết định bởi phần phụ thuộc góc của hàm sóng) của các orbital nguyên tử s và p của nguyên tử trung tâm đối với mặt phẳng đối xứng σ_{xy} được ghi trong bảng 7-8.

Bảng 7-8.

Tính chất đối xứng của các orbital s và p của nguyên tử trung tâm trong phép phản chiếu qua mặt phẳng σ_{xy}

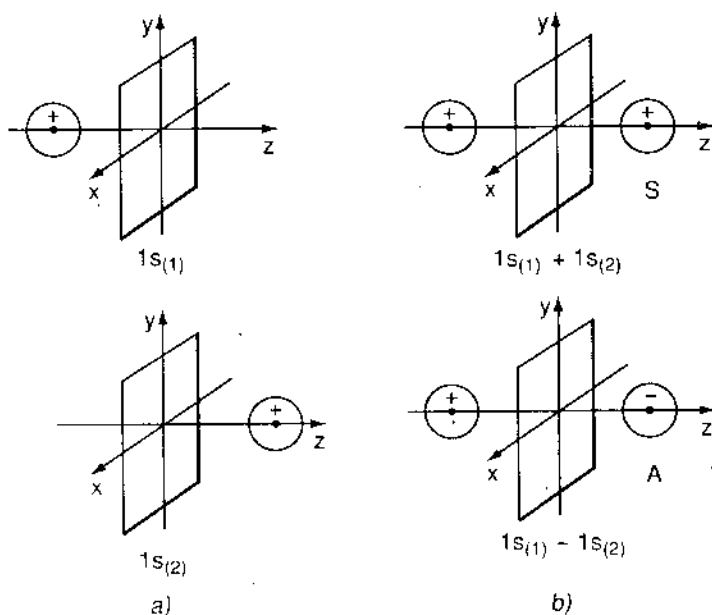
Orbital nguyên tử	Tính chất đối xứng
s	đối xứng
p_x	đối xứng
p_y	đối xứng
p_z	phản đối xứng



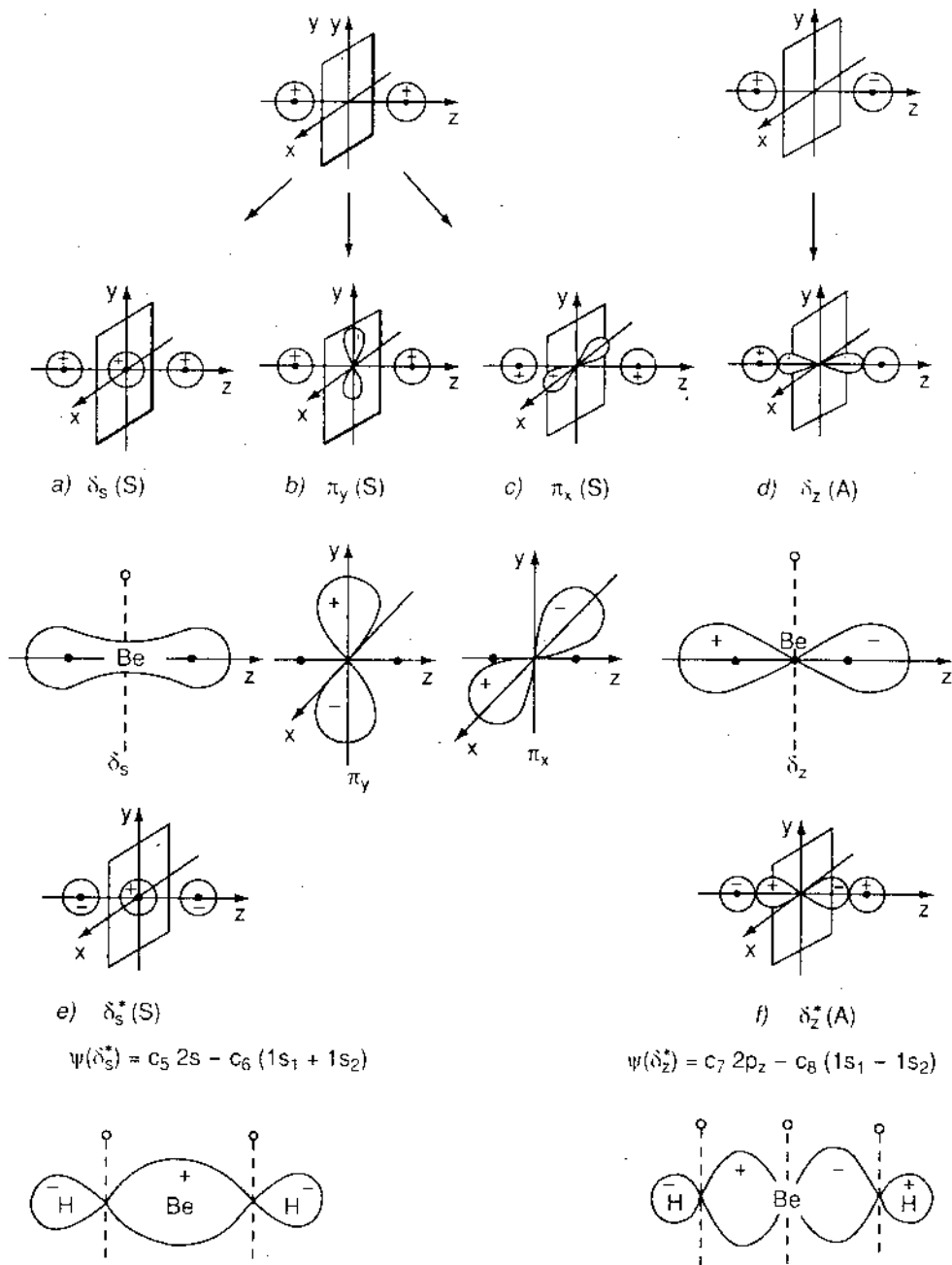
Hình 7-23. Mặt phẳng đối xứng σ_{xy} của phân tử ba nguyên tử AB_2 .

Mỗi orbital của các nguyên tử B nếu được xét riêng (thí dụ orbital $1s$ của nguyên tử H trong phân tử AH_2 , hình 7-24) thì không có tính đối xứng cũng như không có tính phản đối xứng đối với mặt phẳng σ_{xy} . Vì vậy, điều cần thiết là phải tổ hợp các orbital sao cho tính đối xứng của phân tử được thỏa mãn. Cũng từ hình 7-24 ta thấy tổ hợp cộng của các orbital này ($1s_1 + 1s_2$) mang tính đối xứng và tổ hợp trừ ($1s_1 - 1s_2$) mang tính phản đối xứng.

Trong phân tử BeH_2 (một thí dụ về trường hợp phân tử thẳng) sự tổ hợp các orbital $2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y$ của Be và hai orbital $1s$ của hai nguyên tử H cho bốn MO liên kết và không liên kết có tính đối xứng và phản đối xứng phù hợp với yêu cầu về đối xứng của phân tử, trong đó các orbital σ là những orbital liên kết và các orbital π là những orbital không liên kết (hình 7-25a - d). Ngoài



Hình 7-24. Sự đối xứng đối với nguyên tử H trong phân tử AH_2
 a) Orbital $1s$ của mỗi nguyên tử H (xét riêng).
 b) Những tổ hợp của chúng phù hợp với tính đối xứng.



Hình 7-25. Sự hình thành các orbital liên kết, phản liên kết và không liên kết trong phân tử BeH_2

ra, các tổ hợp còn lại phù hợp với tính đối xứng của phân tử cho hai orbital phản liên kết trong đó một orbital có tính đối xứng (σ_s^*) và một orbital (σ_z^*) có tính phản đối xứng (hình 7-25e - f). Số MO như vậy bằng số các orbital nguyên tử được tổ hợp.

Những biểu thức giải tích của các orbital liên kết và phản liên kết có dạng:

$$\psi(\sigma_s) = c_1 2s + c_2 (1s_1 + 1s_2)$$

$$\psi(\sigma_z) = c_3 2p_z + c_4 (1s_1 - 1s_2)$$

$$\psi(\sigma_s^*) = c_5 2s - c_6 (1s_1 + 1s_2)$$

$$\psi(\sigma_z^*) = c_7 2p_z - c_8 (1s_1 - 1s_2)$$

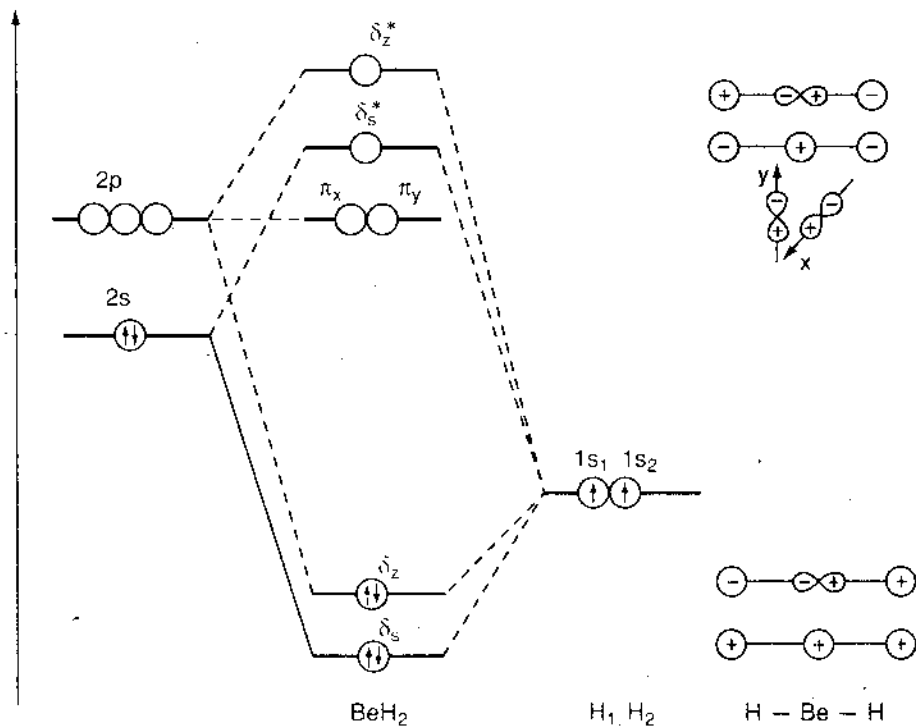
Vì orbital 1s của hydro bền vững hơn nhiều so với các orbital 2s và 2p_z của Be (H âm điện hơn Be) nên ta có thể kết luận là các điện tử trên các orbital liên kết có xác suất lớn ở gần hạt nhân H nghĩa là ta có $2(c_2)^2 > (c_1)^2$ và $2(c_4)^2 > (c_3)^2$. Ngược lại, điện tử trên orbital phản liên kết có xác suất lớn ở gần hạt nhân Be, nghĩa là $(c_5)^2 > 2(c_6)^2$ và $(c_7)^2 > 2(c_8)^2$.

Giải đồ các mức năng lượng của các orbital phân tử đối với phân tử BeH₂ được trình bày trong hình 7-26. Ở trạng thái cơ bản, hai điện tử hóa trị của Be và hai điện tử hóa trị của hai nguyên tử H được phân bố trên MO : σ_s và σ_z ứng với cấu hình: (σ_s)² (σ_z)².

Trạng thái cơ bản của BeH₂ sẽ là: ¹Σ.

Vì năng lượng orbital 1s của H thấp hơn năng lượng của các orbital 2s và 2p của Be nên ta chờ đợi là có sự phân bố điện tích sau: H^{δ-} Be^{2δ+} H^{δ-}. Tuy nhiên vì trong phân tử thẳng BeH₂ trọng tâm điện tích dương trùng với trọng tâm điện tích âm nên BeH₂ không có mômen lưỡng cực vĩnh cửu.

Tiếp theo, ta khảo sát **phân tử CO₂**, một thí dụ về phân tử thẳng ba nguyên tử có liên kết π (cả ba nguyên tử đều có các orbital hóa trị ns và np).



Hình 7-26. Các mức năng lượng MO và sự hình thành các MO trong phân tử BeH₂.

Các orbital $2s$ và $2p_z$ của C cũng như các orbital $2p_z$ của hai nguyên tử oxy tham gia hình thành các **orbital phân tử σ** (các orbital $2s$ của các nguyên tử oxy có năng lượng tương đối thấp so với các orbital $2s$ và $2p$ của nguyên tử carbon, nên để đơn giản hóa ta không sử dụng các orbital này trong việc thành lập các orbital phân tử σ). Ở đây các orbital σ cũng được thành lập giống như trường hợp BeH_2 (thay cho các orbital $1s$ của H bằng các orbital $2p_z$ của O). Các hàm sóng σ sẽ là:

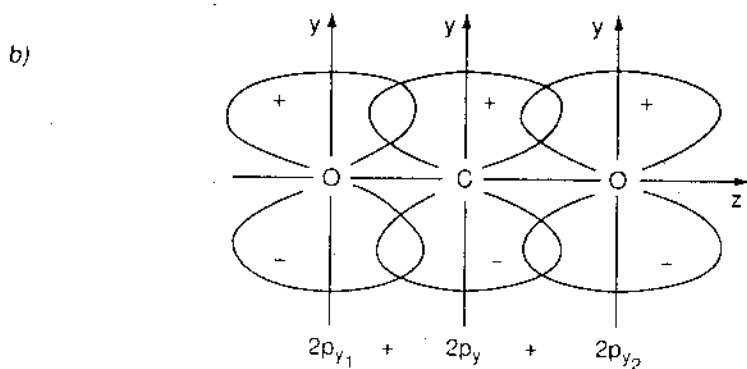
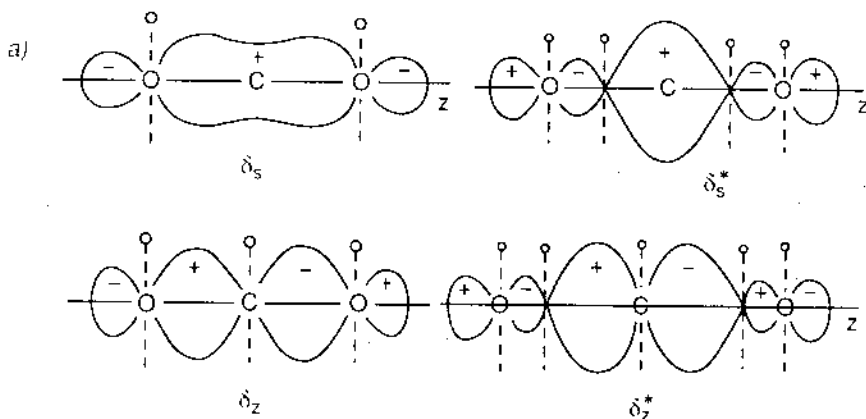
$$\psi(\sigma_s) = c_1 2s + c_2(2p_{z1} + 2p_{z2})$$

$$\psi(\sigma_z) = c_3 2p_z + c_4(2p_{z1} - 2p_{z2})$$

$$\psi(\sigma_s^*) = c_5 2s - c_6(2p_{z1} + 2p_{z2})$$

$$\psi(\sigma_z^*) = c_7 2p_z - c_8(2p_{z1} - 2p_{z2})$$

Bốn MO trên được trình bày trong hình 7-27a.



Hình 7-27.

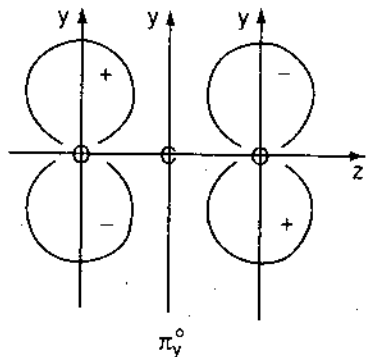
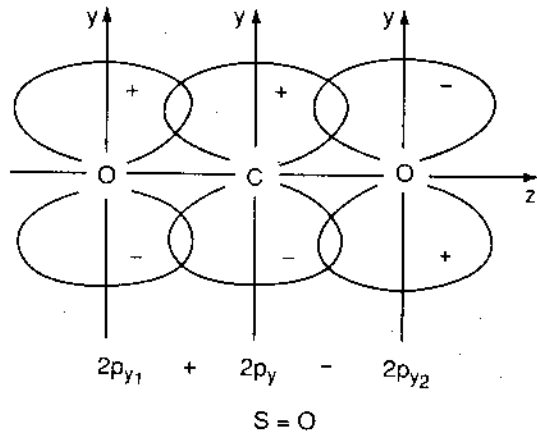
a) Các orbital phân tử σ .
 b) Sự hình thành orbital π_y và dạng các orbital π_y và π_y^* .

98-9884

Các orbital π được thành lập từ sự tổ hợp các orbital $2p_x$ và $2p_y$ của ba nguyên tử trên.

Đối với hai orbital $2p_x$ và hai orbital $2p_y$ của hai nguyên tử ôxy ta có các tổ hợp cộng và trừ:

$$\begin{aligned} 2p_{x_1} + 2p_{x_2}; & \quad 2p_{y_1} + 2p_{y_2} \\ 2p_{x_1} - 2p_{x_2}; & \quad 2p_{y_1} - 2p_{y_2} \end{aligned}$$



Hình 7-28. a) Sự xen phủ của tổ hợp trừ $(2p_{y_1} - 2p_{y_2})$ với orbital $2p_y$ của cacbon.
b) Orbital không liên kết p_y^0 .

Sự xen phủ các tổ hợp cộng trên các orbital $2p$ tương ứng ($2p_x$ và $2p_y$) của cacbon cho các orbital π và π^* tương ứng (các orbital π_x và π_y hoàn toàn tương đương).

$$\begin{aligned} \psi(\pi_x) &= c_9 2p_x + c_{10} (2p_{x_1} + 2p_{x_2}) \\ \psi(\pi_y) &= c_9 2p_y + c_{10} (2p_{y_1} + 2p_{y_2}) \\ \psi(\pi_x^*) &= c_{11} 2p_x - c_{12} (2p_{x_1} + 2p_{x_2}) \\ \psi(\pi_y^*) &= c_{11} 2p_y - c_{12} (2p_{y_1} + 2p_{y_2}) \end{aligned}$$

Sự hình thành orbital π_y và hình dạng các orbital π_y và π_y^* được trình bày trong hình 7-27b.

Các tổ hợp trừ $(2p_{x_1} - 2p_{x_2}; 2p_{y_1} - 2p_{y_2})$ của hai nguyên tử ôxy có sự xen phủ bằng không ($S = 0$) với các orbital tương ứng ($2p_x, 2p_y$) của nguyên tử cacbon (hình 7-28a). Chúng tạo thành các orbital không liên kết (hình 7-28b). Các hàm sóng chuẩn hóa sẽ là:

$$\begin{aligned} \psi(\pi_x^0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{x_1} - 2p_{x_2}) \\ \psi(\pi_y^0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{y_1} - 2p_{y_2}) \end{aligned}$$

(Để tránh sự lầm lẫn với orbital liên kết π , ở đây đối với orbital không liên kết ta thêm dấu 0)

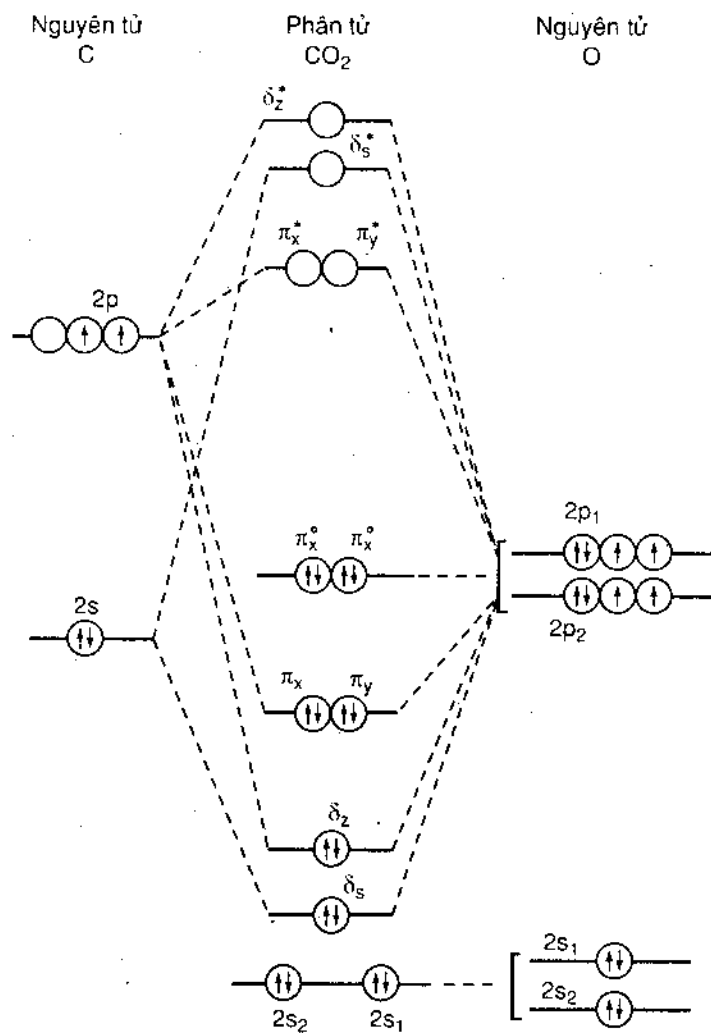
Hình 7-29 là giản đồ các mức năng lượng của các MO đối với phân tử CO_2 .

Với 16 điện tử hóa trị ứng với cấu hình $2s^2 2p^2$ của C và $2s^2 2p^4$ của O, ở trạng thái cơ bản phân tử CO_2 có cấu hình điện tử:

$$(2s_1)^2 (2s_2)^2 (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_1^0)^2 (\pi_2^0)^2$$

và trạng thái $^1\Sigma$.

Các orbital liên kết σ chứa bốn điện tử và các orbital liên kết π chứa bốn điện tử. Phân tử CO_2 như vậy có hai liên kết σ và hai liên kết π .



Hình 7-29. Năng lượng tương đối các MO của CO₂.

Bảng 7-9.

Tính chất của một số phân tử thẳng

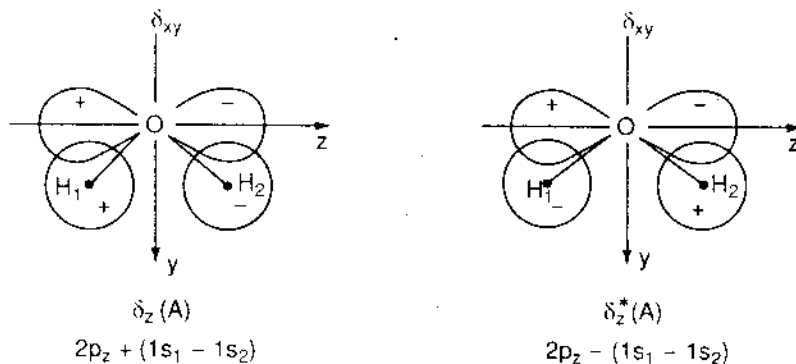
Phân tử	Trạng thái cơ bản	Độ dài liên kết [\AA]	Năng lượng phân ly liên kết [kcal.mol^{-1}]
BeCl ₂	$^1\Sigma$	1,74	147
CO ₂	$^1\Sigma$	1,162	127
CS ₂	$^1\Sigma$	1,554	
CaCl ₂	$^1\Sigma$	2,54	276
HCN	$^1\Sigma$	1,153	207

II - PHÂN TỬ BA NGUYÊN TỬ AB₂ KHÔNG THẲNG

Bây giờ ta xét trường hợp **phân tử H₂O**, một thí dụ về phân tử ba nguyên tử **AB₂ không thẳng**.

Như đã được nói ở trên, phân tử AB₂ không thẳng cũng có mặt phẳng đối xứng (σ_{xy}). Đối với mặt phẳng đối xứng trên, hàm sóng phân tử phải là đối xứng hoặc phản đối xứng. Các orbital hóa trị của ôxy là 2s, 2p_z, 2p_y, 2p_x và của hydrô là 1s. Tổ hợp cộng ($1s_1 + 1s_2$) mang tính chất đối xứng và tổ hợp trừ ($1s_1 - 1s_2$) mang tính chất phản đối xứng đối với mặt σ_{xy} .

Trước hết, vì các hạt nhân nguyên tử hydrô được coi là nằm trong mặt phẳng yz nên orbital 2p_x của ôxy không thể xen phủ với các orbital 1s₁ và 1s₂ của hydrô và do đó là một orbital không liên kết.



Hình 7-30. Sự hình thành các orbital σ_z và σ_z^* từ sự tổ hợp orbital 2p_z của ôxy và tổ hợp trừ ($1s_1 - 1s_2$) của các nguyên tử hydrô.

- Sự xen phủ orbital 2p_z với tổ hợp trừ ($1s_1 - 1s_2$) của hydrô tạo thành các orbital phản đối xứng liên kết σ_z và phản liên kết σ_z^* (hình 7-30).

Tổ hợp cộng ($1s_1 + 1s_2$) có thể xen phủ đồng thời với orbital 2p_y và 2s của ôxy tạo thành ba orbital liên kết σ , phản liên kết σ_y^* và *hầu không liên kết*^(*) σ_y (hình 7-31).

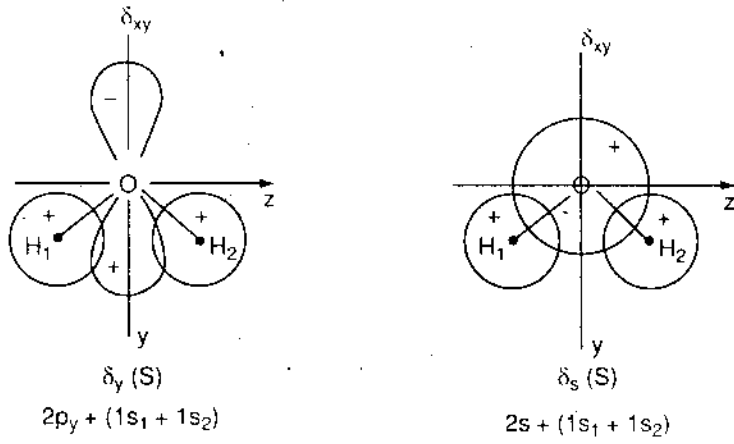
Với sáu orbital nguyên tử ta được sáu orbital phân tử, giản đồ các mức năng lượng của các orbital phân tử được trình bày trong hình 7-32.

Ở trạng thái cơ bản, ứng với sự phân bố tám điện tử hóa trị trên các orbital có năng lượng thấp nhất, phân tử H₂O có cấu hình điện tử:

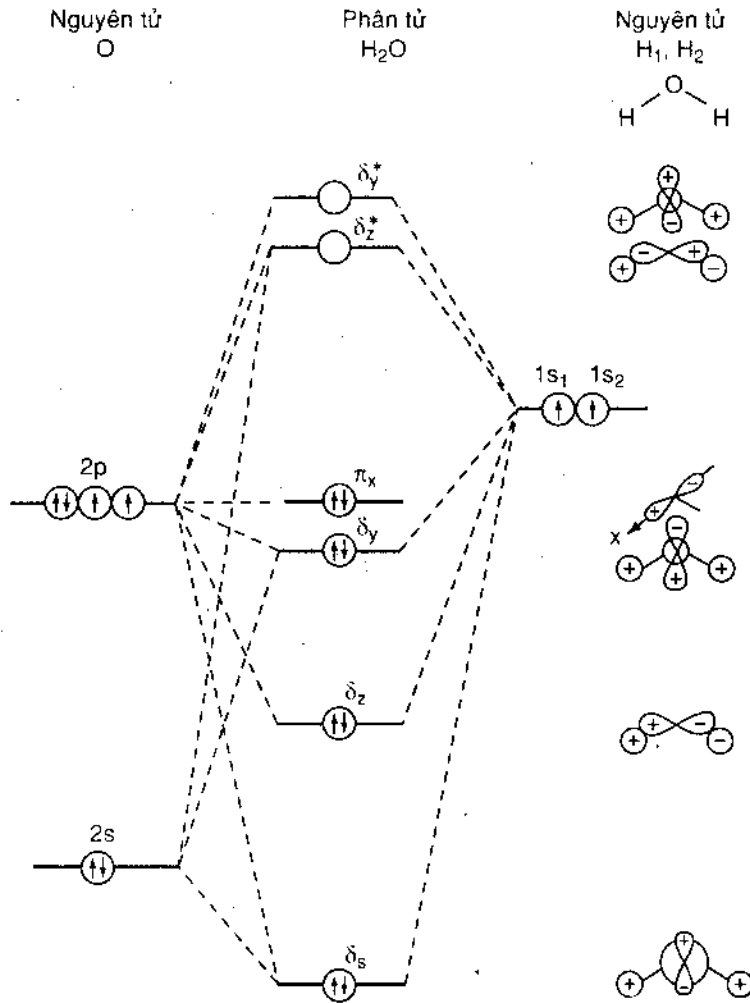
$$(\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\sigma_y)^2 (\pi_x)^2$$

Ở đây tất cả các điện tử đã được ghép đôi nên tổng số spin $S = 0$. Điều này phù hợp với tính nghịch từ của H₂O. Với bốn điện tử trên hai orbital liên kết σ_s và σ_z , phân tử có hai liên kết σ .

(*) Từ tiếng Pháp: quasi non - liante.



Hình 7-31. Sự hình thành các orbital σ_y , σ_s (đối xứng) từ sự xen phủ các orbital $2p_y$ và $2s$ của oxy với tổ hợp cộng ($1s_1 + 1s_2$) của các nguyên tử hydro.



Hình 7-32. Giản đồ năng lượng MO và sơ đồ về sự tổ hợp các orbital trong phân tử H₂O.

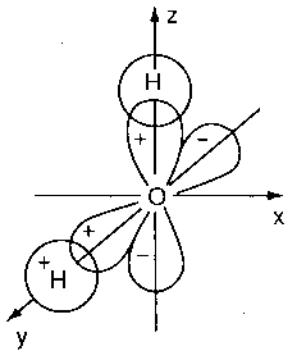
Sự tách mức năng lượng phụ thuộc vào mức độ xen phủ của các orbital. Do đó, đối với phân tử H_2O (phân tử không thẳng) ta thấy orbital σ_y có năng lượng cao hơn là năng lượng của orbital σ_z vì ở đây mức độ xen phủ orbital đối với orbital σ_y là yếu hơn.

Trong trường hợp H_2O , orbital $1s$ của hydro có năng lượng cao hơn là năng lượng của orbital cao nhất có điện tử của nguyên tử oxy. Vì vậy đối với H_2O ta chờ đợi có sự

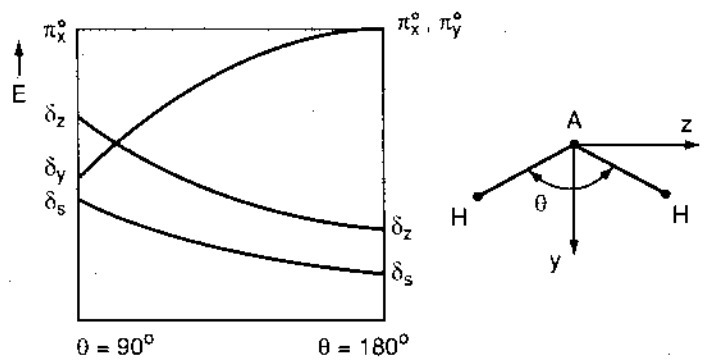
phân bố điện tích $H^+ O^- H^+$ nghĩa là điện tử có xác suất nhiều hơn ở chung quanh hạt nhân oxy. Trên thực tế, phân tử nước có mômen lưỡng cực $\mu = 1,84D$.

Ta đã biết trong phân tử nước góc liên kết (\widehat{HOH}) $\theta = 104,5^\circ$. Nếu chỉ có các orbital $2p_y$ và $2p_z$ của oxy tham gia tạo thành liên kết σ thì ta có thể chờ đợi góc liên kết trên bằng 90° , vì với góc 90° hai orbital $2p_y$ và $2p_z$ hoàn toàn tương đương đối với sự xen phủ với các orbital $1s$ của hydro (khi đó ta có thể đặt các nguyên tử hydro trên các trục y và z , hình 7-33).

Ở đây sự sai lệch khỏi góc 90° có thể được giải thích bằng sự tham gia của orbital $2s$ vào sự hình thành liên kết.



Hình 7-33. Góc liên kết trong H_2O nếu được giả thiết là chỉ có các orbital $2p$ của O tham gia tổ hợp.

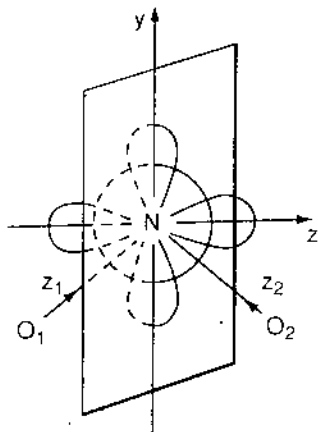


Hình 7-34. Sự phụ thuộc năng lượng MO của phân tử AH_2 vào góc liên kết.

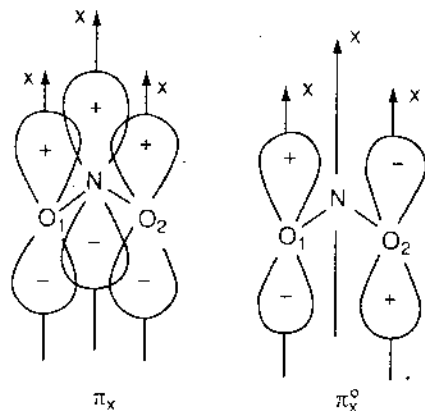
Tính chất hình học (thẳng hay không thẳng) của phân tử AH_2 có thể được giải thích trên cơ sở của các giản đồ năng lượng bằng cách xét sự tương quan (giản đồ tương quan hình 7-34) giữa năng lượng MO của hai cấu hình trên.

Đối với phân tử AH_2 thẳng sự xen phủ của các orbital nguyên tử tạo thành các orbital σ_s và σ_z mạnh hơn và do đó các mức năng lượng MO thấp hơn là trường hợp phân tử không thẳng. Nếu phân tử chỉ có tối đa bốn điện tử hóa trị thì các điện tử này sẽ được phân bố trên các MO trên và do đó năng lượng toàn bộ của hệ thống điện tử hóa trị đối với sự phân bố thẳng thấp hơn là trường hợp không thẳng. Ngược lại nếu phân tử có quá bốn điện tử thì phân tử sẽ là phân tử không thẳng vì sự phân bố không thẳng có ba MO có năng lượng thấp (ngoài hai MO: σ_s và σ_z phân tử không thẳng như H_2O còn MO: σ_y có năng lượng thấp hơn là các orbital không liên kết).

Tiếp theo ta xét **phân tử NO_2** một thí dụ về trường hợp phân tử không thẳng AB_2 có liên kết π (cả ba nguyên tử đều có các orbital hóa trị ns và np).



Hình 7-35. Sự hình thành các orbital σ .



a) $2p_x + (2p_{x_1} + 2p_{x_2})$ b) $2p_x - (2p_{x_1} - 2p_{x_2})$

Hình 7-36. Orbital p liên kết và không liên kết.

Như trường hợp H_2O , các orbital $2s$, $2p_y$, $2p_z$ của N cũng được sử dụng để thành lập các orbital phân tử σ với các orbital $2p_{z_1}$, $2p_{z_2}$ của hai nguyên tử ôxy (như trường hợp CO_2). Cũng như trường hợp phân tử H_2O năng lượng của các orbital tăng theo thứ tự:

$$\sigma_s, \sigma_z, \sigma_y, \sigma_z^*, \sigma_y^*$$

Khi khảo sát về các orbital π , trước hết ta coi các orbital $2p_y$ của O_1 và O_2 là những orbital không liên kết.

Đối với các orbital $2p_x$ của O_1 và O_2 ta có hai tổ hợp cộng và trừ: $p_{x_1} + p_{x_2}$ và $p_{x_1} - p_{x_2}$.

Sự xen phủ orbital $2p_x$ của N (thẳng góc với mặt giấy) với tổ hợp cộng trên cho orbital liên kết π_x và orbital phản liên kết π_x^* .

$$\psi(\pi_x) = c_1 2p_x + c_2 (p_{x_1} + p_{x_2})$$

$$\psi(\pi_x^*) = c_3 2p_x - c_4 (p_{x_1} + p_{x_2})$$

Orbital π_x được biểu diễn trong hình 7-36a.

Sự tổ hợp của orbital $2p_x$ của N và tổ hợp trừ trên cho sự xen phủ tổng hợp bằng không. Tổ hợp trừ trên là một orbital không liên kết (hình 7-36b).

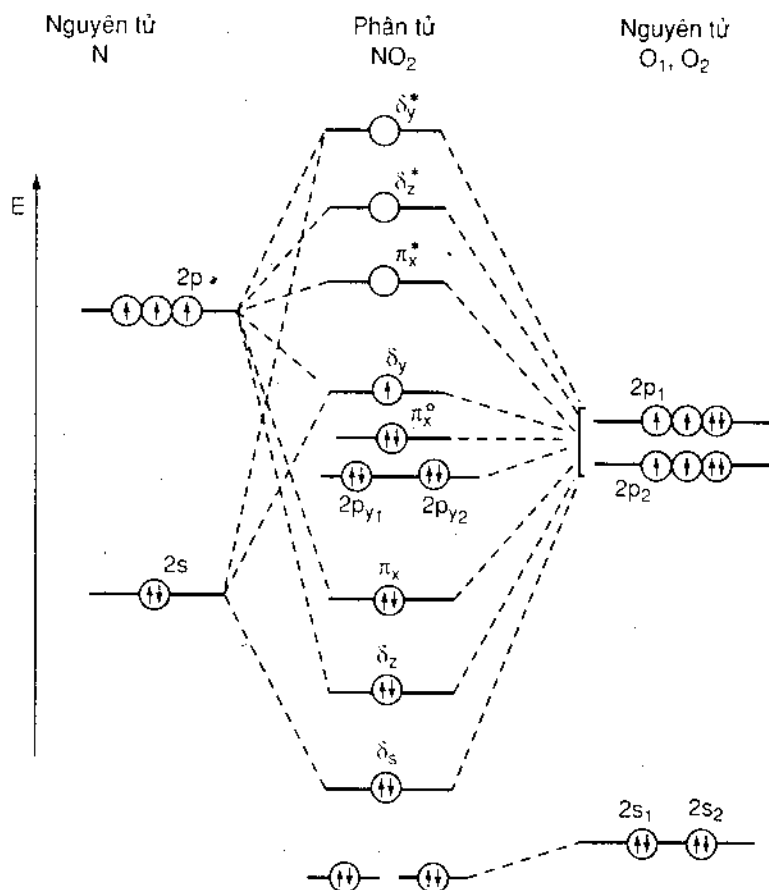
$$\psi(\pi_x^0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{x_1} - p_{x_2})$$

Hình 7-37 là giản đồ các mức năng lượng MO trong phân tử NO_2 .

Ở trạng thái cơ bản, 17 điện tử hóa trị (N có 5 điện tử và mỗi nguyên tử O có 6 điện tử) được phân bố trên những mức năng lượng thấp nhất ứng với cấu hình:

$$(2s_1)^2 (2s_2)^2 (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (2p_{y_1})^2 (2p_{y_2})^2 (\pi_x^0)^2 (\sigma_y)^1$$

Với một điện tử độc thân, phân tử NO_2 có tính chất nghịch từ với $S = \frac{1}{2}$.



Hình 7-37. Giản đồ năng lượng các MO trong NO₂.

Bảng 7-10.

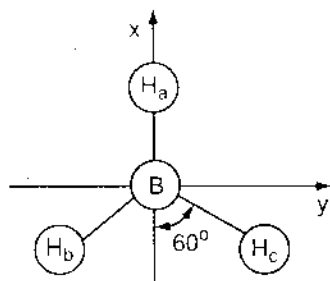
Tính chất của một số phân tử AB₂ không thẳng

Phân tử	Góc BAB [độ]	Độ dài liên kết [Å]	Năng lượng phân ly liên kết E_D [kcal.mol ⁻¹]
H ₂ O	105	0,985	117,5
H ₂ S	92	1,334	90
H ₂ Se	91	1,47	-
H ₂ Te	90	-	-
ClO ₂	115	1,484	57
NO ₂	132	1,20	72
NOCl	116	1,95	37
NOBr	117	2,14	28
SO ₂	120	1,43	-
O ₃	117	1,278	-
NO ₂ ⁻	115	1,24	-

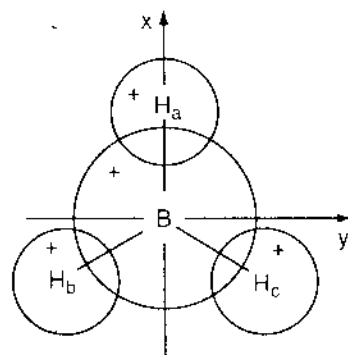
III - PHÂN TỬ AB₃ PHẪNG

Đối với những phân tử AB₃ phẳng, trước hết ta xét thí dụ đơn giản nhất là trường hợp phân tử BH₃ (phân tử giả định) mà trong đó các nguyên tử H chỉ có orbital hóa trị 1s.

Hệ thống tọa độ được quy định như hình 7-38 (trục z thẳng góc với mặt giấy).



Hình 7-38. Hệ thống tọa độ.



Hình 7-39. Sự hình thành orbital σ_s .

Nguyên tử bo có các orbital hóa trị:

$$2s, 2p_x, 2p_y \text{ và } 2p_z$$

trong đó, do tính chất hình học của phân tử nên orbital $2p_z$ có thể coi là orbital không liên kết.

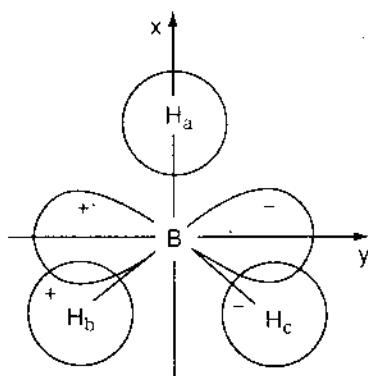
Sự tổ hợp orbital $2s$ của B và ba orbital $1s$ của ba nguyên tử H cho MO liên kết σ_s (hình 7-39) và MO phản liên kết σ_s^* .

$$\psi(\sigma_s) = 2s + (1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

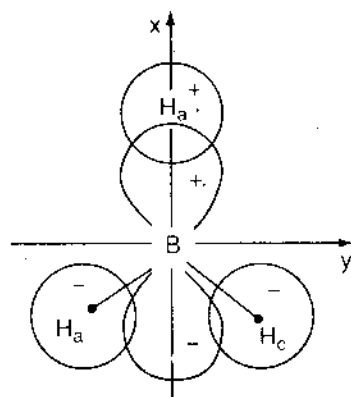
$$\psi(\sigma_s^*) = 2s - (1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

(các hàm chưa chuẩn hóa).

Sự xen phủ orbital $2p_y$ của B và các orbital $1s_b, 1s_c$ (orbital $1s_a$ không xen phủ) của các nguyên tử H cho các MO liên kết σ (hình 7-40) và MO phản liên kết σ_y^* .



Hình 7-40. Sự hình thành orbital σ_y .



Hình 7-41. Sự hình thành orbital σ_x .

1000.0000
 1000.0000
 1000.0000

$$\psi(\sigma_y) = 2p_y + (1s_b - 1s_c)$$

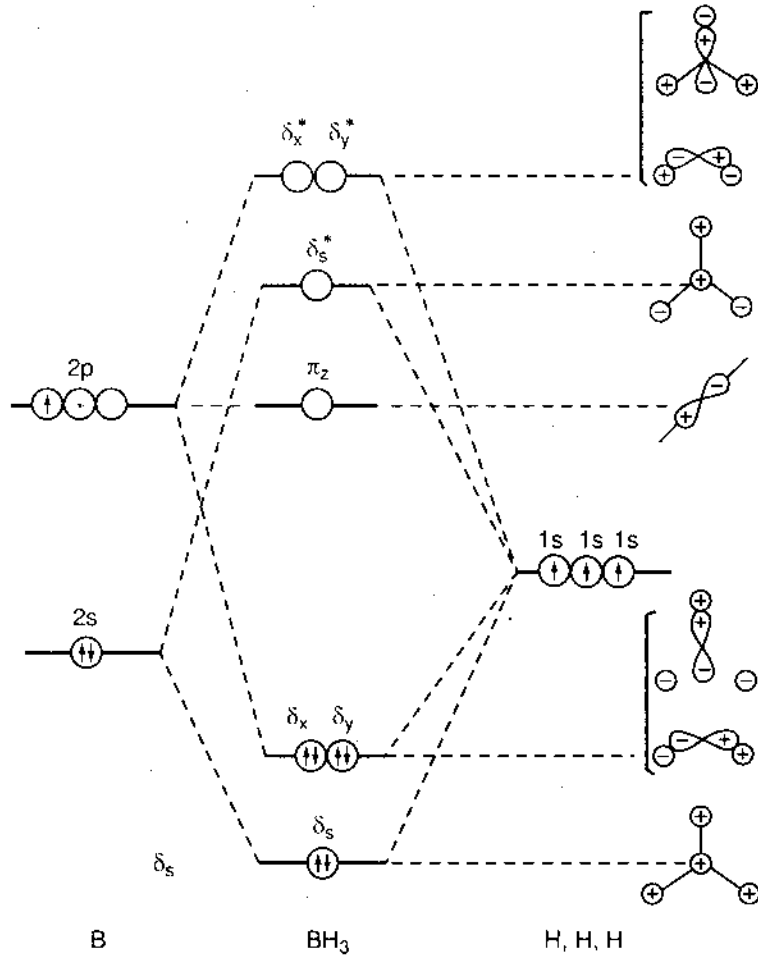
$$\psi(\sigma_y^*) = 2p_y - (1s_b - 1s_c)$$

Sự xen phủ orbital $2p_x$ của B và các orbital $1s$ cho hai orbital σ_x (hình 7-41) và σ_x^* .

$$\psi(\sigma_x) = 2p_x + (1s_a - 1s_b - 1s_c)$$

$$\psi(\sigma_x^*) = 2p_x - (1s_a - 1s_b - 1s_c)$$

Giản đồ các mức năng lượng được trình bày trong hình 7-42.



Hình 7-42. Sơ đồ các mức năng lượng MO trong phân tử BH_3 .

Các orbital σ_y và σ_x ở đây có chung mức năng lượng (xem chú thích dưới).

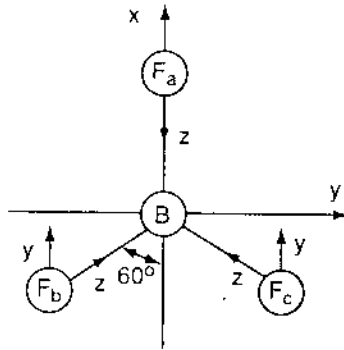
Ứng với sáu điện tử hóa trị, ở trạng thái cơ bản BH_3 có cấu hình điện tử $(\sigma_x)^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_y)^2$ và ba liên kết σ .

Tiếp theo ta xét **phân tử phẳng BF_3** , một thí dụ về *phân tử AB_3 phẳng có liên kết π* .

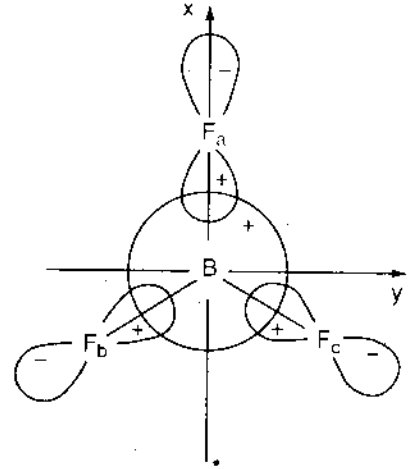
Hệ thống tọa độ được quy định như hình 7-43. (Trục z thẳng góc với mặt phẳng phân tử).

Nguyên tử F có các orbital hóa trị $2s$ và $2p$. Tuy nhiên, ở đây ta chỉ sử dụng orbital $2p$ trong việc thành lập orbital σ vì orbital $2s$ có năng lượng quá thấp, tham gia một cách không đáng kể vào liên kết σ (năng lượng ion hoá một điện tử ở orbital này là 40 eV).

Các orbital σ được thành lập từ các orbital $2s$, $2p_x$ và $2p_y$ của B và các orbital $2p_{z_a}$, $2p_{z_b}$ và $2p_{z_c}$ của các nguyên tử F (viết tắt là z_a, z_b, z_c).



Hình 7-43. Hệ thống tọa độ.



Hình 7-44. Sự hình thành orbital σ_s .

Sự tổ hợp orbital $2s$ của B và các orbital $2p_z$ của ba nguyên tử F cho các MO liên kết σ_s (hình 7-44) và phản liên kết σ_s^* .

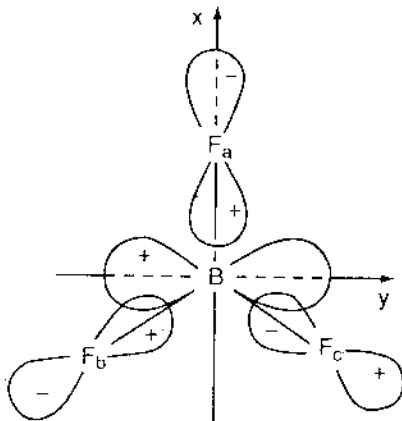
$$\psi(\sigma_s) = c_1 2s + c_2(z_a + z_b + z_c)$$

$$\psi(\sigma_s^*) = c_3 2s - c_4(z_a + z_b + z_c)$$

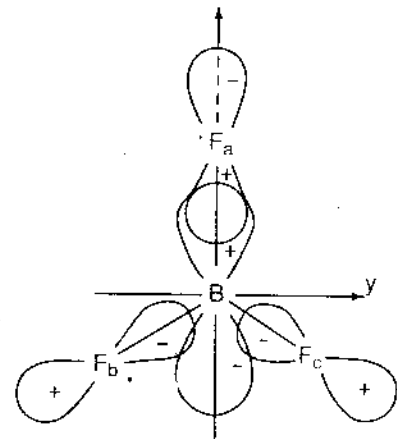
Sự xen phủ orbital $2p_y$ của B và tổ hợp $z_b - z_c$ cho orbital liên kết σ_y (hình 7-45) và orbital phản liên kết σ_y^* :

$$\psi(\sigma_y) = c_4 2p_y + c_6(z_b - z_c)$$

$$\psi(\sigma_y^*) = c_7 2p_y - c_8(z_b - z_c)$$



Hình 7-45. Sự hình thành orbital σ_y .



Hình 7-46. Sự hình thành orbital σ_x .

Orbital $2p_x$ của B xen phủ với tổ hợp $(z_a - z_b - z_c)$ cho orbital liên kết σ_x (hình 7-46) và orbital phản liên kết σ_x^* . Tuy nhiên, ở đây ta cần chú ý là sự xen phủ các orbital z_a , z_b và z_c của F với orbital $2p_x$ của B không giống nhau. Trong khi trục của orbital z_a trùng với trục của orbital $2p_x$ thì cực của các orbital z_b và z_c tạo với trục của orbital $2p_x$ một góc là 60° . Do đó thành phần của $2p_x$ trên trục z_b hay z_c bằng $\cos 60^\circ = 1/2$. Như vậy tổng $z_b + z_c$ và orbital z_a có cùng mức xen phủ.

Do đó tổ hợp của ba orbital trên sẽ là:

$$(z_a - \frac{1}{2} z_b - \frac{1}{2} z_c)$$

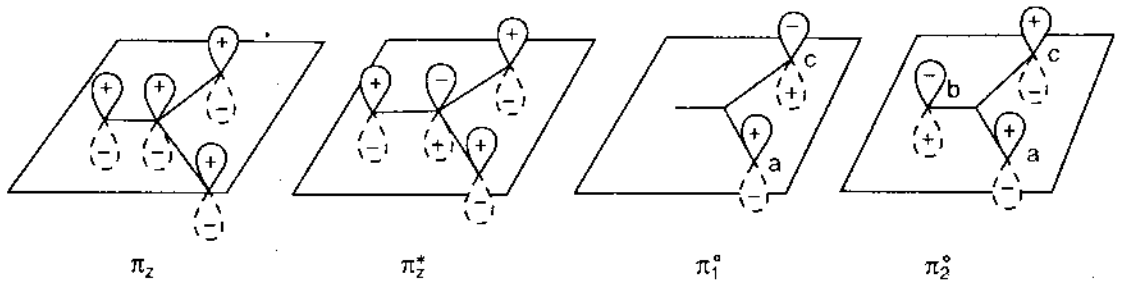
và hàm sóng của các orbital σ_x và σ_x^* có dạng:

$$\psi(\sigma_x) = c_9 2p_x + c_{10} (z_a - \frac{1}{2} z_b - \frac{1}{2} z_c)$$

$$\psi(\sigma_x^*) = c_{11} 2p_x + c_{12} (z_a - \frac{1}{2} z_b - \frac{1}{2} z_c)$$

Ngoài các orbital σ được nói ở trên, phân tử BF_3 còn có những orbital π , được hình thành từ orbital $2p_z$ của B và các orbital $2p$ của F có trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử.

Vì mỗi nguyên tử trong phân tử BF_3 có một orbital p thẳng góc với mặt phẳng phân tử nên sẽ hình thành bốn orbital π trong đó theo hình 7-47 có một orbital liên kết, một orbital phản liên kết, hai orbital không liên kết.



Hình 7-47. Sự hình thành các orbital π trong phân tử BF_3 .

Từ các thí dụ về trường hợp phân tử BF_3 cũng như phân tử CO_2 được nói ở trên ta thấy trong trường hợp chung, những phân tử phẳng sẽ có những orbital phân tử π nếu những nguyên tử có hai hay nhiều orbital p thẳng góc với mặt phẳng phân tử.

Ở đây, sự xen phủ của orbital $2p_z$ và tổ hợp $(y_a + y_b + y_c)$ cho orbital liên kết π_z (hình 7-47 và hình 7-48) và orbital phản liên kết π_z^* (hình 7-47).

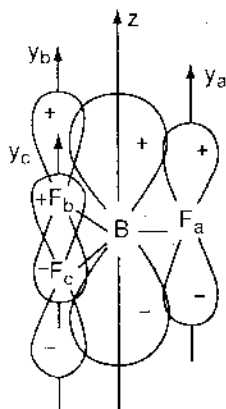
$$\psi(\pi_z) = c_{13} 2p_z + c_{14} (y_a + y_b + y_c)$$

$$\psi(\pi_z^*) = c_{15} 2p_z - c_{16} (y_a + y_b + y_c)$$

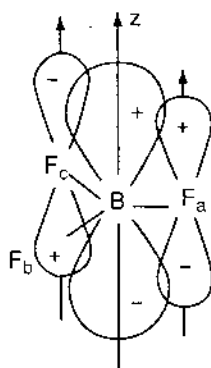
Vì ta xuất phát từ ba orbital y_a , y_b và y_c của F nên ngoài tổ hợp trên ta còn hai tổ hợp độc lập $(y_a - y_c)$ và $(y_a - 2y_b + y_c)$. Hai tổ hợp này có độ xen phủ với orbital $2p_z$ của B bằng không (hình 7-49a, và 7-49b) nên chúng là những orbital không liên kết.

$$\psi(\pi_1^0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_a - y_c)$$

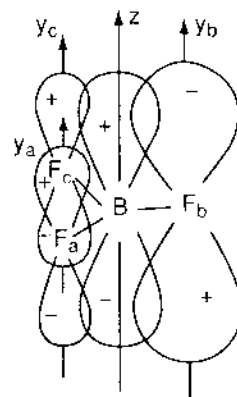
$$\psi(\pi_2^0) = \frac{1}{\sqrt{6}} (y_a - 2y_b + y_c)$$



Hình 7-48. Sự hình thành orbital π_z .



Hình 7-49a. Orbital không liên kết $\pi_1^0 (y_a - y_c)$.



Hình 7-49b. Orbital không liên kết $\pi_2^0 (y_a - 2y_b + y_c)$.

Hình 7-50 là giản đồ năng lượng các MO của BF_3 . Nhìn vào giản đồ ta thấy các orbital σ_x và σ_y có cùng chung mức năng lượng^(*). Vì các orbital hóa trị của flo bền vững hơn các orbital hóa trị của bo nên các điện tử trên các orbital liên kết có xác suất lớn hơn ở chung quanh hạt nhân nguyên tử flo.

Với 24 điện tử hóa trị (flo có 7 và bo có 3), ở trạng thái cơ bản, BF_3 có cấu hình điện tử:

$$(2s_a)^2 (2s_b)^2 (2s_c)^2 (\sigma_s)^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_y)^2 (\pi_z)^2 (\pi_1^0)^2 (\pi_2^0)^2 (2p_{x_a})^2 (2p_{x_b})^2 (2p_{x_c})^2.$$

Sáu điện tử chiếm cứ orbital liên kết σ tạo thành ba liên kết σ . Ngoài ra, hai điện tử trên orbital π_z tạo thành một liên kết π . Liên kết B - F có độ dài $d = 1,291\text{Å}$ và có năng lượng bằng $154 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

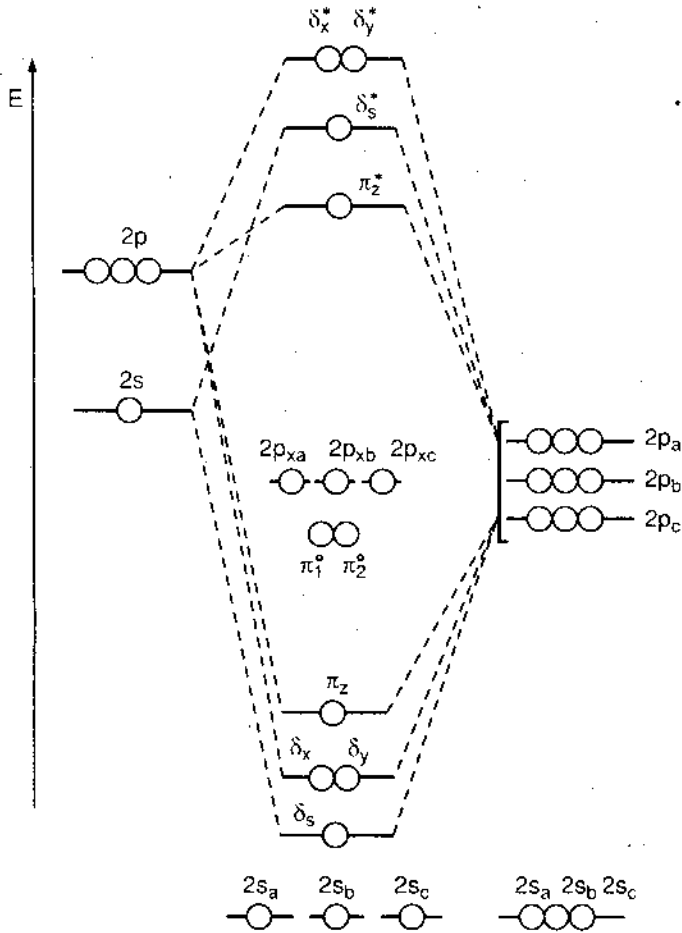
(*) Ta có thể giải thích sự đồng nhất giữa hai mức năng lượng σ_x và σ_y như sau:

- Trước hết ta gọi $S(p_\sigma, p_\sigma)$ là độ xen phủ σ tiêu chuẩn hay trực tiếp giữa p_{z_a} và $2p_x$ (hình 7-51); $S(\sigma_x)$ là độ xen phủ tổng cộng giữa $2p_x$ và tổ hợp (chuẩn hoá): $(-\frac{2}{3})^{1/2} (z_a - \frac{1}{2} z_b - \frac{1}{2} z_c)$; $S(\sigma_y)$ là độ xen phủ giữa $2p_y$ và tổ hợp (chuẩn hoá): $(-\frac{1}{2})^{1/2} (z_b - z_c)$.

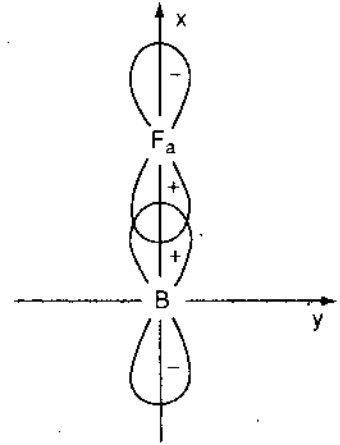
- Sau đây ta sẽ tính $S(\sigma_x)$ và $S(\sigma_y)$ theo giá trị của độ xen phủ tiêu chuẩn $S(p_\sigma, p_\sigma)$:

$$\begin{aligned} S(\sigma_x) &= \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \int (z_a - \frac{1}{2} z_b - \frac{1}{2} z_c) d\tau \\ &= \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \left[S(p_x, p_x) + \frac{1}{2} \cos 60^\circ S(p_\sigma, p_\sigma) + \frac{1}{2} \cos 60^\circ S(p_\sigma, p_\sigma) \right] = \dots \end{aligned}$$

108
8-988.3



Hình 7-50. Giản đồ năng lượng các MO trong phân tử BF₃.



Hình 7-51. Độ xen phủ σ tiêu chuẩn giữa các orbital p của hai nguyên tử.

$$\begin{aligned}
 &= \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \left[\frac{3}{2} S(p_s, p_s) \right] = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} S(p_s, p_s) \\
 S(\sigma_y) &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left[(2p_y)_1 (z_b - z_c) \right] \\
 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left[\cos 30^\circ S(p_\sigma, p_\sigma) + \cos 30^\circ S(p_\sigma, p_\sigma) \right] = \\
 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left[\left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} - \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} \right] \left[S(p_\sigma, p_\sigma) \right] = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} S(p_\sigma, p_\sigma).
 \end{aligned}$$

Từ đó ta thấy $S(\sigma_x) = S(\sigma_y)$. Một mặt vì $S(\sigma_x) = S(\sigma_y)$ và mặt khác vì năng lượng khởi điểm của các orbital hóa trị của flo cũng như của bo tham gia tạo thành các orbital σ_x và σ_y đều có giá trị đồng nhất nên các orbital này chiếm cứ mức năng lượng suy biến trong các phân tử tam giác phẳng. Tuy nhiên, chúng ta cũng cần chú ý là các orbital σ_x và σ_y không luôn luôn có mức năng lượng như nhau nếu góc liên kết khác 120° .

Những tính chất quan trọng của một số phân tử phẳng tam giác được ghi trong bảng 7-11.

Bảng 7-11.

Những tính chất quan trọng của một số phân tử phẳng tam giác

Phân tử	Liên kết	Độ dài liên kết [Å]	Năng lượng liên kết [kcal.mol ⁻¹]
BF ₃	B - F	1,29	154
BCl ₃	B - Cl	1,74	109
BBr ₃	B - Br	1,87	90
B(CH ₃) ₃	B - C	1,56	89
Al(CH ₃) ₃	Al - C	-	61
SO ₃	S - O	1,43	104
NO ₃ ⁻	N - O	1,22	-
CO ₂	C - O	1,29	-

IV - PHÂN TỬ AB₃ THẤP TAM GIÁC

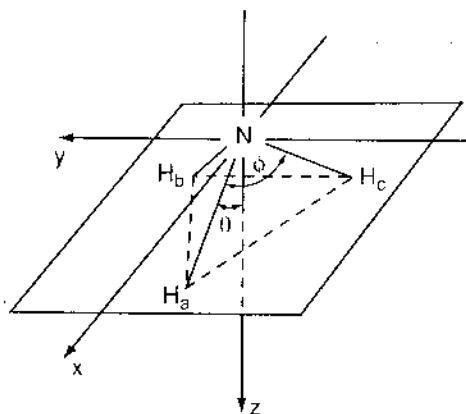
Bây giờ chúng ta xét **phân tử NH₃**, một thí dụ quen thuộc về **phân tử thấp tam giác**.

Hệ thống tọa độ được quy định như hình 7-52.

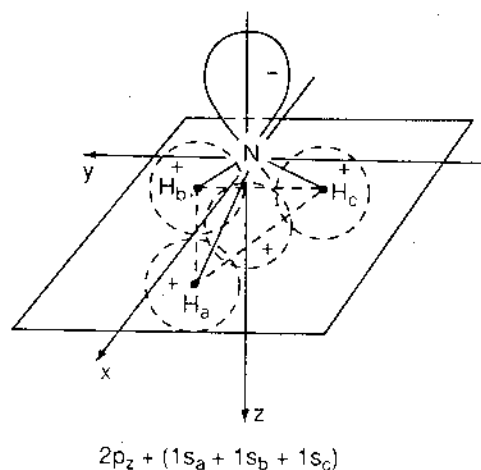
(Trục z thẳng góc với mặt phẳng đáy và đi qua trọng tâm của tam giác đáy).

Nitơ có các orbital hóa trị 2s, 2p_z, 2p_y, 2p_x và các nguyên tử hydro có orbital 1s.

Trước hết ta xét sự xen phủ của các orbital 2p_z, 2p_y, 2p_x của nitơ với các orbital 1s_a, 1s_b, 1s_c.



Hình 7-52. Hệ thống tọa độ (trục z thẳng góc với mặt phẳng đáy).



Hình 7-53. Sự xen phủ giữa orbital 2p_z của N và các orbital 1s của các nguyên tử H.

Sự xen phủ của orbital liên kết $2p_z$ với tổ hợp các orbital $1s$ ($1s_a + 1s_b + 1s_c$) cho orbital liên kết σ_z (hình 7-53) và orbital phản liên kết σ_z^* .

$$\psi(\sigma_z) = c_1 2p_z + c_2(1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

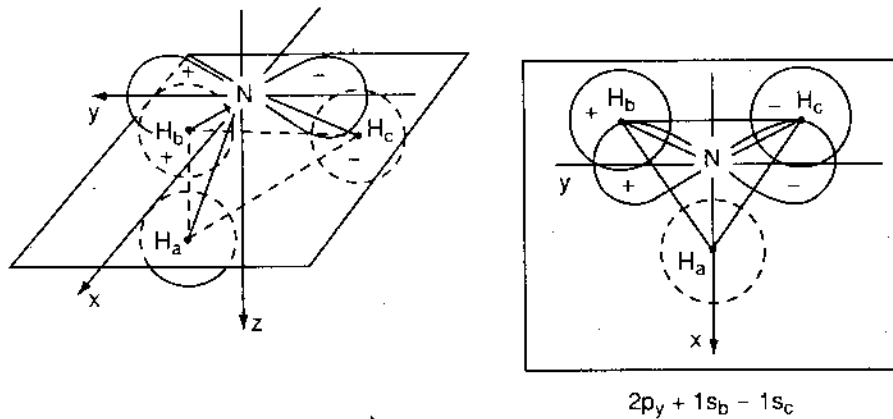
$$\psi(\sigma_z^*) = c_3 2p_z - c_4(1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

Orbital $2p_y$ không xen phủ với orbital $1s_a$ (hình 7-54). Sự xen phủ của orbital $2p_y$ với tổ hợp ($1s_b - 1s_c$) cho orbital liên kết σ_y (hình 7-54) và phản liên kết σ_y^* :

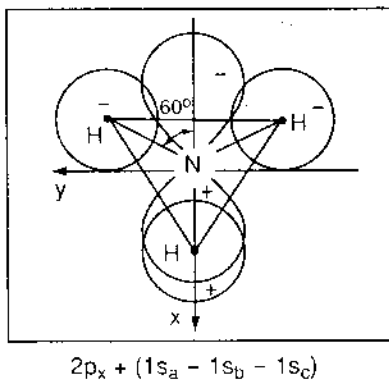
$$\psi(\sigma_y) = c_5 2p_y + c_6(1s_b - 1s_c)$$

$$\psi(\sigma_y^*) = c_7 2p_y - c_8(1s_b - 1s_c)$$

Hình 7-55 trình bày sự xen phủ của orbital $2p_x$ với các orbital $1s_a, 1s_b, 1s_c$. Vì hình chiếu của trục orbital $2p_x$ và hình chiếu của liên kết N - H_a trên mặt phẳng đáy trùng với nhau trong khi đó hình chiếu của các liên kết N - H_b, N - H_c tạo với hình chiếu của trục orbital $2p_x$ một góc bằng 60° ($\cos 60^\circ = 1/2$).



Hình 7-54. Sự xen phủ giữa orbital $2p_y$ của N và các orbital $1s_b, 1s_c$ của H_b và H_c.



Hình 7-55. Sự xen phủ giữa orbital $2p_x$ của N và các orbital $1s$ của ba nguyên tử H.

nên độ xen phủ của orbital $1s_b$ cũng như orbital $1s_c$ với orbital $2p_x$ chỉ bằng $1/2$ độ xen phủ của orbital $2p_x$ với orbital $1s_a$.

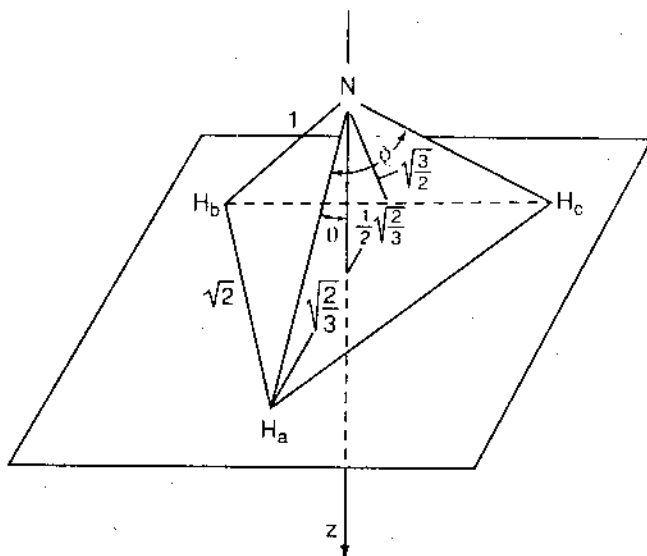
Sự xen phủ của orbital $2p_x$ với tổ hợp ($1s_a - \frac{1}{2} s_b - \frac{1}{2} s_c$) cho orbital σ_x (hình 7-55) và orbital σ_x^* .

$$\psi(\sigma_x) = c_9 2p_x + c_{10}(1s_a - \frac{1}{2} s_b - \frac{1}{2} s_c)$$

$$\psi(\sigma_x^*) = c_{11} 2p_x - c_{12}(1s_a - \frac{1}{2} s_b - \frac{1}{2} s_c)$$

Sự tính toán về độ xen phủ^(*) cho kết quả là độ xen phủ trong các orbital σ_x và σ_y có giá trị bằng nhau. Do đó các orbital trên có năng lượng như nhau.

Kết quả cũng cho thấy là nếu góc liên kết HNH (θ) bằng 90° thì độ xen phủ đối với orbital σ_z cũng bằng độ xen phủ đối với hai orbital σ_x , σ_y và bằng độ xen phủ tiêu chuẩn σ giữa orbital $1s$ và orbital $2p$ (hình 7-57). Điều này không ngạc nhiên vì trục của các orbital $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$ đứng thẳng góc với nhau và nếu



Hình 7-57. Những khoảng cách tương đối trong phân tử NH_3 khi chỉ sử dụng các orbital $2p$ của N.

(*) Gọi $S(1s, 2p_\sigma)$ là độ xen phủ trực tiếp của orbital $2p$ và orbital $1s$ (hình 7-56) ta sẽ tính độ xen phủ trong các orbital σ_z , σ_y , σ_x theo $S(1s, 2p_\sigma)$:

$$S(\sigma_z) = \int 2p_z \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} (1s_a + 1s_b + 1s_c) d\tau =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} [\cos\theta S(1s, 2p_\sigma) + \cos\theta S(1s, 2p_\sigma) + \cos\theta S(1s, 2p_\sigma)]$$

$$= \sqrt{3} \cos\theta S(1s, 2p_\sigma)$$

$$S(\sigma_y) = \int 2p_y \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_b - 1s_c) d\tau =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos 30^\circ \sin\theta S(1s, 2p_\sigma) + \cos 30^\circ \sin\theta S(1s, 2p_\sigma)] = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta S(1s, 2p_\sigma)$$

$$S(\sigma_x) = \int 2p_x \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} (1s_a - \frac{1}{2} 1s_b - \frac{1}{2} 1s_c) d\tau =$$

$$= \sqrt{\frac{2}{3}} [\sin\theta S(1s, 2p_\sigma) + \cos 60^\circ \sin\theta S(1s, 2p_\sigma) + \cos 60^\circ \sin\theta S(1s, 2p_\sigma)] = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta S(1s, 2p_\sigma)$$

So sánh các kết quả trên ta thấy $S(\sigma_y) = S(\sigma_x)$

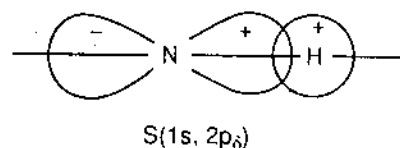
Nếu $\theta = 90^\circ$ ta được các giá trị của độ xen phủ đối với một phân tử tam giác phẳng:

$$S(\sigma_z) = 0; \quad S(\sigma_y) = S(\sigma_x) = \frac{3}{2} S(1s, 2p_\sigma)$$

Trong trường hợp $\theta = 90^\circ$, với độ dài N - H được chọn làm đơn vị (hình 7-57) ta sẽ có

$$\cos\theta = \frac{3}{3} \quad \text{và} \quad \sin\theta = \frac{2}{3} \quad \text{từ các kết quả trên ta được:}$$

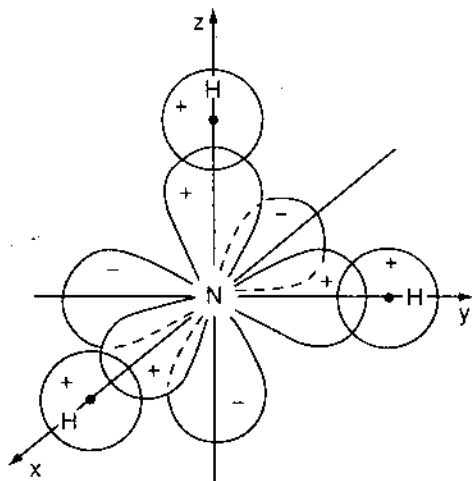
$$S(\sigma_z) = S(\sigma_y) = S(\sigma_x) = S(1s, 2p_\sigma)$$



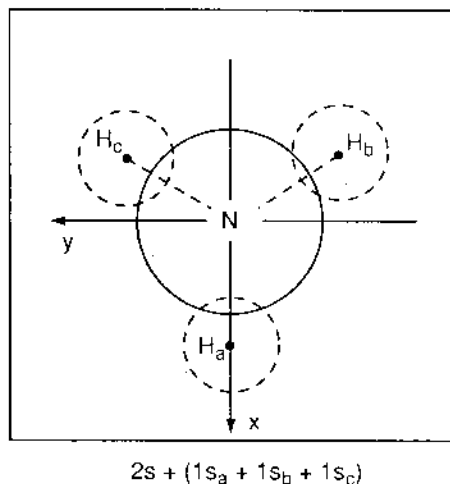
Hình 7-56. Sự xen phủ trực tiếp σ giữa các orbital s và p .

$\phi = 90^\circ$ thì các nguyên tử hydro sẽ nằm trên ba trục x, y, z (hình 7-58). Độ xen phủ trong các orbital sẽ bằng độ xen phủ trực tiếp σ trên.

Ta cần chú ý là đến đây ta chưa xét đến sự xen phủ của orbital $2s$ của nitơ và các orbital $1s$ của hydro.



Hình 7-58. Sự mô tả một cách đơn giản liên kết trong phân tử NH_3 khi chỉ sử dụng các orbital $2p$ của N.



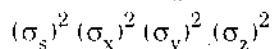
Hình 7-59. Sự xen phủ giữa orbital $2s$ của N và các orbital $1s$ của hydro.

Xen phủ này được mô tả trong hình 7-59. Tổ hợp $(1s_a + 1s_b + 1s_c)$ không những chỉ tham gia hình thành orbital σ_s ở đây mà còn tham gia hình thành orbital σ_z được nói ở trên. Vì vậy ta phải nói đến sự tổ hợp chung của orbital $2s$ và $2p_z$ với tổ hợp $(1s_a + 1s_b + 1s_c)$. (Người ta nói orbital σ_s "pha trộn" với orbital σ_z và σ_z^*). Sự tổ hợp này dẫn đến sự hình thành các orbital σ_s, σ_z và σ_z^* .

Sự tham gia của orbital $2s$ vào tổ hợp làm cho liên kết N - H mang "một tính chất $2s$ " nào đó. Nếu liên kết N - H có "tính chất thuần túy $2p$ " thì góc liên kết $\widehat{\text{H}}\text{N}\widehat{\text{H}}$ tốt nhất sẽ là 90° . Ngược lại, nếu liên kết được giả dụ là "thuần túy $2s$ " thì góc liên kết sẽ bằng 120° (tam giác phẳng đối xứng). Như vậy sự tham gia của orbital $2s$ vào tổ hợp có tác dụng làm tăng góc liên kết $\widehat{\text{H}}\text{N}\widehat{\text{H}}$. Góc này không phải là góc vuông mà bằng 107° .

Các góc liên kết tương ứng trong các phân tử PH_3 và AsH_3 bằng 94° và 92° nghĩa là không khác nhiều so với góc vuông. Điều này được giải thích bằng "tính chất p" mạnh trong ba orbital liên kết.

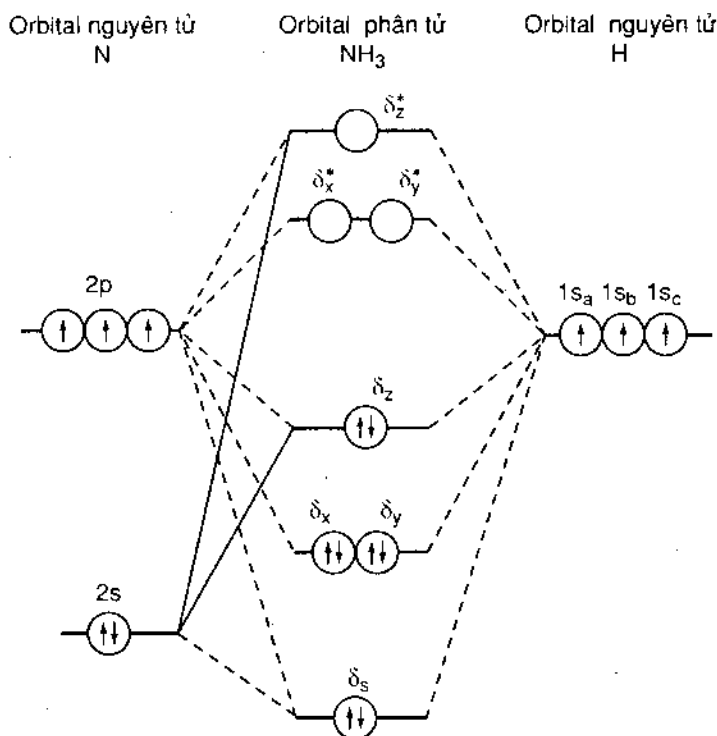
Hình 7-60 là giản đồ các mức năng lượng của các MO trong phân tử NH_3 . Như đã được nói ở trên các orbital σ_x và σ_y chiếm cứ mức năng lượng suy biến. Với 8 điện tử hóa trị, ở trạng thái cơ bản, NH_3 có cấu hình điện tử:



Những điện tử trên các orbital liên kết có xác suất lớn ở chung quanh nguyên tử nitơ. Do đó ở trạng thái cơ bản N mang một điện tích âm và mỗi nguyên tử H mang một điện tích dương nhỏ. Mômen lưỡng cực của NH_3 ($1,46D$) xuất hiện do sự phân cực

1.982.988.5
 0.081.N.N.
 1.982.988.5

của các liên kết trên và do cặp điện tử tự do σ_z . Bảng 7-12 ghi những tính chất quan trọng của một số phân tử tháp tam giác.



Hình 7-60. Sơ đồ năng lượng các MO trong phân tử NH_3 .

Bảng 7-12.

Những tính chất quan trọng của một số phân tử tháp tam giác

Phân tử	Góc B-A-B [độ]	Độ dài liên kết A - B [\AA]	Năng lượng liên kết [kcal.mol^{-1}]	Mômen lưỡng cực [D]
NH_3	107	1,014	93,4	1,47
NF_3	103	1,37	65	0,23
PH_3	94	1,42	77	0,55
PF_3	104	-	117	1,03
PCl_3	100	2,04	78	0,79
PBr_3	100	2,20	63	0,61
AsH_3	92	1,52	59	0,15
AsF_3	102	1,71	111	2,82
AsCl_3	98	2,16	70	1,99
AsBr_3	-	2,33	58	1,67
SbCl_3	104	2,48	67	3,93
$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$	-	2,30	31	-

V - PHÂN TỬ TỬ ĐIỆN

Phân tử CH₄ là một thí dụ điển hình về loại phân tử tứ diện

- Hệ thống tọa độ được xác định như hình 7-61e. Những nguyên tử H ở trên những đỉnh đối diện của hình hộp tức là ở trên bốn đỉnh của một tứ diện đều. Nguyên tử C ở tâm của hình hộp. Tâm hình hộp đồng thời được chọn làm điểm gốc của hệ thống tọa độ vuông góc và các trục x, y, z thẳng góc với các mặt của hình hộp.

Những tổ hợp của bốn orbital 1s của các nguyên tử hydro được thành lập phù hợp với tính chất đối xứng của phân tử và được tổ hợp với các orbital 2s, 2p_x, 2p_y hay 2p_z của nguyên tử cacbon.

Hình 7-61b trình bày sự xen phủ của bốn orbital 1s của hydro với orbital 2s của cacbon.

Kết hợp với 2s, tổ hợp ở đây sẽ là (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d). Sự tổ hợp này dẫn đến orbital liên kết σ_s và orbital phản liên kết σ_s^{*}:

$$\psi(\sigma_s) = c_1 2s + c_2 (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$\psi(\sigma_s^*) = c_3 2s - c_4 (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

Hình 7-61d chỉ sự xen phủ của bốn orbital 1s của hydro với orbital 2p_z của cacbon. Từ hình này ta thấy tổ hợp ở đây phải là (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d). Cũng tương tự đối với orbital 2p_x và 2p_y ta có các tổ hợp tương ứng (1s_a + 1s_d - 1s_b - 1s_c) và (1s_a + 1s_c - 1s_b - 1s_d).

Những tổ hợp trên dẫn đến các orbital liên kết σ_z, σ_y, σ_x và các orbital phản liên kết σ_z^{*}, σ_y^{*}, σ_x^{*}

$$\psi(\sigma_z) = c_5 2p_z + c_6 (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$$

$$\psi(\sigma_z^*) = c_7 2p_z - c_8 (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$$

$$\psi(\sigma_y) = c_9 2p_y + c_{10} (1s_a + 1s_d - 1s_b - 1s_c)$$

$$\psi(\sigma_y^*) = c_{11} 2p_y - c_{12} (1s_a + 1s_d - 1s_b - 1s_c)$$

$$\psi(\sigma_x) = c_{13} 2p_x + c_{14} (1s_a + 1s_c - 1s_b - 1s_d)$$

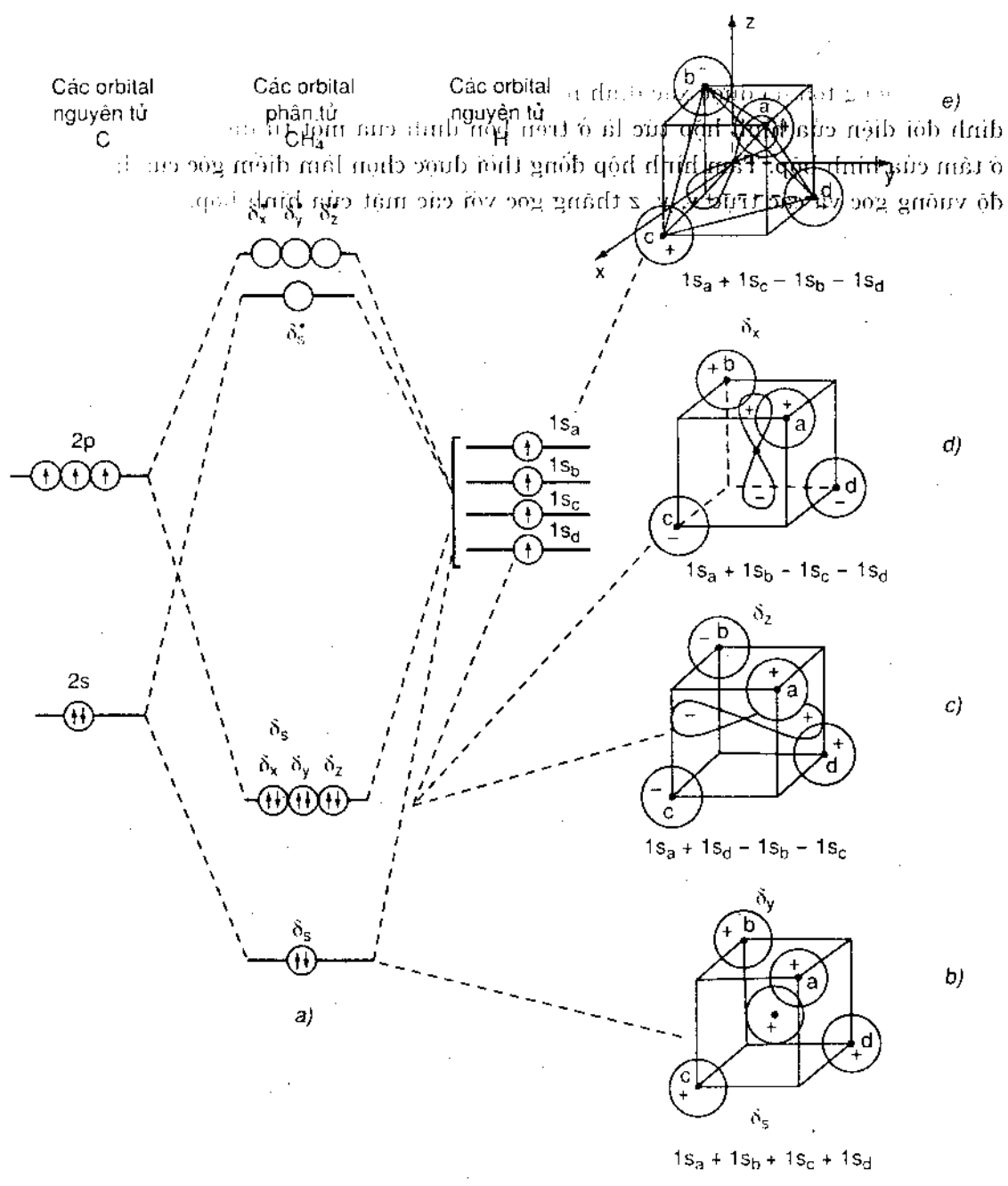
$$\psi(\sigma_x^*) = c_{15} 2p_x - c_{16} (1s_a + 1s_c - 1s_b - 1s_d)$$

Hình 7-61a là giản đồ năng lượng các MO của phân tử CH₄. Từ những sơ đồ về sự xen phủ các orbital trong các hình (c - e) ta dễ dàng thấy trong phân tử tứ diện, các orbital σ_x, σ_y và σ_z có cùng độ xen phủ như nhau và do đó có chung mức năng lượng suy biến.

Với 8 điện tử hóa trị, ở trạng thái cơ bản, CH₄ có cấu hình điện tử:

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_y)^2 (\sigma_z)^2; \quad S = 0$$

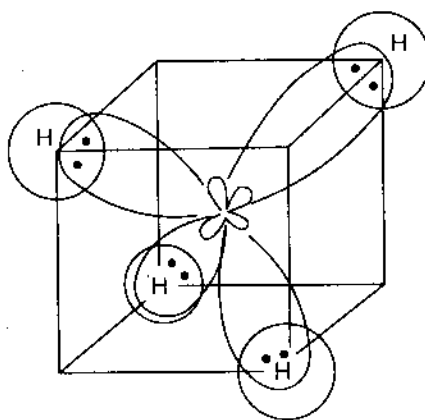
Ở đây ta có bốn liên kết σ. Năng lượng trung bình của liên kết C - H bằng 99,3 kcal.mol⁻¹ và độ dài liên kết d = 1,093Å.



Hình 7-61. Giản đồ năng lượng các MO trong phân tử CH₄ và sự hình thành các orbital phân tử σ_s, σ_x, σ_y, σ_z.

Theo sự giải thích của thuyết liên kết hóa trị, sự lai hoá của các orbital 2s, 2p_x, 2p_y và 2p_z của cacbon cho bốn orbital lai hoá sp³ hoàn toàn tương đương. Các orbital này hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều và tạo với các orbital 1s của hydrô thành bốn orbital σ định cư (hình 7-62).

Những nguyên tố thuộc nhóm cacbon (C, Si, Ge, Sn, Pb) dễ hình thành bốn liên kết σ với bốn nguyên tử khác. Không có trường hợp ngoại lệ, các phân tử này đều có cấu tạo tứ diện. Một số ion chứa oxy như SO_4^{2-} , ClO_4^- cũng có cấu tạo trên. Bảng 7-13 ghi những tính chất của một số phân tử tứ diện.



Hình 7-62. Mô hình về CH_4 theo thuyết liên kết hóa trị.

Bảng 7-13.

Những tính chất của một số phân tử tứ diện

Phân tử	Liên kết	d [\AA]	Năng lượng liên kết [kcal.mol^{-1}]
CH_4	$\text{CH}_3 - \text{H}$	1,093	101
	$\text{C} - \text{H}$	-	99,3
CF_4	$\text{C} - \text{F}$	1,36	116,
CCl_4	$\text{C} - \text{Cl}$	1,761	78,2
SiH_4	$\text{Si} - \text{H}$	1,480	76
SiF_4	$\text{Si} - \text{F}$	1,54	135
SiCl_4	$\text{Si} - \text{Cl}$	2,02	91
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	$\text{Si} - \text{C}$	1,93	72
GeCl_4	$\text{Ge} - \text{Cl}$	2,08	81
SnCl_4	$\text{Sn} - \text{Cl}$	2,30	76
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	$\text{Pb} - \text{C}$	2,30	
SO_4^{2-}	$\text{S} - \text{O}$	1,49	
ClO_4^-	$\text{Cl} - \text{O}$	1,44	
NH_4^+	$\text{N} - \text{H}$	1,03	
BH_4^-	$\text{B} - \text{H}$	1,22	
BF_4^-	$\text{B} - \text{F}$	1,43	

§ 4. NHỮNG ORBITAL ĐẲNG GIÁ TRONG PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

Như chúng ta đã biết, theo thuyết *MO* các điện tử trong phân tử được coi là chuyển động trong trường lực của tất cả các hạt nhân.

Về nguyên tắc, các *MO* là không định cư và giải toả ra trên tất cả các nguyên tử và cũng từ các *MO* người ta có thể giải thích mọi tính chất của phân tử, đặc biệt là các quá trình kích thích quang phổ và các quá trình ion hoá.

Trong phương pháp *MO*, khái niệm liên kết hoá học như vậy về nguyên tắc hoàn toàn mất hết ý nghĩa.

Tuy nhiên, đối với nhiều phân tử (như những phân tử đã được nói ở trên), các điện tử hóa trị lại có xác suất nhiều ở miền giữa hai nguyên tử xác định nghĩa là ở miền ứng với sự biểu diễn quy ước của liên kết cặp điện tử. Ngoài ra, như chúng ta đã biết nhiều tính chất của phân tử như năng lượng nguyên tử hoá chẳng hạn (đã được nói trong chương I) lại có thể được tính từ các hợp phần liên kết. Trong khi theo thuyết *MO* năng lượng điện tử toàn bộ của các phân tử như BeH_2 , CH_4 được coi bằng tổng năng lượng các *MO* (có điện tử) của các phân tử trên thì theo bức tranh kinh điển lại tồn tại hai, ba hoặc bốn năng lượng liên kết giống nhau.

Để mô tả một cách định tính về phân tử cũng như để giải thích một số tính chất nhất định, trên cơ sở của quan điểm vật lý và bằng một phương pháp biến đổi toán học thích hợp người ta có thể biểu diễn một cách đẳng giá các *MO* đã được nói ở trên dưới dạng những *MO* khác có tính chất định cư giữa hai hay một số nguyên tử xác định.

Toàn bộ các orbital của một phân tử có thể được diễn tả một cách đẳng giá bằng cùng một số các *MO* khác.

Bằng phép biến đổi này, trong nhiều trường hợp người ta có thể thu được những *MO* với sự tham gia tổ hợp của một số orbital nguyên tử ít hơn và đặc biệt là các *MO* với sự tham gia tổ hợp chỉ của những orbital thuộc những nguyên tử đứng cạnh nhau. Các *MO* thu được này như vậy có tính chất định cư tại những nguyên tử xác định trong phân tử. Các *MO* này vì vậy được gọi là các *MO* định cư.

Bằng phép biến đổi toán học thích hợp từ các *MO* không định cư có thể thu được các *MO* định cư.

Đối với đa số các phân tử, các *MO* không định cư có thể được đưa về các *MO* mà trong đó chỉ có sự tham gia tổ hợp của các orbital nguyên tử (*AO*) của từng cặp hai nguyên tử. Trong những trường hợp này người ta nói là các *MO* nhiều tâm được chuyển về các *MO* hai tâm. Đối với mỗi *MO* hai tâm thu được cũng có một trạng thái liên kết và một trạng thái phản liên kết. Vì mỗi *MO* liên kết có thể nhận hai điện tử nên người ta có thể nói đến liên kết hai điện tử giữa các nguyên tử ^(*).

(*) Khái niệm liên kết hai điện tử hay liên kết cặp điện tử ở đây không hoàn toàn đồng nhất với khái niệm này trong lý thuyết kinh điển. Theo lý thuyết kinh điển thì khái niệm này gắn liền với sự định cư của hai điện tử xác định. Điều này trái với nguyên lý không phân biệt các hạt cùng loại trong cơ học lượng tử. Ở đây khái niệm này không có nghĩa là sự định cư các điện tử mà chỉ có thể là sự định cư các trạng thái mô tả các điện tử. Các trạng thái định cư này mô tả tính chất của hai điện tử (bất kỳ) của hệ thống các điện tử hóa trị.

Orbital phân tử hai tâm định cư mô tả liên kết cặp điện tử của lý thuyết liên kết kinh điển.

Trong phép biến đổi trên còn có thể xuất hiện những hàm sóng định cư chỉ tại một nguyên tử xác định. Khi đó ta có orbital phân tử một tâm.

Orbital phân tử một tâm định cư mô tả những điện tử tự do của lý thuyết liên kết kinh điển.

Mặc dù chúng ta đã nhấn mạnh là sự biểu diễn trạng thái điện tử toàn bộ bằng các MO không định cư hay các MO định cư (qua phép biến đổi trên) là hoàn toàn đẳng giá về phương diện vật lý, nhưng các hàm sóng đơn điện tử này có những ý nghĩa khác nhau:

- Các orbital không định cư cho phép giải thích các quá trình kích thích quang phổ và các quá trình tan hóa của phân tử nhiều nguyên tử.

- Các orbital định cư cho phép biện luận về những tính chất của liên kết cặp điện tử như năng lượng liên kết, mômen liên kết và độ dài liên kết.

Năng lượng của các MO không định cư ứng với năng lượng ion hóa và hiệu năng lượng của chúng ứng với năng lượng kích thích quang phổ. Ngược lại, giá trị tuyệt đối của năng lượng các MO định cư có quan hệ với năng lượng liên kết hay năng lượng của cặp điện tử tự do.

Dưới đây ta xét một thí dụ về sự biến đổi các MO không định cư sang các MO định cư.

Như chúng ta đã biết hai orbital liên kết của BeH_2 được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các orbital $2s, 2p$ của Be và orbital $1s$ của các nguyên tử H:

$$\psi(\sigma_s) \equiv \sigma_s = c_1 2s + c_2 (s_1 + s_2)$$

$$\psi(\sigma_z) \equiv \sigma_z = c_3 2p_z + c_4 (s_1 - s_2)$$

Ở đây, một cách đơn giản nếu thừa nhận $c_1 = c_3, c_2 = c_4$ và thành lập tổ hợp cộng và trừ của các MO không định cư σ_s và σ_z ta sẽ được hai MO tương đương σ_1 và σ_2 :

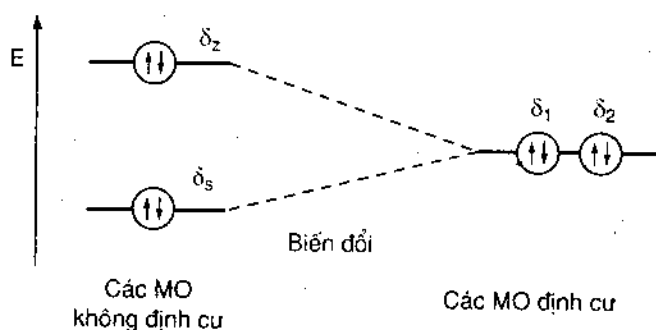
$$\sigma_1 = \sigma_s + \sigma_z = c_1(2s + 2p_z) + 2c_2 s_1$$

$$\sigma_2 = \sigma_s - \sigma_z = c_1(2s - 2p_z) + 2c_2 s_2$$

Ta thấy σ_1 thu được chỉ chứa orbital $1s$ của một nguyên tử H và σ_2 chỉ chứa orbital $1s$ của nguyên tử H thứ hai. Các MO này là những tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử chỉ của hai nguyên tử. Như vậy chúng là những MO định cư và mỗi orbital ứng với một liên kết xác định, σ_1 và σ_2 là những orbital suy biến, có cùng mức năng lượng.

Quan hệ giữa MO định cư và MO không định cư có thể được diễn tả như hình 7-63.

Từ các biểu thức giải tích trên của σ_1 và σ_2 ta cũng thấy là trong các MO định cư này không phải chỉ một mà là hai AO của Be ($2s, 2p_z$) tham gia vào tổ hợp. Như chúng ta đã biết các orbital thu được từ sự tổ hợp hai orbital s và p này của Be chính là những orbital lai hóa sp .



Hình 7-63. Sự biến đổi hai MO không định cư của BeH_2 sang MO định cư.

Trong trường hợp chung, các MO hai tâm định cư trong những phân tử nhiều nguyên tử đều chứa các orbital lai hóa.

Khái niệm lai hóa đã được Pauling đưa ra trong khuôn khổ của thuyết VB mà ta đã nói tới trong chương trước đây.

Ở đây ta thấy orbital lai hóa, tổ hợp tuyến tính các AO của một nguyên tử, xuất hiện trong sự biến đổi các MO.

Các MO định cư của BeH_2 thu được từ sự biến đổi các MO không định cư cũng có thể thu được từ sự tổng hợp các orbital lai hóa sp của Be với các orbital 1s của H.

Qua thí dụ này ta cũng thấy các orbital lai hóa chỉ là những orbital nguyên tử tương đương.

Sự lai hóa không phải là một quá trình vật lý. Tương tự như trường hợp các MO, các orbital lai hóa là những orbital nguyên tử được biến đổi.

Trong việc thành lập các MO định cư của BeH_2 ta đã xuất phát từ sự thừa nhận một cách đơn giản hóa là các hệ số của các MO không định cư đều bằng nhau. Sự thừa nhận này thực ra không hoàn toàn chính xác. Vì vậy các MO thu được cũng không hoàn toàn là định cư. Tuy nhiên, mặc dù với tính chất gần đúng của sự chấp nhận trên, quan niệm về các orbital định cư tỏ ra rất có giá trị trong sự khảo sát định tính và định lượng về phân tử.

Cũng như trường hợp BeH_2 , đối với các phân tử như BH_3 hay CH_4 , qua phép biến đổi ta cũng có thể thu được các orbital định cư từ các MO không định cư. Những orbital này cũng suy biến và mô tả một cách gần đúng các liên kết định cư.

§ 5. CÁC MÔ HÌNH KHÁC NHAU VỀ LIÊN KẾT

I - MÔ HÌNH LIÊN KẾT HAI TÂM

Trong phần trên ta đã thấy các MO không định cư có thể được chuyển về các orbital định cư.

Trong trường hợp đơn giản nhất, các MO định cư thu được phản ánh quan hệ liên kết giữa từng cặp hai nguyên tử đứng cạnh nhau. Khi đó, nhiều tính chất xác định

ε: của một phân tử nhiều nguyên tử có thể được mô tả bởi một tập hợp các liên kết hai tâm.

Sau này ta sẽ thấy là mô hình liên kết hai tâm không phải luôn luôn ứng dụng được và khi đó ta phải sử dụng mô hình liên kết ba tâm hay nhiều tâm mà trong đó các MO được thành lập từ các AO của ba hay nhiều nguyên tử trong phân tử.

- Trước hết, trong phần này ta xét mô hình liên kết hai tâm.

Trong phân tử nhiều nguyên tử, liên kết hai tâm được mô tả bởi các MO định cư chứa các AO và các orbital lai hóa của từng cặp hai nguyên tử.

- BeH₂ là một thí dụ về loại phân tử này mà ta đã nói ở trên.

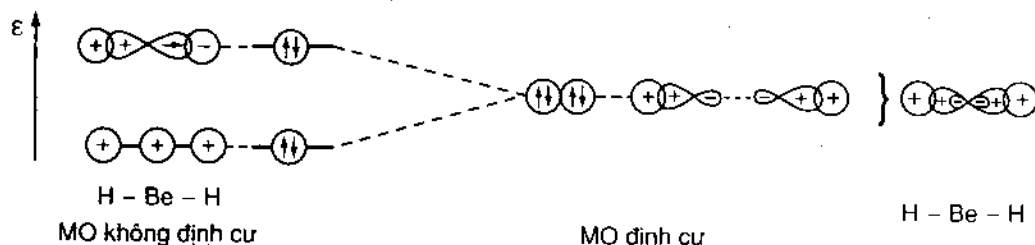
Trong mục trước ta đã xét về sự hình thành các MO không định cư trong phân tử BeH₂ và các mức năng lượng tương ứng.

Orbital liên kết σ_g được hình thành từ sự tổ hợp tuyến tính orbital 2s của Be và các orbital 1s₁, 1s₂ của các nguyên tử H₁ và H₂.

Orbital σ_z được hình thành từ sự tổ hợp tuyến tính orbital 2p_z của Be và các orbital 1s của hai nguyên tử H.

Mặt khác, trên cơ sở của mô hình liên kết hai tâm các liên kết hai tâm của BeH₂ được hình thành từ sự xen phủ các orbital lai hóa sp của Be với các orbital 1s của H.

Hai cách khảo sát trên về các liên kết trong BeH₂ được tóm tắt trong hình dưới đây:



Hình 7-64. Mô hình về liên kết không định cư và liên kết định cư trong phân tử BeH₂.

- Cũng tương tự, trong các phân tử BH₃ và CH₄, trên cơ sở của mô hình liên kết hai tâm, các orbital hai tâm được hình thành từ sự xen phủ ba orbital lai hóa sp² của B cũng như bốn orbital lai hóa sp³ của C với các orbital 1s của H.

Mô hình liên kết hai tâm cũng được ứng dụng đối với nhiều hợp chất hydrocarbon không no (alken, alkin). Ở những phân tử này, ngoài các orbital hai tâm σ còn có orbital hai tâm π.

Các orbital hai tâm σ ta đã nói đến trong các thí dụ trên. Đối tượng chính ta cần xét ở đây là orbital π. Đối với việc khảo sát các mức năng lượng, để đơn giản ta cũng chỉ chú ý đến các orbital π vì các orbital σ thường bền vững hơn nhiều so với các orbital π. Những điện tử hoạt động về mặt hóa học cũng như về mặt quang phổ thường là những điện tử π.

- Trước hết ta xét **phân tử C₂H₄**.

Hệ thống σ của phân tử phẳng C₂H₄ có thể được đặc trưng bởi các liên kết σ,

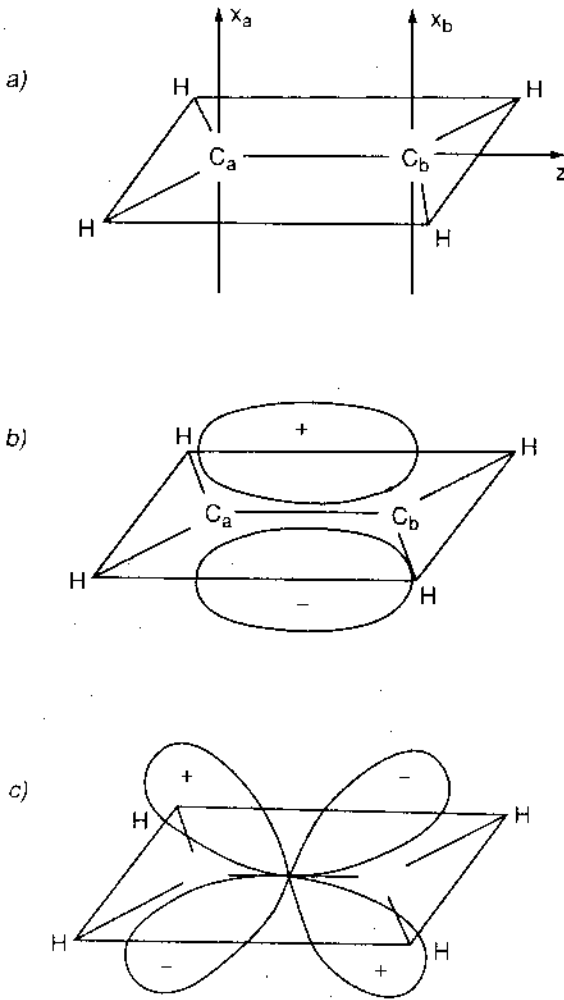
xuất hiện do sự xen phủ các orbital lai hóa sp^2 của cacbon với nhau và với các orbital s của hydro.

Mỗi nguyên tử C còn một orbital $2p_x$, có trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử (hình 7-65a). Sự tổ hợp hai orbital này thuộc hai nguyên tử C cho orbital liên kết $\psi(\pi)$ và orbital phản liên kết $\psi(\pi^*)$, viết tắt là π và π^* .

$$\psi(\pi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_a + x_b)$$

$$\psi(\pi^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_a - x_b)$$

Dạng của các MO này được trình bày trong hình 7-65, (b, c).



Hình 7-65. Hệ thống tọa độ quy ước (a) và dạng các orbital liên kết π (b) và phản liên kết π^* (c) của C_2H_4 .

Sự xác định năng lượng các orbital π và π^* cũng được thực hiện như trường hợp phân tử H_2^+ .

$$\begin{aligned} E_\pi &= \int \psi_\pi \hat{H} \psi_\pi d\tau \\ &= \frac{1}{2} \int (x_a + x_b) \hat{H} (x_a + x_b) d\tau \\ &= \alpha + \beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\pi^*} &= \int \psi_{\pi^*} \hat{H} \psi_{\pi^*} d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \int (x_a - x_b) \hat{H} (x_a - x_b) d\tau \\ &= \alpha - \beta \end{aligned}$$

Giản đồ các mức năng lượng đối với các orbital π và π^* của C_2H_4 cũng giống như giản đồ năng lượng đối với các orbital σ và σ^* của H_2^+ hay của H_2 .

Mười trong 12 điện tử hóa trị trong phân tử C_2H_4 được sử dụng cho các liên kết σ : Hai điện tử còn lại sẽ chiếm cứ orbital π . Ứng với cấu hình $(\pi)^2$, ở trạng thái cơ bản ta có một liên kết π .

- Trạng thái kích thích thứ nhất của C_2H_4 thu được khi một điện tử ở orbital π được chuyển lên orbital π^* ứng với cấu hình $(\pi)^1 (\pi^*)^1$. Ứng với bước chuyển dịch này, trên quang phổ của C_2H_4 ta có đám hấp thụ tại số sóng $\bar{\nu} = 60600 \text{ cm}^{-1}$,

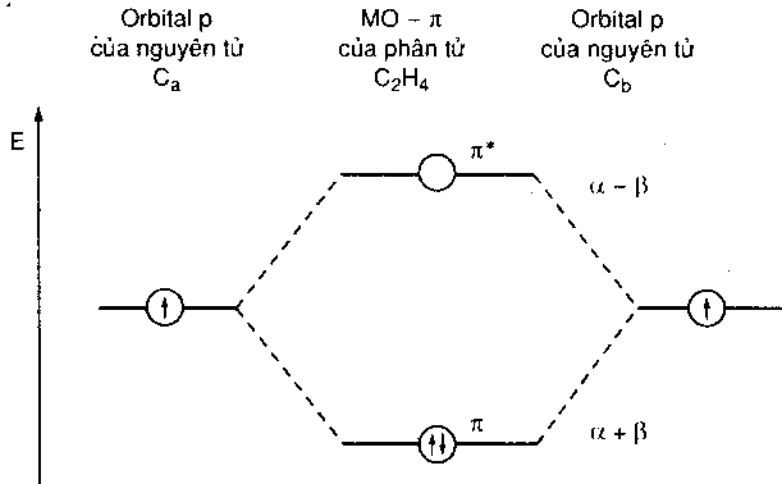
tương ứng với một năng lượng bằng $174 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Từ đó ta có thể xác định được giá trị của β :

$$E_{\pi^*} - E_{\pi} = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = 174 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

hay
$$\beta = -30300 \text{ cm}^{-1} = -87 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

- Tiếp theo ta xét **phân tử C_2H_2**

Cấu trúc của C_2H_2 được trình bày trong hình 7-67. Với hai orbital lai hóa sp , mỗi nguyên tử C tham gia tạo thành hai liên kết σ với nhau và với một nguyên tử H.



Hình 7-66. Năng lượng tương đối của các orbital p trong C_2H_2 .

Hai orbital $2p_x$ và $2p_y$ thẳng góc với trục liên kết tham gia tạo thành các orbital π .

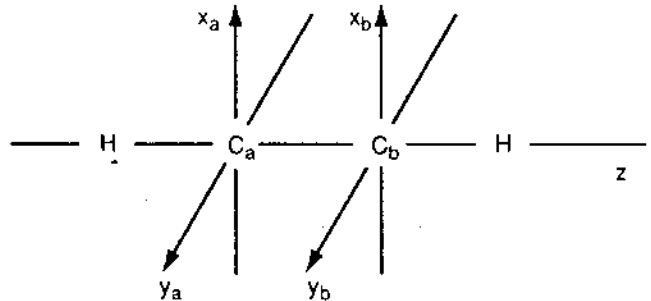
Các orbital này cũng có biểu thức giải tích như biểu thức giải tích của các orbital trong các phân tử hai nguyên tử dị hạch.

$$\psi(\pi_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_a + x_b)$$

$$\psi(\pi_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_a + y_b)$$

$$\psi(\pi_x^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_a - x_b)$$

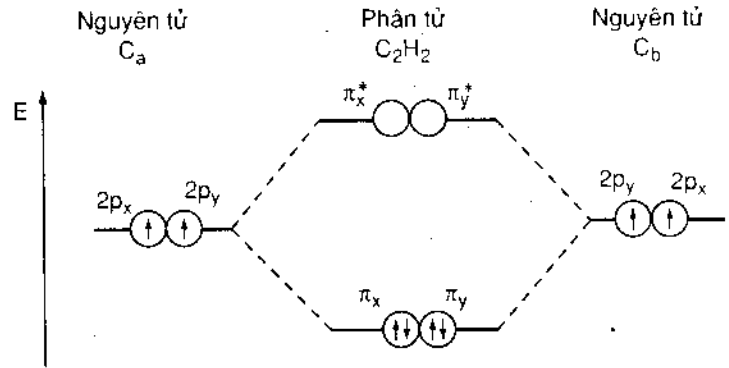
$$\psi(\pi_y^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (y_a - y_b)$$



Hình 7-67. Hệ thống tọa độ quy ước đối với C_2H_2 .

Giản đồ các mức năng lượng tương ứng được trình bày trong hình 7-68.

Hình 7-68. Năng lượng tương đối của các orbital p trong phân tử C_2H_2 .

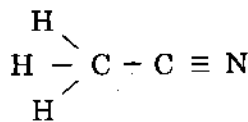


Sáu trong 10 điện tử hóa trị của C_2H_2 tạo thành các liên kết σ . Ở trạng thái cơ bản, 4 điện tử còn lại được phân bố trên các orbital π_x và π_y (suy biến). Ứng với cấu hình $(\pi_x)^2 (\pi_y)^2$ phân tử có hai liên kết π .

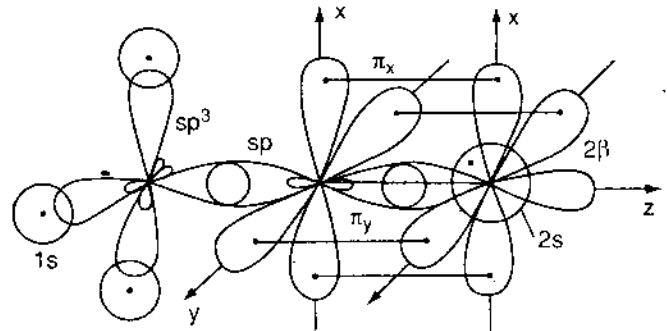
Cùng với một liên kết σ , giữa hai nguyên tử C như vậy có tất cả ba liên kết. Năng lượng liên kết của nhóm $C \equiv C$ ở đây bằng $199,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và độ dài liên kết $C \equiv C$ bằng $1,21 \text{ \AA}$.

- Dưới đây ta xét **phân tử CH_3CN**

Phân tử axêtonitril có nhóm chức nitril $C \equiv N$, một nhóm chức quan trọng trong hóa học hữu cơ. Cấu tạo của phân tử có thể được biểu diễn như hình 7-69. Các liên kết π trong nhóm $C \equiv N$ cũng được hình thành giống như trường hợp $C \equiv C$. $C \equiv N$ có năng lượng liên kết bằng $212,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (lớn hơn năng lượng liên kết $C \equiv C$) và có độ dài liên kết là $1,14 \text{ \AA}$.



Hình 7-69. Phân tử CH_3CN .



- Cuối cùng ta xét **phân tử H_2CO** , một thí dụ về loại phân tử có nhóm chức cacbonyl $C = O$.

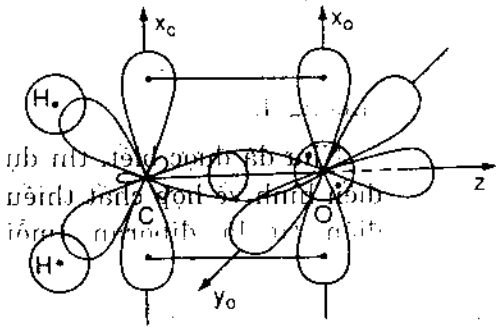
Các liên kết σ ở đây được coi là hình thành từ ba orbital lai hóa sp^2 của C với hai orbital $1s$ của hai nguyên tử H và orbital $2p_z$ của O (hình 7-70). Orbital $2p$ còn lại của C tổ hợp với orbital $2p_x$ của O tạo thành các orbital phân tử π .

$$\psi(\pi_x) = c_1 x_C + c_2 x_O$$

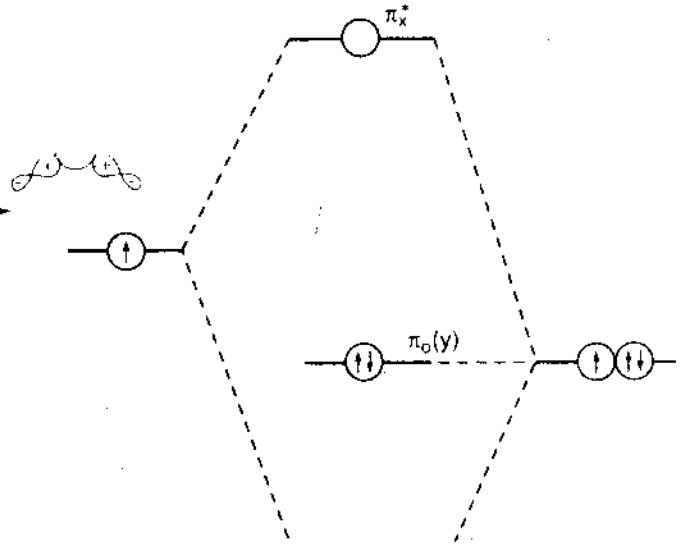
$$\psi(\pi_x^*) = c_3 x_C - c_4 x_O$$

Vì oxy âm điện hơn carbon nên ta có thể chờ đợi là :

$$c_2^2 > c_1^2 \text{ và } c_3^2 > c_4^2$$



Hình 7-70. Phân tử H₂CO.



Hình 7-71. Giản đồ năng lượng các orbital phân tử π của H₂CO.

Orbital 2p_y còn lại của ôxy trở thành orbital phân tử không liên kết $\pi_{o(y)}$;

Hình 7-71 biểu diễn giản đồ năng lượng các orbital phân tử π của H₂CO.

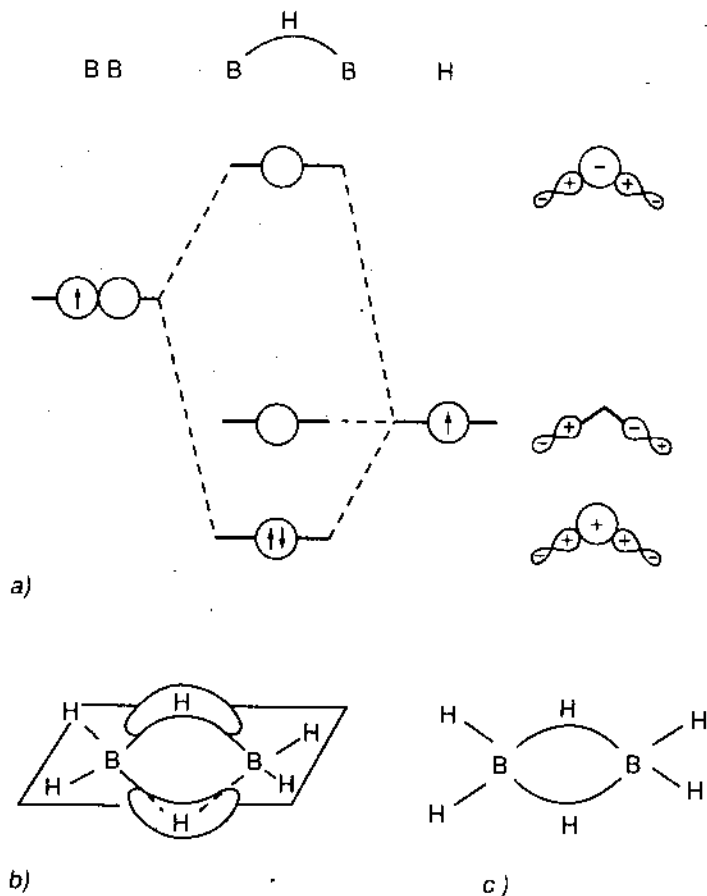
Phân tử H₂CO có 12 điện tử hóa trị (4 của C, 2 của các nguyên tử H, 6 của O). Sáu điện tử trong số đó tham gia tạo thành các liên kết σ , hai điện tử chiếm cứ orbital 2s của ôxy tạo thành cặp điện tử tự do. Bốn điện tử còn lại sẽ chiếm cứ các orbital π . Trạng thái cơ bản của phân tử có cấu hình : $(\pi_x)^2 (\pi_{o(y)})^2$. Giữa hai nguyên tử C và O có một liên kết σ và một liên kết π ứng với cấu hình điện tử được biểu diễn một cách quen thuộc như hình 7-70.

Nhóm cacbonyl C = O có mặt trong nhiều loại hợp chất hữu cơ như aldehyt, xeton, axit, amit. Năng lượng liên kết C = O trong H₂CO bằng 166 kcal.mol⁻¹. Khi các liên kết C - H được thay bằng các liên kết C - C thì năng lượng liên kết C = O tăng. Giá trị trung bình của năng lượng này đối với aldehyt là 176 kcal.mol⁻¹, đối với xeton là 179 kcal.mol⁻¹. Độ dài liên kết trung bình của C = O (1,22Å) có giá trị nằm giữa C ≡ O (1,13Å) và C - O (1,43Å).

Nhóm cacbonyl có đám hấp thụ đặc trưng trên quang phổ hấp thụ phân tử tại bước sóng trong khoảng từ 2700 đến 3000Å xuất hiện do sự chuyển dịch (kích thích) điện tử từ orbital không liên kết $\pi_{o(y)}$ lên orbital phân liên kết π_x^* , được gọi là sự chuyển dịch $n \rightarrow \pi^*$.

II - MÔ HÌNH LIÊN KẾT BA TÂM

Mô hình liên kết ba tâm được Longuet - Higgins đưa ra năm 1949. Ở đây các orbital phân tử định cư được hình thành từ sự tham gia tổ hợp các orbital nguyên tử của ba nguyên tử xác định trong phân tử. Sự tổ hợp tuyến tính ba orbital nguyên tử sẽ dẫn đến sự hình thành ba orbital phân tử định cư. Mô hình liên kết định cư thích hợp trong



Hình 7-72. a) Các MO ba tâm của điboran.
 b) Mô hình liên kết trong phân tử điboran.
 c) Cách biểu diễn công thức của điboran.

trên cho orbital liên kết ψ_1 , orbital không liên kết ψ_2 và orbital phản liên kết ψ_3 (hình 7-72).

Ứng với mỗi liên kết ba tâm ở đây có hai điện tử. Hai điện tử này sẽ chiếm cứ orbital liên kết và do đó ta có cấu hình điện tử vững bền. Liên kết trên như vậy được gọi là **liên kết ba tâm hai điện tử**.

Theo quan điểm trước kia thì đối với xênon, năng lượng kích thích cần thiết để tạo thành một trạng thái lai hóa pd là quá lớn, do đó xênon không thể tham gia liên kết. Tuy nhiên, trong thời gian mới đây người ta đã thành công trong việc điều chế một số hợp chất của xênon trong đó có XeF_2 .

- Như ta đã biết, XeF_2 là thí dụ điển hình về hợp chất thừa điện tử. Ở đây với mô hình về liên kết ba tâm người ta có thể giải thích được trạng thái liên kết trong phân tử mà không cần phải mở rộng lớp hóa trị (sử dụng phân lớp $2d$).

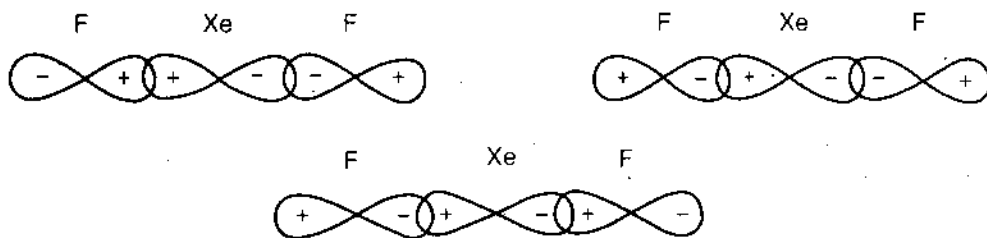
Do sự xen phủ orbital p của Xe với hai orbital p của hai nguyên tử F cũng xuất hiện ba orbital phân tử (hình 7-73), trong đó orbital liên kết và orbital không liên kết bị chiếm bởi hai điện tử của Xe và hai điện tử của hai nguyên tử F. Ở đây ta có liên kết **ba tâm bốn điện tử**.

việc giải thích quan hệ liên kết trong những phân tử thiếu điện tử hay thừa điện tử đã được nói đến ở chương 4.

Như đã được biết, thí dụ điển hình về hợp chất thiếu điện tử là điboran (mỗi nguyên tử H trung tâm, nằm bên trên hay bên dưới mặt phẳng phân tử, liên kết với hai nguyên tử B).

Theo lý thuyết về các orbital phân tử định cư thì trạng thái điện tử của B_2H_6 được giải thích bằng bốn liên kết hai tâm của các nguyên tử B với các nguyên tử H ở hai đầu phân tử và hai liên kết ba tâm B - H - B. Mỗi orbital ba tâm này được hình thành từ sự tổ hợp hai orbital lai hóa sp^3 của hai nguyên tử B và orbital $1s$ của một nguyên tử H trung tâm.

Sự tổ hợp ba orbital



Hình 7-73. MO liên kết, không liên kết và phản liên kết của XeF₂.

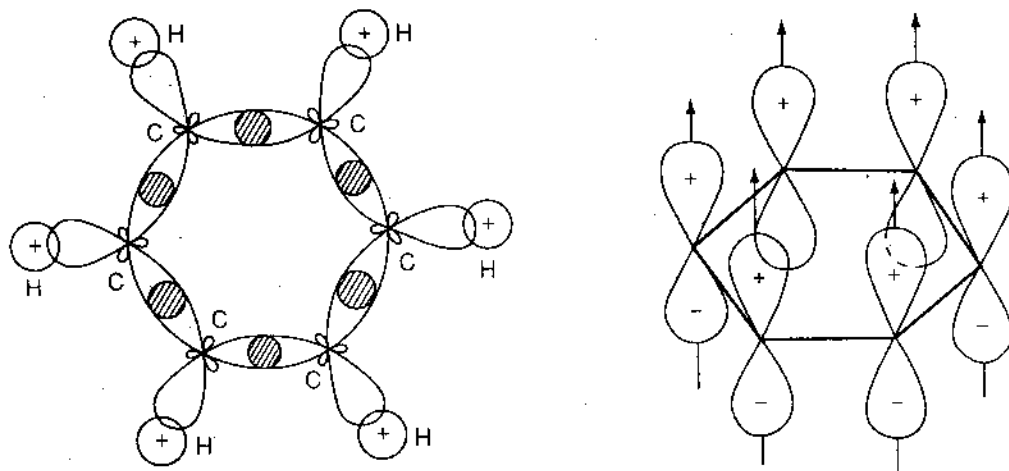
III - MÔ HÌNH LIÊN KẾT NHIỀU TÂM

Đối với những phân tử đã được nói đến ở trên, các MO không định cư có thể được chuyển thành các MO định cư và phân tử có thể được mô tả bằng những liên kết định cư hai tâm (hoặc ba tâm như trường hợp B₂H₆, XeF₂). Điều này không phải là có thể thực hiện được đối với mọi phân tử.

Đối với nhiều phân tử, đặc biệt là đối với nhiều phân tử phẳng liên hợp vòng, trong khi các liên kết σ có thể biểu diễn một cách gần đúng bằng những MO định cư thì sự biến đổi các orbital phân tử π không định cư thành các MO hai tâm tương đương là không thực hiện được. Trong những trường hợp này các liên kết chỉ có thể được mô tả dưới dạng các liên kết nhiều tâm không định cư.

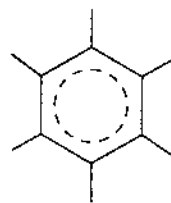
Thí dụ điển hình về trường hợp này là phân tử benzen mà ta đã nói đến trong chương 4. Theo công thức cấu tạo kinh điển, trong phân tử benzen có sự luân phiên giữa những liên kết đơn và những liên kết đôi. Tuy nhiên, như chúng ta đã biết mô hình này không phản ánh đúng trạng thái liên kết thực của benzen.

- Theo thuyết MO, trong phân tử benzen các liên kết hai tâm σ có thể coi là được hình thành bởi sự xen phủ các orbital lai hóa sp² của mỗi nguyên tử C với hai orbital này (sp²) của các nguyên tử C bên cạnh và với orbital 1s của nguyên tử H (hình 7-74a). Những liên kết σ này được phân bố trong một mặt phẳng và tạo với nhau những góc 120°. Điều này giải thích cấu tạo phẳng của phân tử benzen.



Hình 7-74. Phân tử benzen.

Mỗi nguyên tử C còn một orbital p . Những orbital này đứng thẳng góc với mặt phẳng phân tử và xen phủ với nhau tạo thành một hệ thống liên kết π thống nhất 6 tâm (hình 7-74b).



Trên cơ sở của mô hình này, trạng thái liên kết của benzen có thể được diễn tả tượng trưng bằng công thức bên cạnh. Trong phần tiếp theo ta sẽ tìm hiểu về cách khảo sát liên kết π nhiều tâm bằng phương pháp gần đúng Hückel.

§ 6. PHƯƠNG PHÁP HÜCKEL VÀ CÁC ORBITAL PHÂN TỬ π KHÔNG ĐỊNH CƯ

I - PHƯƠNG PHÁP GẦN ĐÚNG HÜCKEL

Trên cơ sở của phương pháp $MO-LCAO$, các orbital phân tử nhiều tâm không định cư phải được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các orbital của nhiều nguyên tử. Thí dụ đối với trường hợp benzen, các orbital phân tử π được thành lập từ sự tổ hợp của 6 orbital p có trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử của 6 nguyên tử cacbon. Sự tổ hợp của 6 orbital này (ký hiệu là φ_r , với $r = 1, 2, \dots, 6$) sẽ cho 6 MO : $\psi_i(\pi)$ với $i = 1, 2, \dots, 6$.

$$\psi_1(\pi) = c_{11}\varphi_1 + c_{12}\varphi_2 + c_{13}\varphi_3 + c_{14}\varphi_4 + c_{15}\varphi_5 + c_{16}\varphi_6$$

Việc xác định các hệ số c_{ir} và các mức năng lượng ứng với các MO trên được thực hiện trên cơ sở của phép tính biến thiên đã được nói đến ở chương 5.

Để đơn giản hóa các phép tính Hückel (Hüch-ken, 1931) đưa ra một số quy tắc gần đúng (hay phép rút gọn), chủ yếu là bỏ qua những tương tác yếu giữa các điện tử trong phân tử. Phương pháp gần đúng tính các $MO-\pi$ không định cư cũng như các mức năng lượng tương ứng này được gọi là phương pháp gần đúng Hückel hay phương pháp Huckel. Khi nói đến phương pháp Hückel ta cần hiểu đây chỉ là một biến thể hay một sự đơn giản hóa phương pháp cơ bản $MO-LCAO$ áp dụng trong việc khảo sát các $MO-\pi$ không định cư. Cũng vì vậy, phương pháp Hückel còn được gọi là *phương pháp MO-Hückel*.

Dưới đây là **những quy tắc gần đúng Hückel**:

1. Tất cả các *tích phân xen phủ* đều có thể được coi bằng không (ngay cả đối với những hàm sóng của các nguyên tử r và s đứng cạnh nhau).

$$S_{rs} = \int \varphi_r \varphi_s d\tau = 0$$

2. Tất cả các *tích phân Coulomb* đều có thể được thừa nhận là bằng nhau.

$$H_{rr} = \int \varphi_r \hat{H} \varphi_r d\tau = \alpha$$

3. Các *tích phân trao đổi* đều có thể coi là bằng nhau đối với các nguyên tử r và s đứng cạnh nhau và bằng không đối với các nguyên tử r và s không đứng cạnh nhau.

$$H_{rs} = \int \varphi_r \hat{H} \varphi_s d\tau = \beta \quad (r \text{ và } s \text{ kề nhau})$$

$$H_{rs} = \int \phi_r \hat{H} \phi_s \, d\tau = 0 \quad (r \text{ và } s \text{ không kề nhau})$$

Với phương pháp gần đúng Hückel, năng lượng của các MO có thể được biểu diễn một cách đơn giản chỉ bằng hai thông số là tích phân Coulomb α và tích phân trao đổi β với dạng :

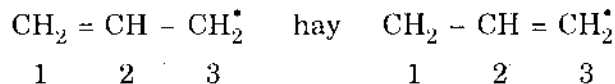
$$E = \alpha + m\beta, \quad \text{trong đó } m \text{ là một hệ số.}$$

Mặc dù chỉ với một số quy tắc gần đúng được thừa nhận, phương pháp Hückel tỏ ra rất có hiệu quả trong việc khảo sát các hệ thơm nói riêng cũng như các hệ liên hợp nói chung và được áp dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu, đặc biệt là trong lĩnh vực nghiên cứu về lý thuyết các phản ứng hữu cơ cũng như trong sinh vật học phân tử vì các phân tử có hệ thống liên kết π không định cư giữ một vai trò quan trọng trong nhiều phản ứng của hóa học hữu cơ và trong các quá trình sinh vật học.

Từ những kết quả nghiên cứu về hệ thống liên kết π bằng phương pháp Hückel người ta đã thiết lập được một số khái niệm mới có ý nghĩa rất lớn trong hóa học hiện đại như *điện tích π* hay *mật độ điện tử π* , *bậc liên kết π* , *chỉ số hóa trị tự do* và trên cơ sở các khái niệm đó đối với mỗi phân tử người ta thành lập một giản đồ, được gọi là *giản đồ phân tử π* . Những giản đồ phân tử π có ý nghĩa lớn trong việc giải thích các tính chất của phân tử cũng như tiên đoán khả năng phản ứng của các hợp chất hữu cơ.

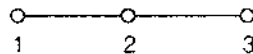
II – HỆ THỐNG LIÊN KẾT π MẠCH HỖ

Gốc allyl. Dưới đây ta áp dụng phương pháp gần đúng Hückel trong việc khảo sát trạng thái của các điện tử π trong gốc tự do allyl.



Tương tự như trường hợp benzen, gốc allyl có thể được diễn tả bằng hai công thức hoàn toàn tương đương trên. Điều này cũng đã nói lên là các liên kết π trong phân tử là không định cư.

Ở đây các liên kết σ được coi là các liên kết định cư và cũng được coi là không có những tương tác với các liên kết π . Ta chỉ xét trạng thái của các điện tử π trong phân tử.



Các orbital phân tử π (ký hiệu là $\psi(\pi)$ hay một cách đơn giản là ψ), thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các orbital p của các nguyên tử carbon, có dạng :

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

trong đó ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 là những hàm sóng của các điện tử p trong các nguyên tử carbon 1, 2 và 3 mà dạng của chúng đã được biết (xem phần nguyên tử).

Sự tổ hợp ba orbital ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 sẽ cho ba orbital phân tử ψ_1, ψ_2, ψ_3 .

8.900.90

Trước hết ta cần phải xác định các MO trên, nghĩa là phải xác định các hệ số c_1, c_2, c_3 đối với mỗi orbital này và các mức năng lượng tương ứng E_1, E_2, E_3 .

Như ta đã biết (chương 5) trên cơ sở của phép tính biến thiên ta có hệ phương trình thế kỷ :

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_{11} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{11}) c_1 + (\mathbf{H}_{12} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{12}) c_2 + (\mathbf{H}_{13} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{13}) c_3 &= 0 \\ (\mathbf{H}_{21} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{21}) c_1 + (\mathbf{H}_{22} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{22}) c_2 + (\mathbf{H}_{23} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{23}) c_3 &= 0 \\ (\mathbf{H}_{31} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{31}) c_1 + (\mathbf{H}_{32} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{32}) c_2 + (\mathbf{H}_{33} - \mathbf{E}\mathbf{S}_{33}) c_3 &= 0 \end{aligned}$$

Trong hệ phương trình trên, các tích phân chuẩn hóa bằng 1 :

$$\mathbf{S}_{11} = 1, \quad \mathbf{S}_{22} = 1, \quad \mathbf{S}_{33} = 1;$$

ngoài ra, theo các quy tắc gần đúng Hückel ta có :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{13} &= \mathbf{H}_{31} = 0 \\ \mathbf{H}_{11} &= \mathbf{H}_{22} = \mathbf{H}_{33} = \alpha \\ \mathbf{H}_{12} &= \mathbf{H}_{21} = \mathbf{H}_{23} = \mathbf{H}_{32} = \beta \\ \mathbf{S}_{12} &= \mathbf{S}_{21} = \mathbf{S}_{23} = \mathbf{S}_{32} = \mathbf{S}_{13} = \mathbf{S}_{31} = 0 \end{aligned}$$

Từ đó, hệ phương trình trên sẽ trở nên đơn giản và có dạng :

$$\begin{cases} (\alpha - E) c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E) c_2 + \beta c_3 &= 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E) c_3 &= 0 \end{cases}$$

Chia cả ba phương trình cho β và đặt :

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x \tag{1}$$

ta sẽ có:

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 &= 0 \\ c_2 + xc_3 &= 0 \end{cases} \tag{2}$$

Như ta đã biết, hệ phương trình này có các nghiệm khác không, khi định thức lập từ các hệ số của các ẩn số trong hệ phương trình bằng không, nghĩa là :

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} &= x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = \\ &= x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0 \end{aligned}$$

Từ đó ta tìm được trị số của x :

$$\begin{aligned} x_1 &= 0 \\ x_2 &= -\sqrt{2} \\ x_3 &= \sqrt{2} \end{aligned}$$

Thay những trị số của x thu được ($x_1 = 0, x_2 = -\sqrt{2}, x_3 = \sqrt{2}$) vào hệ thức (1) ta thu được các biểu thức về năng lượng ứng với ba MO của hệ điện tử π :

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha \\ E_2 &= \alpha + \sqrt{2} \beta \\ E_3 &= \alpha - \sqrt{2} \beta \end{aligned}$$

Biểu thức thứ nhất không chứa tích phân trao đổi β . Năng lượng của điện tử trên MO tương ứng thực tế cũng bằng năng lượng của điện tử khi còn ở trong các nguyên tử cô lập. Như ta đã biết, orbital này được gọi là orbital không liên kết.

Vì α cùng như β đều âm và $|\alpha| \gg |\beta|$ nên mức năng lượng E_2 là mức thấp nhất, ứng với orbital vững bền nhất tức là orbital liên kết.

Ta dễ dàng thấy rằng mức năng lượng E_3 là mức năng lượng lớn nhất ứng với orbital phân liên kết.

Giản đồ các mức năng lượng được biểu diễn trong hình 7-75.

Trong góc tự do allyl C_3H_5 hai điện tử π sẽ chiếm cứ MO liên kết và một điện tử thứ ba sẽ chiếm cứ MO không liên kết. Trạng thái cơ bản của C_3H_5 sẽ là $(\pi)^2 (\pi)^1$, ứng với 1 liên kết π .

Tiếp theo ta xác định các hệ số trong các biểu thức của hàm sóng.

Trước hết ta sử dụng điều kiện chuẩn hóa hàm sóng:

$$\int \psi^2 dv = \int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + c_3 \varphi_3)^2 dv = 1$$

Từ đó ta có:

$$\begin{aligned} c_1^2 \int \varphi_1^2 dv + c_2^2 \int \varphi_2^2 dv + c_3^2 \int \varphi_3^2 dv + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dv + 2c_2 c_3 \int \varphi_2 \varphi_3 dv + \\ + 2c_1 c_3 \int \varphi_1 \varphi_3 dv = 1 \end{aligned}$$

Một mặt, vì các hàm sóng nguyên tử $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ đã chuẩn hóa và mặt khác, theo phương pháp gần đúng Hückel các tích phân xen phủ đều được thừa nhận bằng không nên từ điều kiện chuẩn hóa trên ta có:

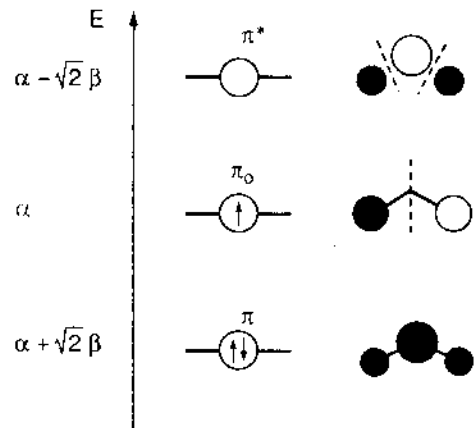
$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad (3)$$

- Ta cần chú ý là, từ điều kiện chuẩn hóa và từ sự thừa nhận tích phân xen phủ bằng không, nên trong trường hợp chung:

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_n \varphi_n$$

ta luôn luôn có:

$$c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1 \quad (4)$$



Hình 7-75. Giản đồ các mức năng lượng ứng với các orbital p trong C_3H_5 . (Vòng tròn biểu diễn orbital p, vòng đen: phần dương ở phía trên, vòng trắng: phần dương ở phía dưới mặt giấy).

93
 89
 88
 87
 86
 85
 84
 83
 82
 81
 80
 79
 78
 77
 76
 75
 74
 73
 72
 71
 70
 69
 68
 67
 66
 65
 64
 63
 62
 61
 60
 59
 58
 57
 56
 55
 54
 53
 52
 51
 50
 49
 48
 47
 46
 45
 44
 43
 42
 41
 40
 39
 38
 37
 36
 35
 34
 33
 32
 31
 30
 29
 28
 27
 26
 25
 24
 23
 22
 21
 20
 19
 18
 17
 16
 15
 14
 13
 12
 11
 10
 9
 8
 7
 6
 5
 4
 3
 2
 1

Theo kết quả ở trên, ứng với orbital không liên kết ta có $x = 0$. Thay trị số này vào hệ phương trình (2) ta sẽ được:

$$c_2 = 0 \text{ và } c_1 + c_3 = 0 \text{ hay } c_3 = -c_1$$

Kết hợp với điều kiện (3) ta có

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Tóm lại, đối với orbital không liên kết ta có:

$$\psi_1 = \pi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3$$

- Cùng theo cách trên, đối với orbital liên kết ($x = -\sqrt{2}$) ta thu được:

$$c_1 = c_3 = \frac{1}{2}$$

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

và :

$$\psi_2 = \pi = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

- Đối với orbital phản liên kết ($x = \sqrt{2}$) ta có:

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{2}$$

$$c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

và :

$$\psi_3 = \pi^* = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

Các MO có thể được biểu diễn một cách tượng trưng bằng sự xen phủ các orbital p. Trong hình 7-75, ta biểu diễn các orbital p bằng những vòng tròn (nhìn từ trên xuống) vòng đen, nếu phần dương của orbital ở phía trên mặt giấy, vòng trắng nếu phần âm ở phía dưới.

Thí dụ trên cho phép ta hiểu một cách cụ thể về phương pháp gần đúng Hückel và sự áp dụng phương pháp này trong việc khảo sát trạng thái điện tử của hệ liên kết π không định cư. Ta có thể tóm tắt như sau:

- Từ việc giải định thức thế kỷ, người ta xác định được các giá trị của x. Sau đó từ giá trị của x ($x = \frac{\alpha - E}{\beta}$) ta dễ dàng thu được các mức năng lượng của hệ điện tử π

với dạng:

$$E = \alpha + m\beta \quad (m \text{ là hệ số, } m = -x).$$

- Cũng từ việc thay giá trị của x vào hệ phương trình thế kỷ và chú ý đến hệ thức:

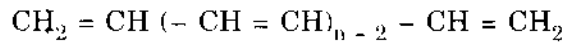
$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_n^2 = 1$$

ta sẽ xác định được các hệ số $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ của các hàm sóng mô tả các trạng thái của hệ điện tử π .

- Cuối cùng, từ việc xếp các điện tử trên các orbital theo thứ tự năng lượng tăng dần và trên cơ sở của nguyên lý Pauli ta thu được cấu hình điện tử π của phân tử ở trạng thái cơ bản.

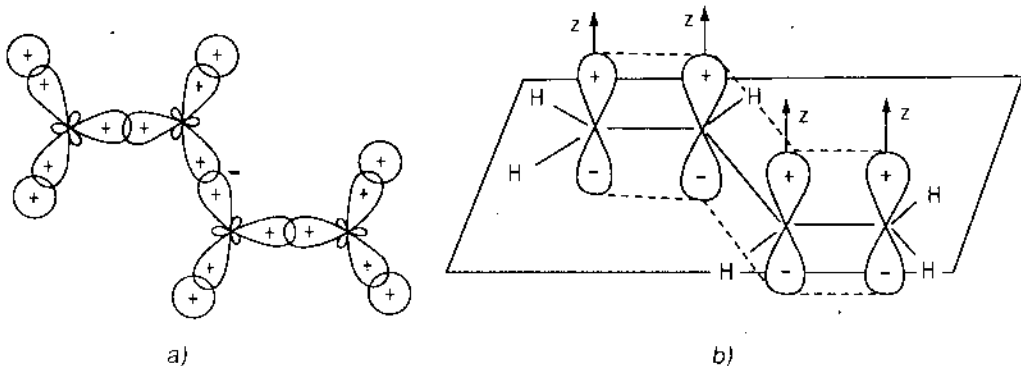
- Bậc của phương trình đại số (bậc lũy thừa cao nhất của x) bằng số orbital nguyên tử tham gia tổ hợp. Vì vậy, về nguyên tắc, đối với những phân tử nhiều nguyên tử, việc xác định giá trị của x đòi hỏi phải giải phương trình đại số cấp cao. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp việc tính toán sẽ đơn giản hơn nếu ta chú ý đến tính chất đối xứng của phân tử, (ta sẽ xét cụ thể hơn trong bài toán về phân tử benzen).

Butadien. Tiếp theo ta xét phân tử butadien $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, một thí dụ về các hợp chất polyen liên hợp mạch hở $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n-2}$:



Cũng như các hệ thống liên hợp khác, hệ thống σ của *trans*-butadien có thể được mô tả bằng các liên kết σ định cư tạo bởi các orbital lai hóa sp^2 của các nguyên tử cacbon và các orbital $1s$ của những nguyên tử hydro (hình 7-76a).

Mỗi nguyên tử cacbon còn một orbital p (quy ước gọi là orbital p_z) có trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử. Các orbital này tương tác với nhau tạo thành hệ điện tử π (hình 7-76b).



Hình 7-76. Liên kết trong butadien.

a) Hệ thống σ , b) Hệ thống π .

Dưới đây ta khảo sát các trạng thái của các điện tử π trong phân tử bằng phương pháp Hückel.

Như chúng ta đã biết, trên cơ sở của phương pháp *MO-LCAO* các orbital phân tử của hệ thống điện tử π ở đây được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính bốn orbital $2p_z$

của bốn nguyên tử cacbon. Sự tổ hợp bốn hàm sóng này sẽ cho bốn MO : $\psi_i(\pi)$ với $i = 1, 2, 3, 4$.

$$\psi_i(\pi) = c_{i1} \varphi_1 + c_{i2} \varphi_2 + c_{i3} \varphi_3 + c_{i4} \varphi_4$$

Trên cơ sở của phép tính biến thiên, ở đây ta có hệ phương trình thế kỷ :

$$\begin{cases} (\mathbf{H}_{11} - \mathbf{E}S_{11})c_1 + (\mathbf{H}_{12} - \mathbf{E}S_{12})c_2 + (\mathbf{H}_{13} - \mathbf{E}S_{13})c_3 + (\mathbf{H}_{14} - \mathbf{E}S_{14})c_4 = 0 \\ (\mathbf{H}_{21} - \mathbf{E}S_{21})c_1 + (\mathbf{H}_{22} - \mathbf{E}S_{22})c_2 + (\mathbf{H}_{23} - \mathbf{E}S_{23})c_3 + (\mathbf{H}_{24} - \mathbf{E}S_{24})c_4 = 0 \\ (\mathbf{H}_{31} - \mathbf{E}S_{31})c_1 + (\mathbf{H}_{32} - \mathbf{E}S_{32})c_2 + (\mathbf{H}_{33} - \mathbf{E}S_{33})c_3 + (\mathbf{H}_{34} - \mathbf{E}S_{34})c_4 = 0 \\ (\mathbf{H}_{41} - \mathbf{E}S_{41})c_1 + (\mathbf{H}_{42} - \mathbf{E}S_{42})c_2 + (\mathbf{H}_{43} - \mathbf{E}S_{43})c_3 + (\mathbf{H}_{44} - \mathbf{E}S_{44})c_4 = 0 \end{cases}$$

Áp dụng các quy tắc Hückel và chú ý là các tích phân chuẩn hóa bằng 1 ta sẽ thu được hệ phương trình đơn giản hơn:

$$\begin{cases} (\alpha - \mathbf{E})c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \mathbf{E})c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - \mathbf{E})c_3 + \beta c_4 = 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - \mathbf{E})c_4 = 0 \end{cases}$$

Chia tất cả cho β và đặt

$$\frac{\alpha - \mathbf{E}}{\beta} = x \quad (1)$$

ta sẽ có:

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \\ c_3 + xc_4 = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Hệ phương trình này có các nghiệm khác không khi định thức thành lập từ các hệ số trong hệ phương trình bằng không:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Từ đó ta có phương trình:

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

Giải phương trình này ta thu được các nghiệm:

$$x_1 = -1,618; x_2 = -0,618; x_3 = +0,618; x_4 = +1,618$$

Thay các giá trị này vào (1) ta sẽ thu được các giá trị của năng lượng \mathbf{E} ứng với bốn MO cần xác định:

3.888
888
888
888

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 1,618 \beta \\ E_2 = \alpha + 0,618 \beta \\ E_3 = \alpha - 0,618 \beta \\ E_4 = \alpha - 1,618 \beta \end{cases}$$

Ta dễ dàng thấy rằng E_1 và E_2 là năng lượng ứng với các *MO* liên kết (ký hiệu là ψ_1 hay π_1 và ψ_2 hay π_2) còn E_3 và E_4 là năng lượng ứng với các *MO* phản liên kết (ký hiệu là ψ_3 hay π_1^* và ψ_4 hay π_2^*).

Tiếp theo, ta cần xác định các hệ số trong các biểu thức của các hàm sóng phân tử trên.

Trước hết ta xác định các hệ số c_1, c_2, c_3, c_4 trong biểu thức của *MO* liên kết ψ_1 :

Thay giá trị của $x_1 = -1,618$ vào hệ phương trình (2), ta sẽ được :

$$\begin{cases} c_2 = 1,618 c_1 \\ c_1 + c_3 = 1,618 c_2 \\ c_2 + c_4 = 1,618 c_3 \\ c_3 = 1,618 c_4 \end{cases}$$

Cũng như trong trường hợp gốc allyl, kết hợp với hệ thức :

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

và giải hệ phương trình trên ta sẽ xác định được :

$$\begin{aligned} c_1 &= c_4 = 0,3717 \\ c_2 &= c_3 = 0,6015 \end{aligned}$$

Từ đó *MO* ψ_1 hay π_1 có dạng :

$$\psi_1 = 0,3717\varphi_1 + 0,6915\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 + 0,3717\varphi_4$$

Một cách tương tự, ta có thể tính được tất cả các hệ số của các *MO* ψ_2, ψ_3, ψ_4 .

Kết quả ta được:

$$\begin{cases} \psi_1 = \pi_1 = 0,3717\varphi_1 + 0,6015\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 + 0,3717\varphi_4 \\ \psi_2 = \pi_2 = 0,6015\varphi_1 + 0,3717\varphi_2 - 0,3717\varphi_3 - 0,6015\varphi_4 \\ \psi_3 = \pi_1^* = 0,6015\varphi_1 - 0,3717\varphi_2 - 0,3717\varphi_3 + 0,6015\varphi_4 \\ \psi_4 = \pi_2^* = 0,3717\varphi_1 - 0,6015\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 - 0,3717\varphi_4 \end{cases}$$

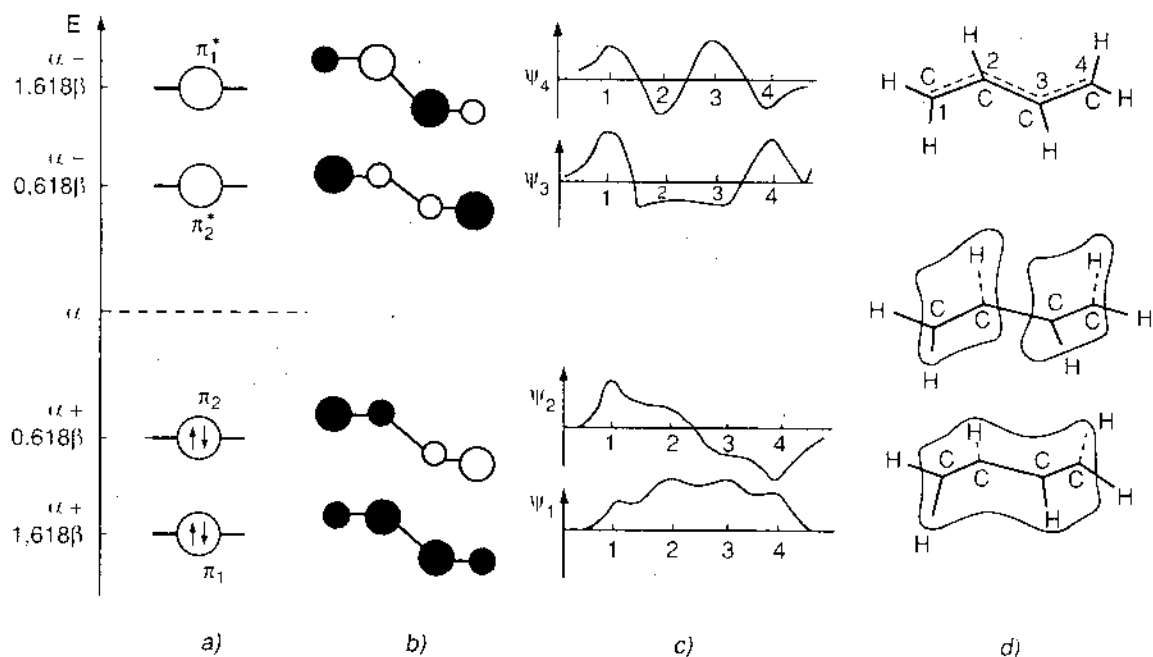
Các *MO* π trong phân tử butadien cũng như giản đồ năng lượng tương đối của các *MO* trên được trình bày trong hình 7-77 (a, b, c).

Ở trạng thái cơ bản, 4 điện tử sẽ chiếm cứ hai orbital liên kết π_1 và π_2 . Sự phân bố mật độ điện tử π trên hai orbital này được trình bày trong hình 7-77 (d).

Mật độ điện tử π tổng hợp của butadien ở trạng thái cơ bản bằng tổng các mật độ điện tử ứng với hai *MO* liên kết trên.

Từ hình 7-77d ta thấy ở khoảng giữa các nguyên tử C_1 và C_2 cũng như ở khoảng giữa các nguyên tử C_3 và C_4 mật độ điện tử có giá trị lớn. Tuy nhiên, ta cũng thấy các

điện tử nay cũng có xác suất khu trú cả trong khoảng giữa các nguyên tử C₂ và C₃. Điều này cho ta thấy là sự mô tả các quan hệ về liên kết trong phân tử butadien nói riêng cũng như trong các polyen nói chung bằng công thức vạch hóa trị kinh điển (giữa C₂ và C₃ chỉ có liên kết σ đơn giản) chỉ là một sự biểu diễn có tính chất định tính gần đúng.



Hình 7-77. Giản đồ năng lượng (a), các MO π (biểu diễn bằng sự xen phủ các orbital p) (b) và bằng đồ thị (c) và sự phân bố mật độ điện tử π trên các MO liên kết trong phân tử butadien.

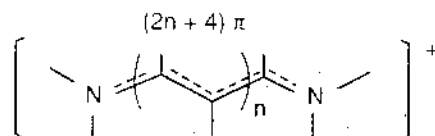
Từ giản đồ năng lượng ta cũng thấy là sự khác nhau giữa mức năng lượng cao nhất có điện tử (π_2) và mức năng lượng thấp nhất còn trống (π_2^*) nhỏ hơn trường hợp phân tử có liên kết π cô lập (đối với êtylen $\pi = \alpha + \beta$, $\pi^* = \alpha - \beta$ và $\pi^* - \pi = -2\beta$).

Vì vậy, tần số hấp thụ ứng với bước chuyển dịch điện tử $\pi \rightarrow \pi^*$ ở đây có giá trị nhỏ hơn. Mạch liên hợp càng dài thì hiệu hai mức năng lượng trên càng giảm và đám hấp thụ tương ứng càng được chuyển dịch về phía bước sóng dài.

Các hợp chất xyanin

Tiếp theo, ta xét thêm trường hợp các phân tử xyanin, một thí dụ điển hình khác về hệ thống liên kết π không vòng mà trong mạch phân tử, ngoài các nguyên tử carbon còn có những nguyên tử nitơ.

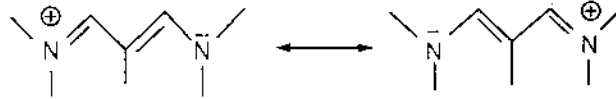
Các phân tử xyanin có cấu tạo phẳng và thường được biểu diễn bằng công thức tổng quát sau đây:



Tương đương với một nhóm methin, mỗi nguyên tử N cũng đóng góp một orbital p vào hệ thống điện tử π .

Trong trường hợp chung, phân tử có $(2n + 4)$ điện tử π ($n =$ số nguyên). Riêng trường hợp trimethin - xyanin ta có $n = 1$ với 6 điện tử π (ngoài 11 liên kết σ trong phân tử).

Giống như trường hợp gốc tự do allyl, trimethin - xyanin có thể biểu diễn bằng hai công thức hoàn toàn tương đương:



Trimethin - xyanin

Ở đây sự tổ hợp 5 orbital p xuất phát từ hai nguyên tử N và ba nguyên tử C cho 5 MO. Trong hình 7-78 các MO này được biểu diễn một cách tượng trưng bằng sự xen phủ các orbital p .

Trong 5 orbital trên có 3 orbital liên kết và hai orbital phản liên kết. Ở trạng thái cơ bản, 6 điện tử sẽ chiếm cứ các orbital liên kết.

Giản đồ năng lượng trên cũng cho thấy là hiệu năng lượng giữa MO tự do thấp nhất và MO cao nhất có điện tử có giá trị nhỏ.

Vì lý do này nên trimethin - xyanin có thể bị kích thích bởi bức xạ có tần số nhỏ và các xyanin có thể được coi là thí dụ điển hình cho các hợp chất màu hữu cơ.

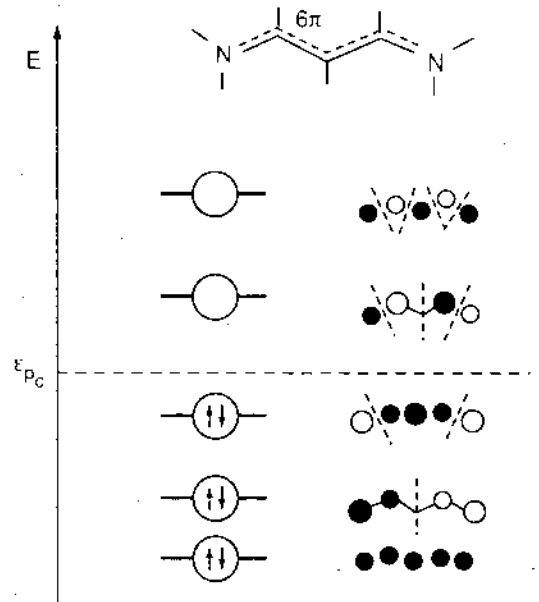
Như chúng ta đã biết, ngoài phương pháp gần đúng Hückel, sự chuyển động của các điện tử trong hệ liên kết π không định cư có thể được khảo sát bằng mô hình "hộp thế" một chiều mà ta đã xét trong phần nguyên tử (mô hình hộp thế Kuhn, phương pháp khí điện tử, thuyết MO về các điện tử tự do).

Tất cả các liên kết π trong phân tử xyanin đều có cùng bậc liên kết như nhau. Điều này cho phép ta sử dụng mô hình hộp thế trên và mạch xyanin có thể được coi là "hộp thế một chiều".

Với mô hình đã được đơn giản hóa này, phương trình Schroedinger có thể giải được chính xác.

Ở đây từ việc giải phương trình:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_{(x)} = E \Psi_{(x)}$$



Hình 7-78. Các MO π và các mức năng lượng tương ứng của trimethin - xyanin.

ta thu được các nghiệm:

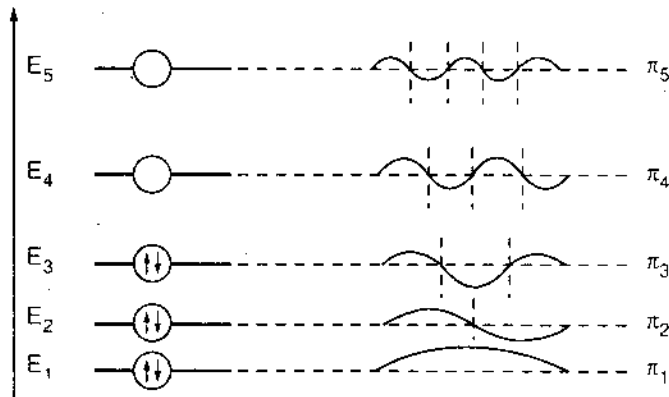
$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin n \frac{\pi}{l} x \quad \text{và} \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8m l^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

Đối với xyanin $d_{CN} = d_{CC} = d$ và nếu gọi n là số liên kết đôi $C = C$ ta có :

$$l = (2n + 2)d.$$

Hình 7-79 trình bày năm orbital phân tử có năng lượng thấp nhất thu được từ kết quả trên.

- So sánh với các MO biểu diễn trong hình 7-78 ta thấy khi xét về các nút, có sự giống nhau giữa các hàm sóng thu được từ hai phương pháp khác nhau.



Hình 7-79. Giản đồ năng lượng và hàm sóng đối với triméthyn - xyanin thu được từ thuyết MO về điện tử tự do.

Những năng lượng kích thích quang phổ tính được từ phương pháp trên cũng phù hợp với các giá trị thực nghiệm.

III - GIẢN ĐỒ PHẦN TỬ π

Như đã được nói ở trên, từ các kết quả xác định các orbital phân tử π không định cư bằng phương pháp Hückel người ta đã thiết lập một số khái niệm mới có nhiều ý nghĩa trong hóa học hiện đại như mật độ điện tử π hay điện tích π , bậc liên kết π , chỉ số hóa trị tự do và trên cơ sở các khái niệm đó, đối với mỗi phân tử người ta thành lập một giản đồ được gọi là giản đồ phân tử π . Giản đồ phân tử π được sử dụng để giải thích các tính chất và tiên đoán khả năng phản ứng của các hợp chất có hệ điện tử π không định cư.

a) *Mật độ điện tử π , điện tích π .* Như ta đã biết, trên cơ sở của phương pháp MO - LCAO hàm sóng phân tử π thứ i được viết dưới dạng :

$$\psi_i = \sum_r c_{ir} \varphi_{ri}$$

trong đó c_{ir} là hệ số của orbital nguyên tử r trong biểu thức của hàm sóng ψ_i . Ta cũng

980.988.6

biết, từ điều kiện chuẩn hoá và tự sự thừa nhận tích phân xen phủ bằng không ta có :

$$\sum_r c_{ir}^2 = 1$$

Xác xuất khu trú của một điện tử chiếm cứ orbital phân tử i tại nguyên tử r hay mật độ điện tử tạo bởi điện tử π trên tại nguyên tử r được xác định bởi bình phương của hệ số c_{ir} . Mật độ điện tử tổng cộng bằng tổng các mật độ điện tử của tất cả các điện tử trên các MO. Vì vậy, mật độ điện tử π đối với nguyên tử r (ký hiệu là q_r) có thể được tính bằng hệ thức :

$$q_r = \sum_i n_i c_{ir}^2$$

trong đó n_i là số điện tử π trên orbital phân tử i .

Thay cho khái niệm mật độ điện tử π (q_r) hiện nay người ta còn thường sử dụng khái niệm điện tích π (ký hiệu là Q_r) với định nghĩa :

$$Q_r = Z_r - \sum_i n_i c_{ir}^2 = Z_r - q_r$$

trong đó Z_r là điện tích (dương) mà nguyên tử r sẽ có nếu các điện tử π (thường là 1 hoặc 2) được giả thiết là tách khỏi nguyên tử r .

Dưới đây là một số thí dụ cụ thể :

Góc allyl. Trong góc allyl đã được xét ở trên, orbital liên kết ψ_1 ($c_{11} = \frac{1}{2}$); $c_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}$; $c_{13} = \frac{1}{2}$) chứa hai điện tử π ($n_1 = 2$); orbital không liên kết ψ_2 ($c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}$; $c_{22} = 0$, $c_{23} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$) chứa 1 điện tử ($n_2 = 1$). Do đó :

Đối với nguyên tử cacbon thứ nhất :

$$q_1 = 2 \left(\frac{1}{2}\right) + 1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

Đối với nguyên tử cacbon thứ ba ta cũng có kết quả trên.

$$q_3 = 2 \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = q_1 = 1$$

Đối với nguyên tử cacbon thứ hai :

$$q_2 = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

Như vậy, trong góc allyl mật độ điện tử tại các nguyên tử cacbon đều bằng 1 ($q_1 = q_2 = q_3 = 1$).

Vì đối với cả ba nguyên tử cacbon Z_r cũng đều bằng 1 nên điện tích π đối với các nguyên tử cacbon trong trường hợp này đều bằng không ($Q_1 = Q_2 = Q_3 = 0$).

Butadien. Trong phân tử butadien đã được xét ở trên, mỗi orbital liên kết ψ_1, ψ_2 có hai điện tử ($n_1 = 2, n_2 = 2$).

$$\psi_1 = 0,3717\varphi_1 + 0,6015\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 + 0,3717\varphi_4$$

$$\psi_2 = 0,6015\varphi_1 + 0,3717\varphi_2 - 0,3717\varphi_3 - 0,6015\varphi_4$$

Đối với nguyên tử cacbon thứ nhất ta có :

$$q_1 = 2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 = 2(0,3717^2 + 0,6015^2) = 1$$

Cùng tương tự, đối với nguyên tử cacbon thứ hai, thứ ba và thứ tư ta có :

$$q_2 = 2c_{12}^2 + 2c_{22}^2 = 2(0,6015^2 + 0,3717^2) = 1$$

$$q_3 = 2c_{13}^2 + 2c_{23}^2 = 2(0,6015)^2 + 2(-0,3717)^2 = 1$$

$$q_4 = 2c_{14}^2 + 2c_{24}^2 = 2(0,3717)^2 + 2(-0,6015)^2 = 1$$

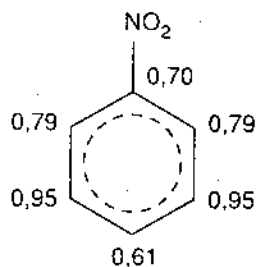
Như vậy, trong phân tử butadien mật độ điện tử tại các nguyên tử cacbon đều bằng 1.

Vì Z_r của cả bốn nguyên tử cũng đều bằng 1 nên điện tích của chúng đều bằng nhau và bằng không.

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = 1 - 1 = 0$$

Việc xác định mật độ điện tử tại các nguyên tử là vấn đề rất quan trọng trong hoá học. Biết được mật độ điện tử người ta có thể giải thích và tiên đoán được nhiều tính chất, đặc biệt là khả năng phản ứng của phân tử.

Vì dụ, trong phân tử nitrobenzen tại các nguyên tử cacbon ở vị trí meta (đối với nhóm nitro) mật độ điện tử π có giá trị lớn nhất (0,95). Vì vậy khi tiếp tục nitro hoá thì các ion NO_2^+ sẽ chủ yếu chiếm các vị trí meta.



Hình 7-80.

Điều này cho phép ta giải thích tại sao nhóm thế nitro lại có tính chất định hướng meta của các phản ứng thế "ái điện tử" (electrophin).

b) *Bậc liên kết π .* Từ các hệ số đứng trước các hàm sóng nguyên tử trong các hàm sóng phân tử và từ số điện tử phân bố trên các MO người ta còn xác định bậc liên kết π cho các liên kết giữa hai nguyên tử đứng cạnh nhau. Đối với liên kết π giữa hai nguyên tử r và s đứng cạnh nhau, bậc liên kết π : p_{rs} được xác định theo hệ thức:

$$p_{rs} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is}$$

trong đó : n_i = số điện tử trên orbital phân tử i .

Bậc liên kết được tính theo hệ thức trên là bậc liên kết π . Ở mỗi liên kết kép, ngoài liên kết π còn có liên kết σ , vì vậy bậc liên kết toàn phần (kí hiệu là P_{rs}) sẽ là $P_{rs} = 1 + p_{rs}$.

Dưới đây ta tính bậc liên kết của một số phân tử làm thí dụ :

Gốc allyl. Trong gốc allyl 2 điện tử chiếm cứ orbital liên kết :

$$\psi_2 = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

và 1 điện tử chiếm cứ orbital không liên kết :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3$$

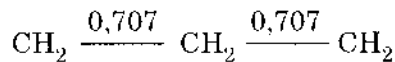
Bậc liên kết π giữa hai nguyên tử cacbon thứ nhất và thứ hai :

$$p_{12} = 2 \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + 1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0 \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707$$

Bậc liên kết π giữa hai nguyên tử cacbon thứ hai và thứ ba :

$$p_{23} = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2} \right) + 1 \cdot 0 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707$$

Như vậy, trong gốc allyl bậc liên kết π giữa các nguyên tử cacbon đứng cạnh nhau đều bằng 0,707.



(Nếu kể cả liên kết σ thì bậc liên kết toàn phần P_{rs} bằng $1 + 0,707 = 1,707$)

Butadien. Ta đã biết, trong phân tử butadien trên mỗi orbital liên kết sau đây có hai điện tử :

$$\psi_1 = 0,3717 \varphi_1 + 0,6015 \varphi_2 + 0,6015 \varphi_3 + 0,3717 \varphi_4$$

$$\psi_2 = 0,6015 \varphi_1 + 0,3717 \varphi_2 - 0,3717 \varphi_3 - 0,6015 \varphi_4$$

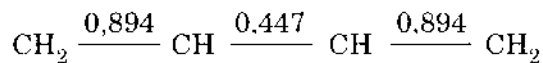
Từ đó ta có:

$$p_{12} = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 = 0,894$$

$$p_{23} = 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,3717 \cdot (-0,3717) = 0,447$$

$$p_{34} = 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 + 2 \cdot (-0,3717) \cdot (-0,6015) = 0,894$$

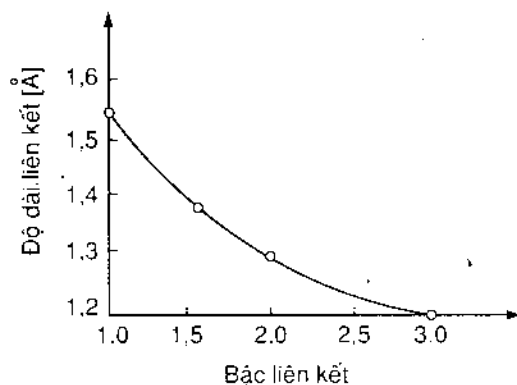
Như vậy, trong phân tử butadien bậc liên kết π giữa các nguyên tử C_1 và C_2 , C_3 và C_4 bằng nhau và bằng $p_{12} = p_{34} = 0,894$, bậc liên kết π giữa hai nguyên tử C_2 và C_3 không bằng không mà bằng : $p_{23} = 0,447$.



(nếu tính cả liên kết σ thì bậc liên kết toàn phần sẽ là :

$$P_{12} = P_{34} = 1,894; P_{23} = 1,447).$$

Từ nguồn thực nghiệm người ta thấy là luôn luôn có một quan hệ trực tiếp giữa bậc liên kết và độ dài liên kết^(*).



Hình 7-81. Sự phụ thuộc giữa độ dài liên kết và bậc liên kết.

(*) Đối với các hợp chất hydrocarbon có liên kết đôi người ta tìm thấy hệ thức:

$$d_{rs}[\text{Å}] = 1,52 - 0,19 p_{rs}$$

Bậc liên kết càng lớn thì độ dài liên kết càng nhỏ (hình 7-81). Nếu biết được bậc liên kết người ta có thể suy ra được độ dài liên kết hay ngược lại.

Sự xác định bậc liên kết π còn cho phép ta đánh giá về mức độ định cư của liên kết p. Đối với trường hợp gốc allyl vì $p_{12} = p_{23}$ nên các điện tử π được phân bố đồng đều ở các khoảng giữa hai hạt nhân C_1 và C_2 , C_2 và C_3 và do đó liên kết π không hoàn toàn định cư. Vì vậy, nếu muốn sử dụng công thức vạch hoá trị để diễn tả quan hệ liên kết trong phân tử người ta thường phải sử dụng hai công thức giới hạn :

$CH_2 = CH - CH_2 \leftrightarrow CH_2 - CH = CH_2$. Cũng như trường hợp gốc allyl, sự đồng nhất của các bậc liên kết π trong phân tử benzen cho phép ta giải thích tính chất đẳng giá của các liên kết trong phân tử. Đối với phân tử butadien, vì bậc liên kết π giữa các nguyên tử C_2 và C_3 nhỏ hơn bậc liên kết giữa các nguyên tử khác nên các điện tử π các xác suất nhiều hơn ở khoảng giữa các nguyên tử C_1 và C_2 , C_3 và C_4 và do đó các liên kết π được coi là có một mức độ định cư xác định.

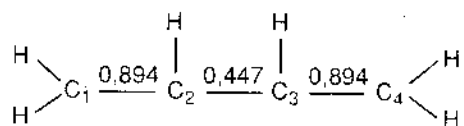
Khái niệm bậc liên kết còn là cơ sở để đánh giá "độ chưa bão hoà" của một nguyên tử trong phân tử mà ta sẽ xét ở phần dưới đây.

c) *Chỉ số hoá trị tự do*. Từ sự xác định bậc liên kết π giữa hai nguyên tử người ta dễ dàng tính được số liên kết của các nguyên tử trong phân tử và trên cơ sở đó người ta đánh giá "độ chưa bão hoà" của các nguyên tử.

Để đặc trưng một cách định lượng cho "độ chưa bão hoà" của một nguyên tử r nào đó người ta đưa ra khái niệm chỉ số hoá trị tự do.

Để cụ thể hoá ta xét trường hợp phân tử butadien.

Nguyên tử C_1 tham gia tạo thành ba liên kết σ (với hai nguyên tử H và với nguyên tử C_2) mà mỗi liên kết được coi là các bậc bằng 1.



Ngoài ra C_1 còn tham gia liên kết π với C_2 với bậc liên kết tính được là 0,894. Như vậy tổng số các bậc liên kết hay số liên kết đôi với C_1 (ký hiệu là N_1) là :

$$N_1 = 3 \cdot 1 + 0,894 = 3,894$$

Với cách tính tương tự, đối với C_2 ta có :

$$N_2 = 3 \cdot 1 + 0,894 + 0,447 = 4,341.$$

So sánh N_1 và N_2 ta thấy C_1 có số liên kết nhỏ hơn C_2 và do đó có "độ chưa bão hoà" hay có hoá trị tự do lớn hơn C_2 .

Đối với các hợp chất có liên kết ba, ngoài bậc liên kết π , một cách tương tự người ta xác định thêm bậc liên kết π' và tìm thấy hệ thức :

$$d_{r\pi} [A] = 1,45 - 0,12 p_{r\pi}$$

$p_{r\pi}$ là tổng của bậc liên kết π và bậc liên kết π' .

6-84
10-84
20-84
20-84

Nếu gọi N_{\max} là giá trị cực đại của N_r nghĩa là số liên kết lớn nhất có thể có đối với một nguyên tử r nào đó thì hiệu số :

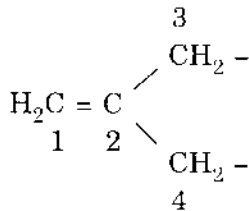
$$F_r = N_{\max} - N_r$$

được gọi là chỉ số hoá trị tự do của nguyên tử r .

Đối với nguyên tử cacbon giá trị N_{\max} được tìm thấy là :

$$N_{\max} = 3 + \sqrt{3} = 3 + 1,732 = 4,732^{(*)}$$

Trong đó, $\sqrt{3}$ chính là giá trị cực đại của tổng các bậc liên kết π mà nguyên tử cacbon có thể tham gia. Trị số lý thuyết này thu được từ việc xác định giá trị N của nguyên tử cacbon trung tâm C_2 trong góc trimetylen metan :



Chỉ số hoá trị tự do F_1, F_2, F_3, F_4 của các nguyên tử C_1, C_2, C_3, C_4 trong phân tử **butadien** như vậy sẽ là :

$$F_1 = F_4 = 4,732 - 3,894 = 0,838$$

$$F_2 = F_3 = 4,732 - 4,341 = 0,391$$

Trong thí dụ về **gốc allyl**, đối với các nguyên tử C_1, C_2, C_3 ta có :

$$N_1 = N_3 = 0,707 + 3 = 3,707$$

$$N_2 = 2 \cdot 0,707 + 3 = 4,414$$

Từ đó ta có :

$$F_1 = F_3 = 4,732 - 3,707 = 1,025$$

$$F_2 = 4,732 - 4,414 = 0,318$$

Chỉ số hoá trị tự do đặc trưng cho khả năng tham gia phản ứng của nguyên tử trong phân tử với các gốc tự do hay các nguyên tử trung hoà khác.

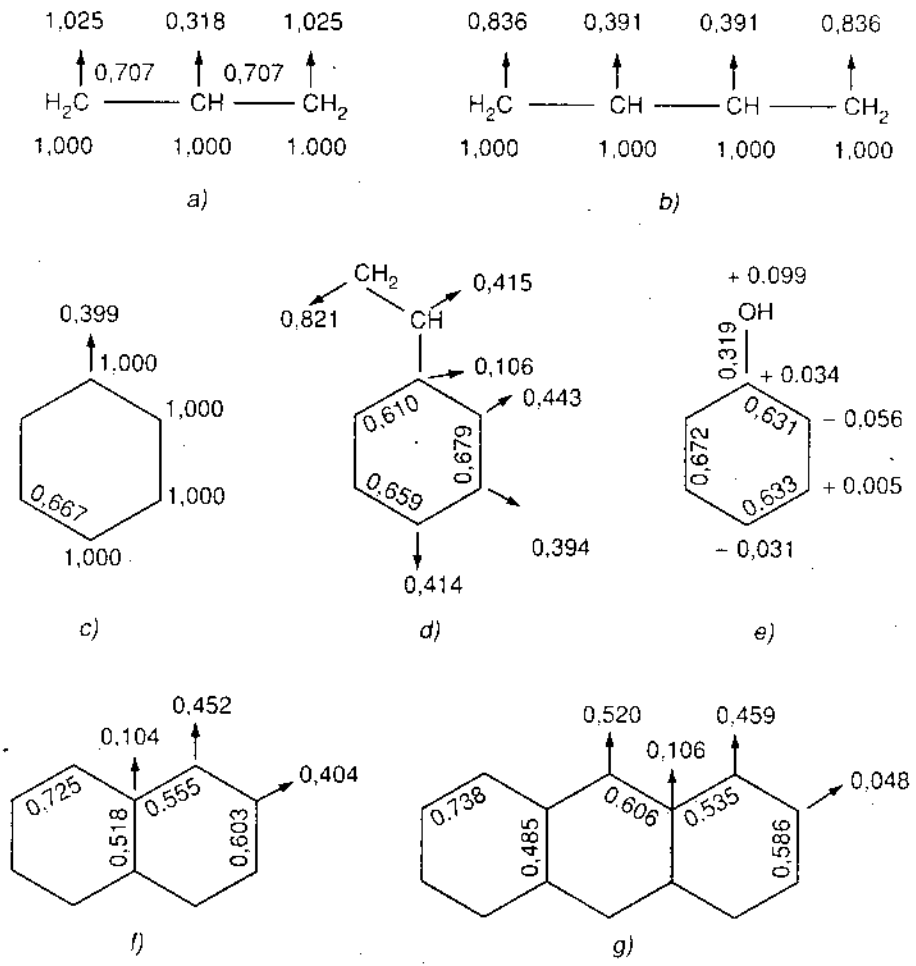
Thí dụ: Vì các nguyên tử C_1 và C_4 trong phân tử butadien có chỉ số hoá trị tự do lớn nên khi brom hoá chẳng hạn thì các nguyên tử brom sẽ kết hợp vào những nguyên tử cacbon trên. Cũng tương tự, khi brom hoá naphtalen (xem giản đồ phân tử trong hình 7-82) sản phẩm chủ yếu thu được sẽ là α -brom-naphtalen.

d) *Giản đồ phân tử π* . Từ kết quả xác định mật độ điện tử, diện tích π , bậc liên kết π và chỉ số hoá trị tự do người ta có thể biểu diễn một cách định lượng hệ liên kết π không định cư bằng một giản đồ được gọi là giản đồ phân tử π . Đó là sơ đồ biểu diễn khung của phân tử mà trên đó có ghi giá trị của mật độ điện tử π (q_r) hay diện tích

(*) Người ta còn đưa ra một số giá trị của N_{\max} khác với giá trị trên. Tuy nhiên, hiện nay giá trị $N_{\max} = 4,732$ được sử dụng phổ biến hơn cả.

$\pi (Q_r)$, chỉ số hoá trị tự do (F_r) của các nguyên tử và bậc của các liên kết (p_{rs}) (thường là bậc liên kết π , p_{rs}).

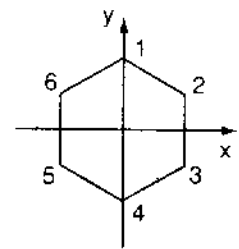
Giá trị của mật độ điện tử π hay điện tích π được ghi tại vị trí của nguyên tử tương ứng (nếu là điện tích π thì có dấu + hoặc - (xem giản đồ của phenol trong hình 7-82)). Giá trị của bậc liên kết được ghi dọc theo các liên kết. Chỉ số hoá trị tự do được ghi ở cuối mũi tên xuất phát từ vị trí các nguyên tử tương ứng. Hình 7-82 là giản đồ phân tử π của một số phân tử.



Hình 7-82. Giản đồ phân tử π của gốc allyl (a) và butadien (b), benzen (c), styren (d), phenol (e), naphthalen (f) và antraxen (g).

Đến nay người ta đã tính toán và thành lập được giản đồ phân tử π của nhiều hệ liên kết π không định cư. Ý nghĩa của những giản đồ này đã được nói ở trên. Trong khi lý thuyết hoá trị kinh điển chỉ có thể cho phép diễn tả sự không định cư của hệ liên kết π một cách định tính bằng các công thức giới hạn thì lý thuyết $MO - Huckel$ như vậy đã cho phép mô tả định lượng các hệ thống điện tử π không định cư bằng giản đồ phân tử π .

Sự tổ hợp những tính chất đối xứng và phản đối xứng đối với mặt phẳng đối xứng thẳng góc với mặt phẳng phân tử của benzen (mặt phẳng qua các trục x và y, hình 7-83) cho phép xác định các hệ số c_1, c_2, \dots một cách đơn giản hơn. Để đơn giản ta gọi S_x, S_y là tính đối xứng và A_x, A_y là tính phản đối xứng của hàm sóng đối với các mặt phẳng qua các trục x và y.



Hình 7-83.

a) Trước hết ta xét tổ hợp S_x và S_y :

Đối với S_x ta có :

$$\begin{cases} c_1 = c_4 \\ c_2 = c_3 \\ c_6 = c_5 \end{cases} \quad (4)$$

Đối với S_y ta có :

$$\begin{cases} c_2 = c_6 \\ c_3 = c_5 \end{cases} \quad (5)$$

Điều đó dẫn đến $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3 = c_5 = c_6$ và phương trình (2) rút lại là :

$$\begin{cases} \beta c_1 + (\alpha + \beta - E)c_2 = 0 \\ (\alpha - E)c_1 + 2\beta c_2 = 0 \end{cases} \quad (6)$$

và khi đó ta có :

$$\frac{\beta}{(\alpha - E)} = \frac{\alpha + \beta - E}{2\beta}$$

hay :

$$2 \frac{\beta}{(\alpha - E)} = \frac{(\alpha - E)}{\beta} + 1$$

Ta đặt $\frac{\alpha - E}{\beta} = x$

Từ đó ta có: $x^2 + x - 2 = 0$

Phương trình này có hai nghiệm số:

$$\begin{cases} x = -2 \\ x = 1 \end{cases}$$

Đối với $x = -2$ ta có $E_1 = \alpha + 2\beta$.

Thay giá trị của E vào phương trình thứ nhất của (6) ta được :

$$\beta c_1 + (\alpha + \beta - \alpha - 2\beta)c_2 = 0$$

hay $\beta c_1 - \beta c_2 = 0$

Từ đó ta có : $c_1 = c_2$

Như vậy theo (4) và (5) ta sẽ có $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6$, orbital phân tử tương ứng sẽ là:

$$\psi_1 = c_1(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

hay $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$

trong đó $\frac{1}{\sqrt{6}}$ là thừa số chuẩn hoá.

Đối với $x = 1$ ta có $\mathbf{E}_2 = \alpha - \beta$

Thay giá trị của \mathbf{E} này vào phương trình thứ nhất của (6) ta được :

$$\beta c_1 + (\alpha + \beta - \alpha + \beta)c_2 = 0$$

hay $\beta c_1 + 2\beta c_2 = 0$

Từ đó ta có : $c_1 = -2c_2$

Như vậy theo (4) và (5) ta sẽ có :

$$c_1 = -2c_2 = c_4 = -2c_3 = -2c_6 = -2c_5$$

Orbital tương ứng sẽ là :

$$\psi_2 = c_1(\varphi_1 - \frac{1}{2}\varphi_2 - \frac{1}{2}\varphi_3 + \varphi_4 - \frac{1}{2}\varphi_5 - \frac{1}{2}\varphi_6)$$

hay $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 - \frac{1}{2}\varphi_2 - \frac{1}{2}\varphi_3 + \varphi_4 - \frac{1}{2}\varphi_5 - \frac{1}{2}\varphi_6)$

b) Tiếp theo, ta tổ hợp S_x và A_y

Đối với S_x ta có :

$$\begin{cases} c_1 = c_4 \\ c_2 = c_3 \\ c_5 = c_6 \end{cases} \quad (7)$$

Đối với A_y ta có :

$$\begin{cases} c_1 = -c_1 = 0 \\ c_2 = -c_6 \\ c_3 = -c_5 \\ c_4 = -c_4 = 0 \end{cases}$$

Điều đó dẫn đến kết quả là :

$$c_1 = c_4 = 0 \text{ và } c_2 = c_3 = -c_5 = -c_6$$

và phương trình (2) rút lại là :

$$(\alpha + \beta - \mathbf{E})c_2 = 0$$

Từ đó ta có :

$$\mathbf{E}_3 = \alpha + \beta$$

và MO tương ứng : $\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$

c) Bây giờ ta tổ hợp A_x và A_y

Xét riêng từng tinh phân đối xứng trên ta có :

Đối với A_x :

$$\begin{cases} c_1 = -c_4 \\ c_2 = -c_3 \\ c_6 = -c_5 \end{cases} \quad (9)$$

$$\text{Đối với } A_y \quad \begin{cases} c_1 = -c_1 = 0 \\ c_2 = -c_6 \\ c_3 = -c_5 \\ c_4 = -c_4 = 0 \end{cases} \quad (10)$$

Điều đó dẫn đến : $c_1 = c_4 = 0$ và $c_2 = -c_3 = -c_5 = -c_6$ và các phương trình (2) rút lại là :

$$(\alpha - \beta - \mathbf{E})c_2 = 0$$

Từ đó ta cũng có :

$$\mathbf{E}_4 = \alpha - \beta$$

và MO tương ứng : $\psi_4 = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$

d) Cuối cùng ta xét tổ hợp A_x và S_y :

$$\text{Đối với } A_x : \quad \begin{cases} c_1 = -c_4 \\ c_2 = -c_3 \\ c_6 = -c_5 \end{cases} \quad (11)$$

$$\text{Đối với } S_y : \quad \begin{cases} c_2 = -c_1 \\ c_3 = c_5 \end{cases} \quad (12)$$

Điều đó dẫn đến kết quả là : $c_1 = -c_4$ và $c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6$ và hệ phương trình (2) rút lại là :

$$\begin{cases} \beta c_1 + (\alpha - \beta - \mathbf{E})c_2 = 0 \\ (\alpha - \mathbf{E})c_1 + 2\beta c_2 = 0 \end{cases} \quad (13)$$

và khi đó ta có :

$$\frac{\beta}{\alpha - \mathbf{E}} = \frac{\alpha - \mathbf{E} - \beta}{2}$$

$$\text{hay} \quad 2 \cdot \frac{\beta}{\alpha - \mathbf{E}} = \frac{\alpha - \mathbf{E}}{\beta} - 1$$

$$\text{Đặt} \quad \frac{\alpha - \mathbf{E}}{\beta} = x \quad \text{ta có :}$$

$$x^2 - x - 2 = 0$$

Phương trình này có hai nghiệm số:

$$\begin{cases} x = 2 \\ x = -1 \end{cases}$$

Đối với $x = -2$ ta có $\mathbf{E}_5 = \alpha - 2\beta$.

Thay giá trị của \mathbf{E} thu được trên vào phương trình thứ nhất của (13) ta được : $c_1 = -c_2$.

Từ đó, theo (11) và (12) ta sẽ có :

$$c_1 = -c_2 = c_3 = -c_4 = c_5 = -c_6$$

Orbital phân tử tương ứng sẽ là:

$$\psi_5 = c_1(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

hay
$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

Đối với $x = -1$, ta có $E_6 = \alpha + \beta$

Thay giá trị này vào phương trình thứ nhất của (13) ta được :

$$c_1 = 2c_2$$

Như vậy theo (11) và (12) ta sẽ có :

$$c_1 = 2c_2 = -2c_3 = -c_4 = 2c_5 = 2c_6$$

Ở đây ta thu được hàm sóng với dạng :

$$\psi_6 = c_1(\varphi_1 + \frac{1}{2} \varphi_2 - \frac{1}{2} \varphi_3 - \varphi_4 - \frac{1}{2} \varphi_5 + \frac{1}{2} \varphi_6)$$

hay
$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 + \frac{1}{2} \varphi_2 - \frac{1}{2} \varphi_3 - \varphi_4 - \frac{1}{2} \varphi_5 + \frac{1}{2} \varphi_6)$$

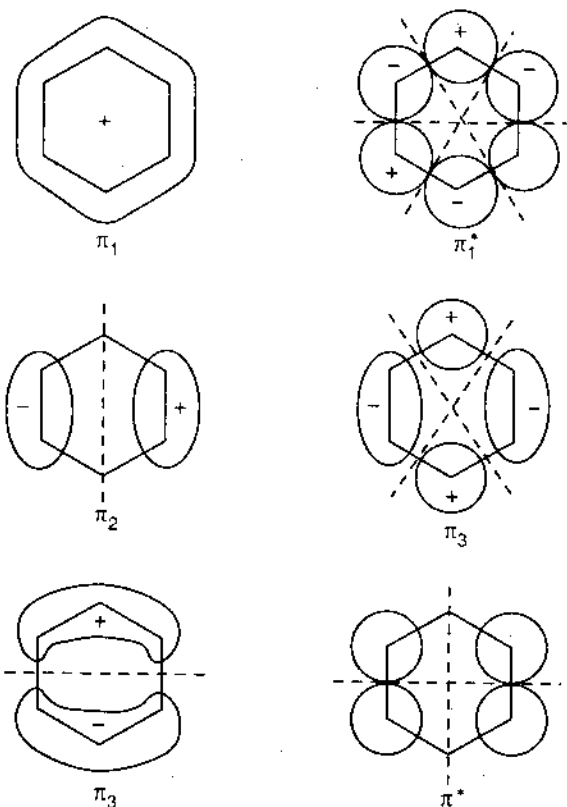
Tóm lại, sự khảo sát hệ điện tử π trong phân tử benzen bằng phương pháp *MO-Hückel* cho ta 6 orbital phân tử π và các mức năng lượng tương ứng sau đây :

$\psi_1 = (\pi_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) ;$	$E_1 = \alpha + 2\beta$
$\psi_3 = (\pi_2) = \frac{1}{2} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) ;$	$E_3 = \alpha + \beta$
$\psi_6 = (\pi_3) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 + \frac{1}{2} \varphi_2 - \frac{1}{2} \varphi_3 - \varphi_4 - \frac{1}{2} \varphi_5 + \frac{1}{2} \varphi_6) ;$	$E_6 = \alpha + \beta$
$\psi_4 = (\pi_2^*) = \frac{1}{2} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6) ;$	$E_4 = \alpha - \beta$
$\psi_2 = (\pi_3^*) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 - \frac{1}{2} \varphi_2 - \frac{1}{2} \varphi_3 + \varphi_4 - \frac{1}{2} \varphi_5 - \frac{1}{2} \varphi_6) ;$	$E_2 = \alpha - \beta$
$\psi_5 = (\pi_1^*) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) ;$	$E_5 = \alpha - 2\beta$

Trong 6 orbital trên có 3 orbital liên kết ψ_1, ψ_3, ψ_6 với hai trạng thái suy biến $E_3 = E_6$ và 3 orbital phản liên kết ψ_2, ψ_4, ψ_5 với hai trạng thái suy biến $E_2 = E_4$.

Trên cơ sở đó, ta có thể sử dụng các ký hiệu π_1, π_2, π_3 cho các orbital ψ_1, ψ_3, ψ_6 và các ký hiệu $\pi_1^*, \pi_2^*, \pi_3^*$ cho các orbital ψ_5, ψ_4, ψ_2 .

Các *MO* thu được và các mức năng lượng tương ứng được trình bày trên hình 7-84 và 7-85 (Trên hình 7-85 các *MO* được biểu diễn một cách tượng trưng bằng sự xen phủ các orbital *p*, trong đó các orbital có phần dương trên mặt giấy được biểu diễn bằng



Hình 7-84. Các MO π trong phân tử benzen.

vòng tròn đen và các orbital có phần âm trên mặt phẳng phân tử thì được biểu diễn bằng vòng tròn trắng).

Ở trạng thái cơ bản, 6 điện tử π sẽ chiếm cứ ba orbital liên kết π_1 , π_2 và π_3 ứng với cấu hình $(\pi_1)^2(\pi_2)^2(\pi_3)^2$. Do đó, năng lượng của hệ điện tử π ở trạng thái cơ bản của phân tử benzen sẽ bằng: $2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$.

- Nếu tổ hợp riêng từng hai orbital nguyên tử π của từng cặp nguyên tử cacbon xác định, nghĩa là coi phân tử như chứa 3 liên kết π định cư, độc lập, thì năng lượng của 6 điện tử được xác định cũng bằng phương pháp gần đúng Hückel sẽ có giá trị bằng :

$$6\alpha + 6\beta^{(*)}$$

(*) Sự tổ hợp hai orbital p (φ_1 , φ_2) của hai nguyên tử cacbon 1 và 2 cho hai orbital phân tử $\psi(\pi)$ và $\psi(\pi^*)$ trong đó, $\psi(\pi)$ là orbital liên kết và $\psi(\pi^*)$ là orbital phản liên kết.

$$\psi(\pi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\psi(\pi^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

ứng với các mức năng lượng: $E(\pi) = \alpha + \beta$ và $E(\pi^*) = \alpha - \beta$ (Bạn đọc thử tự xác định lấy).

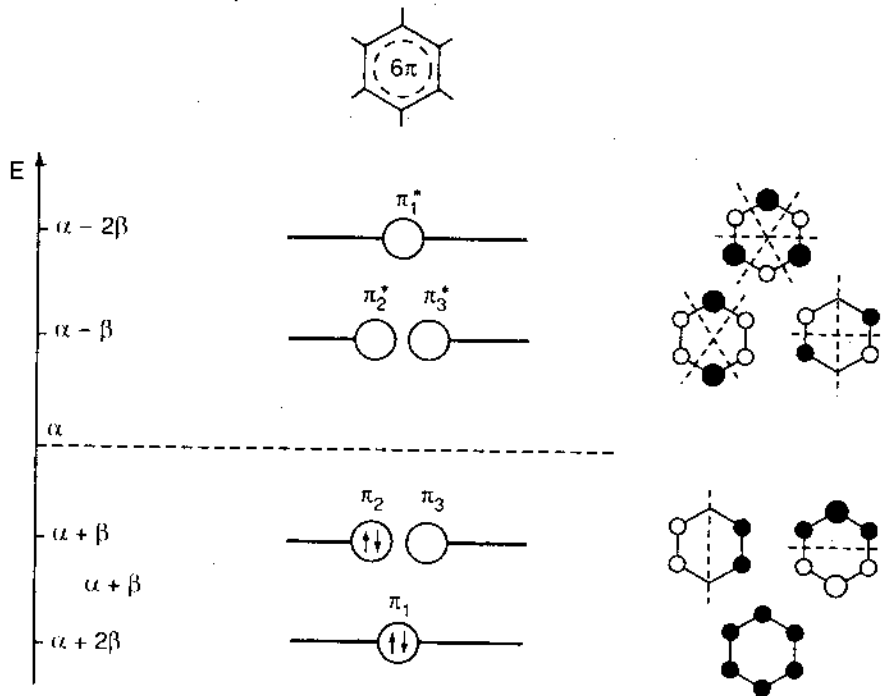
Ở trạng thái cơ bản, hai điện tử sẽ chiếm cứ orbital liên kết. Do đó, năng lượng của chúng bằng $2(\alpha + \beta)$.

- Ta thấy, các điện tử π trên các orbital không định cư có năng lượng nhỏ hơn năng lượng của chúng trên các orbital định cư được giả định.

- Hiệu hai giá trị năng lượng trên bằng :

$$(6\alpha + 6\beta) - (6\alpha + 8\beta) = -2\beta; \quad (\beta < 0)$$

và năng lượng giảm này được gọi là *năng lượng không định cư*^(*) (hay năng lượng giải toả) của benzen.



Hình 7-85. Các mức năng lượng và các MO π trong phân tử benzen.

Sự giảm năng lượng này cho phép ta giải thích tính bền vững đặc biệt của phân tử benzen so với các phân tử với cấu trúc của một pôlyen.

Từ các hệ số c_{ir} trong các biểu thức của các orbital có điện tử và từ cấu hình điện tử π của phân tử ta dễ dàng xác định được gián đồ phân tử π của benzen.

Đối với tất cả các nguyên tử cacbon, mật độ điện tử đều bằng 1 (diện tích π bằng

(*) Từ kết quả thu được từ phản ứng:

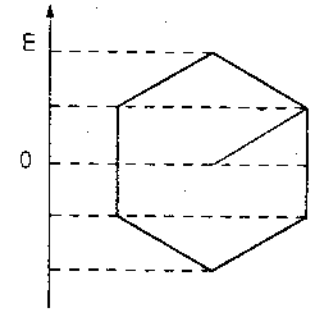


trước đây, người ta đồng nhất năng lượng không định cư với 36 kcal. Tuy nhiên, sự nghiên cứu chi tiết cho thấy là năng lượng không định cư không trùng với năng lượng được giải phóng trên vì trong phản ứng này trạng thái lai hoá của một nguyên tử cacbon đã thay đổi (sp^2 và sp^3) và năng lượng của các liên kết đơn $C_{sp^3} - C_{sp^3}$; $C_{sp^3} - C_{sp^2}$; $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ không bằng nhau. Theo sự đánh giá mới, năng lượng không định cư đối với benzen không quá 15 kcal/mol.

không) và đối với tất cả các liên kết C - C, bậc liên kết π đều bằng 2/3. Bậc liên kết thu được có giá trị nằm giữa giá trị bậc liên kết π của một liên kết đơn ($p_{rs} = 0$) và giá trị bậc liên kết π của một liên kết đôi ($p_{rs} = 1$).

Các kết quả trên hoàn toàn phù hợp với các kết quả thu được từ thực nghiệm. Các liên kết C - C trong phân tử benzen hoàn toàn đẳng giá với độ dài liên kết $d = 1,379 \text{ \AA}$.

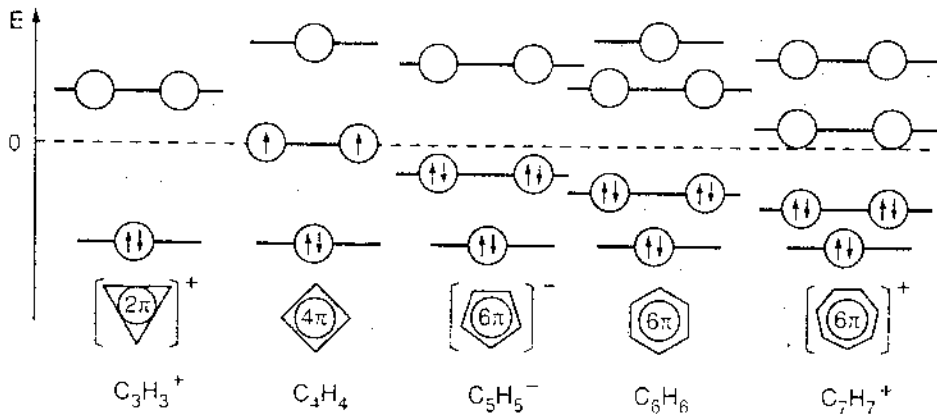
Hình 7-87 là giản đồ năng lượng của một số hệ điện tử π một vòng C_nH_n , xác định bằng phương pháp MO-Hückel. Như ta đã biết, đối với benzen phương pháp MO-Hückel cho 3 orbital liên kết, ứng với các mức năng lượng $E_1 = \alpha + 2\beta$; $E_3 = E_6 = \alpha + \beta$ và 3 orbital phản liên kết, ứng với các mức năng lượng $E_5 = \alpha - 2\beta$; $E_2 = E_4 = \alpha - \beta$. Nếu ta đặt lục giác đều (thay trong trường hợp chung là đa giác đều) trong một hình tròn với một đỉnh hướng về phía dưới (hình 7-86) thì vị trí của các đỉnh sẽ biểu diễn một cách định tính (hay cũng có thể là định lượng nếu bán kính vòng tròn được chọn một cách thích hợp) 6 mức năng lượng MO-Hückel của benzen. Điều này cũng đúng cho các lời giải của các vòng khác như vòng ba, vòng bốn, vòng năm và vòng bảy.



Hình 7-86. Vị trí tương đối của các mức năng lượng đối với benzen

Từ giản đồ ta thấy, đối với benzen cả 6 điện tử đều chiếm cứ hoàn toàn các orbital liên kết. Điều này giải thích tính chất đặc biệt vững bền của phân tử benzen.

Khác với trường hợp benzen (và các trường hợp $C_3H_3^+$, $C_5H_5^-$, $C_7H_7^+$), các hệ không bền như C_3H_3 , C_4H_4 , C_5H_5 , C_7H_7 hoặc là có điện tử trên các orbital phản liên kết hay là có điện tử trên các orbital không liên kết.



Hình 7-87. Giản đồ năng lượng của một số hệ điện tử π một vòng C_nH_n .

- Dựa trên những kết quả tính toán thu được, Hückel đưa ra một quy tắc về hệ điện tử π được gọi là quy tắc Hückel về tính thơm.

Theo quy tắc Hückel thì chỉ những hệ điện tử π mạch vòng với $(4N + 2)$ điện tử π ($N = 0, 1, 2, \dots$) mới là những hệ có thuận lợi về mặt năng lượng nghĩa là những hệ vững bền. Trong những trường hợp này tất cả các orbital liên kết đều bão hòa điện tử.

49.988.

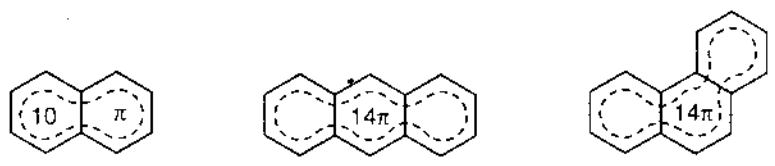
Những hệ vòng bền như vậy phải có số điện tử bằng 2, 6, 10...^(*). Benzen, một hợp chất đặc biệt quan trọng với 6 điện tử π ($N = 1$), là đại biểu điển hình cho các hợp chất được gọi là *những hợp chất thơm tức* là những hợp chất liên hợp vòng với các liên kết hoàn toàn hay gần đẳng giá.

Theo quy tắc Hückel trên các hệ vòng C_3H_3 , C_5H_5 , C_7H_7 không là những hệ bền trong khi đó các ion $C_3H_3^+$, $C_5H_5^-$, $C_7H_7^+$ lại là những hệ thơm (cation triphenyl xylôpropenyl (C_6H_5)₃C₃⁺ được tổng hợp năm 1957, anion xylôpentadienyl $C_5H_5^-$ tồn tại dưới dạng KC_5H_5 đã được biết từ năm 1901, sự tồn tại của cation xylôheptatrienyl hay tropylium $C_7H_7^+$, được xác định năm 1954).

Cũng theo quy tắc Hückel, xylôbutadien (C_4H_4) cũng như xylôoctatetraen (C_8H_8) không phải là những hệ bền vững. C_4H_4 không bền ở trạng thái tự do mà được tổng hợp dưới dạng phức chất với các kim loại chuyển tiếp ($C_4H_4AgNO_3$ được tổng hợp năm 1958). Phân tử C_8H_8 có cấu tạo không phẳng với sự luân phiên của những liên kết có độ dài khác nhau và có tính chất của một phân tử không no điển hình. Trong các phức chất với các kim loại chuyển tiếp, C_8H_8 vẫn giữ cấu tạo không phẳng của nó.

Tuy nhiên, ion $C_8H_8^{2-}$ với $4N + 2$ ($N = 2$) điện tử π trong các muối của kim loại kiềm (Li, K) chắc chắn phải là một hệ thơm phẳng.

Quy tắc Hückel cũng được nghiệm đúng cho các *hệ vòng ngưng tụ phẳng* (hay gần phẳng) không chứa những nguyên tử chung cho hơn hai vòng.



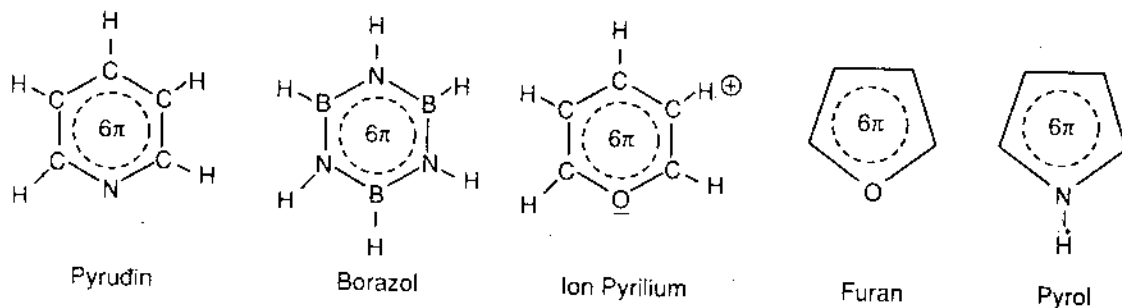
Trong khi naphtalen, antraxen, phenantren, với số điện tử π bằng $(4N + 2)$ là những hợp chất thơm thì pentalen C_8H_6 , heptalen $C_{12}H_{10}$ là những hệ không bền vững. Pentalen đến nay vẫn chưa tổng hợp được và heptalen có cấu tạo không phẳng với các liên kết không đẳng giá và có tính chất giống các ôlêfin.

Trong phần trên ta đã khảo sát phân tử benzen và các hợp chất hydrocacbon liên hợp vòng khác. Cách khảo sát trên cũng được áp dụng trong việc nghiên cứu về các *hợp chất dị vòng*. Ở đây, nhóm methin - CH = của phân tử hydrocacbon được thay thế bằng nhóm "dị nguyên tử" như $\bar{N} =$, $-B =$ hay $-O^+ =$ cũng có một orbital p đồng góp vào hệ thống điện tử π chung.

- Đối với những hợp chất vòng sáu thuộc loại này ta có thể kể đến những ví dụ quan trọng như pyridin, borazol và ion pyriliium.

(*) Sự tồn tại những hệ vòng bền với số điện tử π quá lớn (vòng lớn) là kém chắc chắn vì phân tử ít có khả năng tồn tại dưới dạng đa giác đều phẳng (do sức căng lớn) và do đó năng lượng tương tác của các điện tử π giảm.

Theo các tài liệu thực nghiệm thì trong phân tử $C_{18}H_{18}$ đã có sự luân phiên giữa các liên kết có độ dài khác nhau.

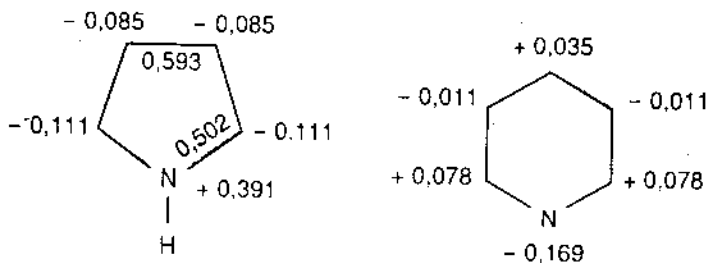


Trong tất cả các phân tử này các *MO* đều có 6 điện tử π . Vì vậy chúng là những phân tử đồng điện tử π với benzen. Những hệ đồng điện tử π có nhiều tính chất vật lý và hoá học giống nhau.

Những hợp chất vòng năm cũng có những tính chất giống benzen nếu những phân tử này được suy ra từ phân tử benzen khi thay thế một liên kết đôi bằng một nguyên tử lạ có một orbital *p* với hai điện tử đóng góp vào hệ điện tử π , thí dụ $-\bar{O}-$, $-\bar{N}H-$. Ở đây ta có thể kể đến những ví dụ như furan và pyrol.

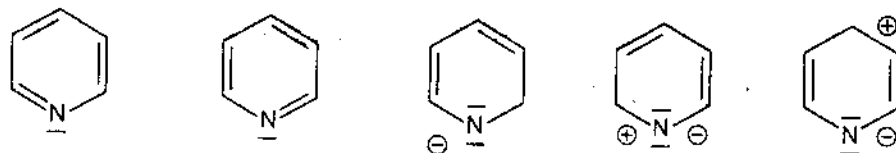
Sự phân bố các điện tử π của các hợp chất dị vòng cũng được diễn tả một cách định lượng bằng giản đồ phân tử π .

Dưới đây là giản đồ phân tử π của pyrol và pyridin.



Hình 7-88. Giản đồ phân tử π của pyrol và pyridin.

Để thấy rõ quan hệ giữa cách mô tả định tính và cách mô tả định lượng về hệ điện tử π ta có thể so sánh các giản đồ phân tử π trên với các công thức giới hạn của pyrol đã được trình bày trong chương 7 và các công thức giới hạn của pyridin dưới đây :



§ 7 - HÀM SỐNG NHIỀU ĐIỆN TỬ

Trong những phần trên ta đã nói đến những orbital phân tử định cư và không định cư, sự thành lập các orbital này và cách xác định các mức năng lượng tương ứng.

Từ sự chiếm cứ các orbital bởi các điện tử hoá trị trên cơ sở của nguyên lý Pauli ta

có cấu hình điện tử của phân tử. Với sự hiểu biết về những *MO* liên kết, không liên kết, phản liên kết và cấu hình điện tử của phân tử người ta có thể giải thích và biện luận nhiều tính chất của phân tử.

Như trường hợp nguyên tử, nếu chúng ta muốn xác định hàm sóng mô tả toàn bộ các điện tử trong phân tử (hàm sóng nhiều điện tử phân tử) ta phải thành lập tích của các hàm sóng đơn điện tử (có điện tử).

Thí dụ, đối với BeH_2 nếu chúng ta đi từ các *MO* không định cư thì hàm sóng trạng thái cơ bản $\psi_0(\text{BeH}_2)$ có dạng :

$$\psi_0(\text{BeH}_2) = (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 \quad (1)$$

và nếu xuất phát từ các *MO* định cư hình thành từ sự xen phủ các orbital lai hoá *sp* của Be với các orbital 1s của H thì ta sẽ có :

$$\psi_0(\text{BeH}_2) = (\sigma_1)^2 (\sigma_2)^2 \quad (*) \quad (2)$$

Những hàm sóng nhiều điện tử trên không chứa spin, nếu chúng ta chú ý đến spin điện tử bằng cách sử dụng các hàm spin α và β thì từ phương trình (1) ta sẽ có :

$$\psi_0(\text{BeH}_2) = \sigma_s(1)\alpha(1)\sigma_s(2)\beta(2)\sigma_z(3)\alpha(3)\sigma_z(4)\beta(4) \quad (3)$$

Trong biểu thức trên, với một hàm spin, mỗi orbital vị trí được mở rộng thành một orbital spin và ứng với mỗi orbital spin có một trong 4 điện tử hoá trị của BeH_2 .

Vì các điện tử là không thể phân biệt được nên ngoài biểu thức trên, hàm sóng còn có thể viết dưới 3 dạng khác đẳng giá.

Cuối cùng, như chúng ta đã biết các hàm sóng nhiều điện tử phải thoả mãn điều kiện phản xứng. Sự biến đổi hàm sóng trên thành hàm sóng phản xứng và chuẩn hoá có thể thực hiện bằng một toán tử thích hợp ký hiệu là \hat{A} .

$$\psi_0(\text{BeH}_2) = \hat{A}\sigma_s(1)\alpha(1)\sigma_s(2)\beta(2)\sigma_z(3)\alpha(3)\sigma_z(4)\beta(4) \quad (4)$$

Theo lý thuyết này (thuyết *ASMO*)^(**) hàm sóng mô tả trạng thái cơ bản (hàm trạng thái cơ bản) của phân tử là *hàm sóng tích phản xứng hóa* của các *MO*.

Tương ứng với hàm sóng được diễn tả bằng biểu thức trên ta có thể thành lập những hàm sóng nhiều điện tử phản xứng hóa cho các cấu hình điện tử bất kỳ khác (những hàm sóng cấu hình) với các *MO* có 2 điện tử (các lớp bão hòa).

Ngoài ra chúng ta cần chú ý là hàm sóng trên chỉ là hàm sóng nhiều điện tử gần đúng (ngay cả đối với những hàm sóng được thành lập từ các orbital phân tử *SCF*). Vì vậy sự xác định một số tính chất của phân tử như năng lượng liên kết chẳng hạn, trên cơ sở của lý thuyết này (thuyết *SCF - ASMO*) không cho những kết quả thực chính xác.

Người ta có thể thu được hàm sóng tốt hơn bằng cách thành lập tổ hợp tuyến tính hàm sóng của trạng thái cơ bản với các hàm sóng của các trạng thái kích thích nghĩa là tổ hợp mọi hàm sóng cấu hình có thể có:

(*) Nếu nói một cách thật chặt chẽ thì hai hàm sóng trên không hoàn toàn đẳng giá vì sự biến đổi các *MO* không định cư về các *MO* định cư chỉ thực hiện một cách gần đúng.

(**) AS: Viêt tắt, antisymmetriesation: phản xứng hóa

$$\Psi = c_0\Psi_0 = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots$$

trong đó Ψ_0 là hàm sóng của trạng thái cơ bản, Ψ_1, Ψ_2, \dots là những hàm sóng của các trạng thái kích thích và các hệ số c cũng là những hệ số khai triển.

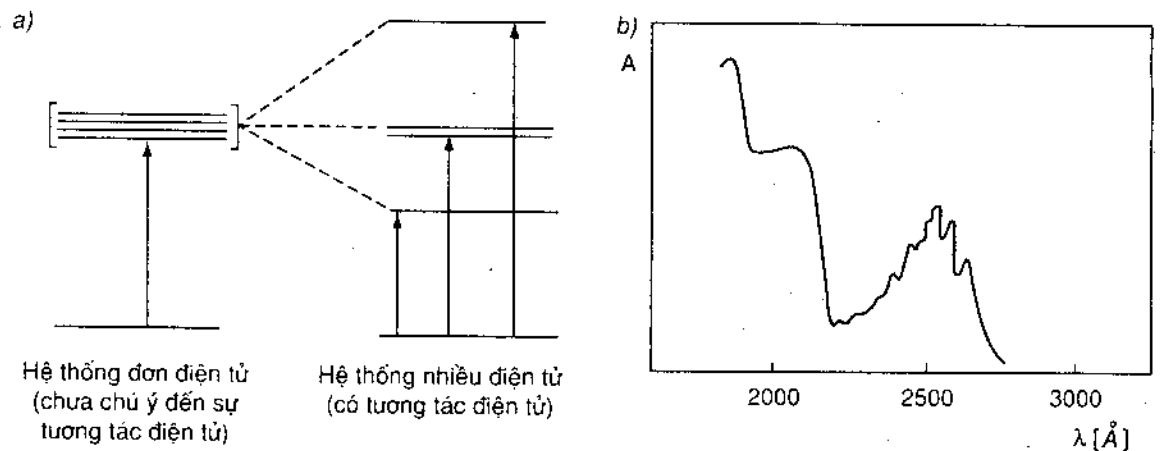
Ứng với số các cấu hình được sử dụng trong tổ hợp ta sẽ thu được cùng số các hàm sóng nhiều điện tử mới. Trong những hàm sóng thu được, hàm sóng ứng với năng lượng thấp nhất mô tả trạng thái cơ bản của phân tử và những hàm sóng khác có năng lượng cao hơn mô tả những trạng thái kích thích.

Phương pháp trên được gọi là phương pháp *tương tác cấu hình*^(*) hay phương pháp CI (configuration interaction).

Phương pháp CI không những chỉ được sử dụng trong việc nghiên cứu lý thuyết về các phân tử nhỏ mà đối với những hệ điện tử π , sự tính toán theo phương pháp CI cho phép xác định các trạng thái kích thích và từ đó giải thích tính chất quang phổ của các hợp chất liên hợp ở miền tử ngoại và khả kiến.

Để thấy ý nghĩa của tương tác cấu hình ta có thể xét thí dụ về trường hợp benzen.

Theo phương pháp Hückel đã được nói ở trên, do sự suy biến của các MO cao nhất có điện tử và các MO thấp nhất còn trống (không có điện tử) ta có thể chờ đợi là benzen có 4 trạng thái kích thích có năng lượng như nhau. Tuy nhiên, theo kết quả tính toán của phương pháp CI, do sự tương tác điện tử, các số hạng suy biến được tách ra thành 3 số hạng (hình 7-89). Điều này giải thích sự xuất hiện ba đám hấp thụ ở miền tử ngoại gần ứng với những chuyển dịch $\pi \rightarrow \pi^*$.



Hình 7-89. a) Sơ đồ số hạng của benzen tính được từ phương pháp MO-Huckel khi không chú ý đến tương tác cấu hình và khi chú ý đến tương tác này. b) Quang phổ tử ngoại của benzen thu được từ thực nghiệm.

(*) Khi nói đến tương tác cấu hình chúng ta không hiểu đó là một quá trình vật lý mà chỉ coi đó là một thuật ngữ biểu thị một phương pháp lý thuyết, sử dụng trong việc hoàn chỉnh hóa mô hình được sử dụng.

1886
M. 09 84 1
18. 09 84 1

Chương 8

LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ ION

§ 1. PHÂN TỬ ION

Như chúng ta đã biết, loại giới hạn thứ hai của liên kết hóa học được gọi là **liên kết ion**. Ở đây được thừa nhận là có sự tồn tại những ion dương và âm xuất hiện do sự chuyển điện tử từ nguyên tử có tính dương điện mạnh (năng lượng ion hóa nhỏ) sang nguyên tử có tính âm điện mạnh (ái lực điện tử lớn).

Theo thuyết kinh điển về liên kết ion của Kossel (Côt-xen) liên kết ion được hình thành bởi lực hút tĩnh điện giữa các cation và anion có lớp vỏ điện tử giống như những khí trơ tương ứng. Tuy nhiên, thực ra sự hình thành các anion có cấu hình điện tử của các khí trơ chỉ đặc trưng đối với các halôgien, tức là những nguyên tố thuộc nhóm VII. Ở đây, sự kết hợp thêm một điện tử duy nhất luôn luôn thuận lợi về mặt năng lượng. Đối với những nguyên tố còn lại thì cấu hình điện tử của các khí trơ gần nhất chỉ có thể đạt được khi các nguyên tử phải thu thêm một số điện tử lớn hơn một và trên thực tế đây là một quá trình không thực hiện được, vì đối với sự kết hợp từ hai điện tử trở lên vào nguyên tử, năng lượng đẩy luôn luôn lớn hơn năng lượng hút. Đối với ô xy chẳng hạn, sự thu thêm một điện tử để trở thành ion O^- là một quá trình thuận lợi về mặt năng lượng, ứng với sự giải phóng ra 34 kcal đối với một mol (ái lực điện tử là 34 kcal/mol). Ngược lại, giữa ion O^- và điện tử luôn luôn có lực đẩy tĩnh điện và do đó, sự thu thêm một điện tử tiếp vào ion O^- nghĩa là sự hình thành ion O^{2-} với cấu hình điện tử của khí hiếm neon đòi hỏi phải tiêu thụ một năng lượng⁽¹⁾. Do đó, ion O^{2-} cũng như mọi anion nguyên tử⁽²⁾ nhiều điện tích như S^{2-} , N^{3-} thực tế không tồn tại ở trạng thái tự do cùng như ở bên cạnh những cation nhiều điện tích.

- Vì các kim loại kiềm có năng lượng ion hóa nhỏ nhất (dương điện mạnh) và các halôgien có ái lực điện tử lớn nhất (âm điện mạnh) nên những phân tử kiềm halôgenua như CsF, NaCl,... thường được coi là những thí dụ điển hình nhất về những phân tử ion⁽³⁾.

(1) Những giá trị ái lực điện tử âm được dẫn ra trong các tài liệu (thí dụ đối với O^{2-} là -156 kcal/mol) thực ra chỉ là những giá trị thu được từ những phép tính hình thức với sự giả thiết là có sự tồn tại của các anion đó. Thí dụ với sự giả thiết là có sự tồn tại của những ion Ba^{2+} và O^{2-} trong tinh thể BaO và bằng chu trình Born (xem phần tinh thể) người ta tính ra ái lực điện tử của ô xy là -156 kcal/mol đối với sự thu thêm hai điện tử ($O + 2e \rightarrow O^{2-}$) và từ đó suy ra ái lực điện tử của O^- là -190 kcal (-190 + 34 = -156).

(2) Ở đây cần phân biệt anion nguyên tử và những anion phân tử như SO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

(3) Xét về mặt năng lượng, phân tử ion chỉ có thể được hình thành nếu năng lượng ion hóa (năng lượng cần cung cấp) của nguyên tử tạo thành cation nhỏ hơn ái lực điện tử của nguyên tử tạo thành anion và năng lượng tương tác giữa các ion (năng lượng được giải phóng). Đối với trường hợp những phân tử kiềm halôgenua, mặc dù năng lượng ion hóa hầu như luôn luôn lớn hơn ái lực điện tử nhưng vì sự chênh lệch ở đây không lớn (14 kcal/mol⁻¹ đối với KCl và 32 kcal/mol⁻¹ đối với NaCl) nên năng lượng thiếu hụt có thể được bù bằng năng lượng tương tác giữa các ion. Đối với những trường hợp mà năng lượng chênh lệch trên lớn (thí dụ 85 kcal/mol⁻¹ đối với AgCl) thì ít có khả năng nói đến phân tử ion. Tuy nhiên ở trạng thái tinh thể cùng như ở dung dịch nước vẫn có thể nói đến liên kết ion hay sự tồn tại các ion nếu năng lượng mạng lưới hay năng lượng solvat hóa (được giải phóng) là đủ lớn.

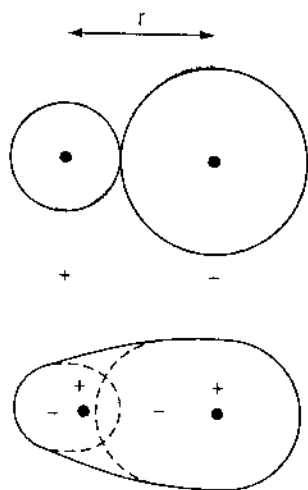
Tuy nhiên, chúng ta cần nhấn mạnh là *trên thực tế không tồn tại những phân tử ion lý tưởng*. Thực vậy, do bản chất sóng của điện tử nên xác suất có mặt của điện tử hóa trị ở gần ion dương không thể hoàn toàn triệt tiêu mà luôn luôn có giá trị khác không. Trong trường hợp phân tử NaCl chẳng hạn, nếu có sự tách biệt hoàn toàn các điện tích (như trường hợp các ion tự do Na^+ và Cl^-) thì ứng với khoảng cách giữa các nguyên tử ($d = 2,4\text{Å}$), phân tử phải có mômen lưỡng cực $\mu \sim 12D$. Tuy nhiên, trên thực tế mômen lưỡng cực của phân tử chỉ bằng $10D$ ứng với một liên kết chỉ có khoảng 80% tính chất ion. Vì trên thực tế không tồn tại những phân tử ion lý tưởng nên khi nói đến phân tử ion, chúng ta hiểu đó là những phân tử mà chỉ với cách nói gần đúng mới có thể coi là gồm những ion và liên kết ion thực tế là liên kết mà trong đó chỉ có sự chuyển điện tử gần hoàn toàn.

Trong đa số các phân tử, quan hệ liên kết thực sự là sự tổ hợp của liên kết cộng hóa trị và liên kết ion lý tưởng.

Trên cơ sở của thuyết MO khi xét về các phân tử hai tâm đi hạch thí dụ trường hợp $\delta^+\delta^-$ LiH (LiH), ta thấy phân tử có tính chất ion riêng phần khi orbital hóa trị của một nguyên tử bền vững hơn orbital hóa trị của nguyên tử khác.

Như chúng ta đã biết, đối với những trường hợp mà trạng thái liên kết thực gần với trạng thái liên kết ion lý tưởng người ta có thể xuất phát từ mô hình liên kết ion lý tưởng và giải thích quan hệ liên kết thực sự trong phân tử bằng hiện tượng phân cực hóa tương hỗ của các ion lý tưởng hình cầu do tác dụng điện trường của ion khác dấu trong phân tử.

Ta giả dụ phân tử gồm hai ion với điện tích $+e$ và $-e$ cách nhau một khoảng cách là r . Khi chưa chú ý đến sự phân cực hóa tương hỗ của các ion thì mômen lưỡng cực của phân tử ion sẽ bằng $\mu = er$.



Hình 8-1. a) Hai ion $+$ và $-$ được giả thiết là những quả cầu không biến dạng.
b) Sự phân cực hóa tương hỗ của hai ion.

Do hiện tượng phân cực hóa tương hỗ của các ion mà ở mỗi ion xuất hiện một mômen lưỡng cực cảm ứng: $\mu_{c.u} = \alpha E$ ngược chiều với mômen μ trên. ($\mu_1 = \alpha_1 E_2$, $\mu_2 = \alpha_2 E_1$), trong đó α là hệ số phân cực hóa của ion tương ứng và E là cường độ điện trường của ion bên cạnh (tại tâm mỗi ion, cường độ điện trường của ion kia bằng $\frac{e}{r^2}$).

Sự phân cực hóa (sự biến dạng) của mỗi ion càng lớn nếu lớp vỏ điện tử càng kém bền chặt, nghĩa là hệ số phân cực hóa α càng lớn.

Mặt khác, tác dụng phân cực hóa (làm biến dạng ion khác) của một ion càng lớn nếu điện tích của nó càng lớn và bán kính của nó càng nhỏ.

Quá trình phân cực hóa tương hỗ như vậy là một quá trình hai mặt. Mỗi ion, một mặt có tác dụng làm biến dạng ion bên cạnh nhưng mặt khác nó lại bị ion bên cạnh làm biến dạng. Tuy nhiên, vì anion thường có kích thước lớn,

điện tích nhỏ và có cấu hình điện tử giống các khí trơ nên tác dụng phân cực hóa của nó lên cation thường không lớn và có thể bỏ qua. Do đó, trong trường hợp chung, có thể coi sự phân cực hóa có tính chất một chiều, nghĩa là chỉ xét tác dụng phân cực hóa của cation lên anion, (trong trường hợp đặc biệt, nếu cation dễ bị biến dạng như trường hợp những cation có kích thước lớn với 18 điện tử ở lớp ngoài cùng như Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ... thì lưỡng cực xuất hiện ở cation sẽ tăng cường tác dụng phân cực hóa của nó lên anion và hiệu ứng này lại có tác dụng bổ xung lên cation v.v...).

Bảng 8-1 ghi giá trị hệ số phân cực hóa α của một số ion đơn giản.

Bảng 8-1.

Hệ số phân cực (A^3) của một số ion:

Ion	α	Ion	α	Ion	α	Ion	α
Li^+	0,029	Be^{2+}	0,008				
Na^+	0,187	Mg^{2+}	0,103	F^-	0,96	O^{2-}	2,74
K^+	0,888	Ca^{2+}	0,552	Cl^-	3,57	S^{2-}	8,94
Rb^+	1,49	Sr^{2+}	1,02	Br^-	4,99	Se^{2-}	11,4
Cs^+	2,57	Ba^{2+}	1,86	I^-	7,57	Te^{2-}	16,1

Với cách khảo sát trên, ta thấy sự phân cực hóa ion dẫn đến sự giảm mômen lưỡng cực của phân tử hay sự giảm mức độ phân chia điện tích và từ đó dẫn đến sự tăng tính chất cộng hóa trị của liên kết.

Ta dễ dàng thấy rằng trong một dãy hợp chất như HCl, HBr, HI hay $LiCl$, $BeCl_2$, BCl_3 , CCl_4 tính chất ion của liên kết giảm dần.

Cũng vì sự phân cực hóa ion tăng mạnh khi tăng điện tích của ion nên trong các hợp chất dạng $A^{2+}B^{2-}$, $A_2^+B^{2-}$, $A^{3+}B_3^-$ ta không thể chờ đợi là quan hệ liên kết thực gần nhiều với liên kết ion lý tưởng.

Với khái niệm về sự phân cực hóa tương hỗ giữa các ion trong phân tử người ta đánh giá về quan hệ liên kết trong phân tử như độ bền của liên kết, tính chất hòa tan, tính chất dẫn điện, nhiệt độ nóng chảy, mạng lưới tinh thể v.v...

Lý thuyết kinh điển giải thích sự liên kết trong phân tử ion đơn thuần bằng tương tác tĩnh điện giữa những ion tích điện khác dấu. Tuy nhiên, trên cơ sở đó người ta chỉ có thể giải thích được nguồn gốc của lực hút. Trong khi đó, sự tồn tại những khoảng cách không đổi giữa các nguyên tử chứng tỏ có sự cân bằng giữa lực hút và lực đẩy. Bản chất của lực đẩy chỉ có thể được giải thích trên cơ sở của cơ học lượng tử bằng sự tương tác giữa các lớp điện tử bão hòa. Do thuộc tính sóng của các điện tử nên sự tương tác giữa các ion chỉ có thể được coi là sự tương tác giữa những điện tích điểm khi chúng ở khoảng cách rất xa đối với nhau.

Mặt khác, do đặc tính tĩnh điện chủ yếu của tương tác nên liên kết ion không có tính bão hòa, không có tính định hướng và do đó các phân tử ion có khuynh hướng tập hợp lại tạo thành mạng lưới tinh thể với số phối trí cao (bằng 6 đối với NaCl và bằng 8 đối với CsCl). Sự phân bố các ion một cách đều đặn trên các nút của mạng lưới tinh

thể là thuận lợi nhất đối với tương tác tĩnh điện giữa các ion và do đó ở trạng thái tinh thể, đặc tính ion của liên kết đạt đến mức độ cực đại. Các "phân tử ion" riêng rẽ chỉ tồn tại ở nhiệt độ rất cao.

§ 2. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ ION

Cuối cùng, ta khảo sát định lượng về **năng lượng liên kết** trong phân tử ion.

Để cụ thể, ta xét trường hợp phân tử kiềm halôgenua (AB) vì những phân tử này được coi là những thí dụ điển hình về phân tử ion.

Ở khoảng cách *r* lớn giữa các ion chỉ có lực hút tĩnh điện Coulomb. Với giả thiết là các ion hình cầu không bị biến dạng, lực hút tĩnh điện giữa các ion được tính theo hệ thức :

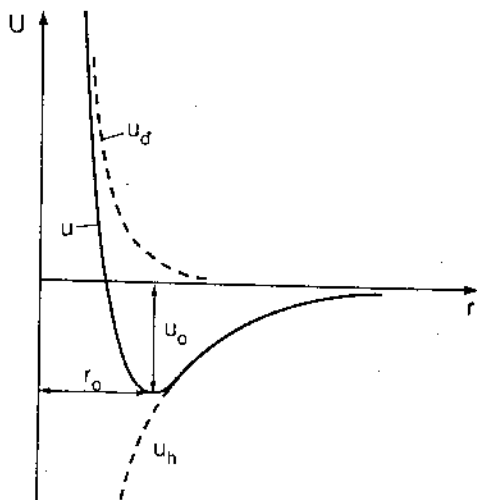
$$f_h = \frac{e^2}{r^2} \quad (1)$$

trong đó, *e* là điện tích sơ đẳng.

Khi đó, thế năng tương tác giữa các ion tức là năng lượng được giải phóng khi các ion tiến từ khoảng cách ∞ đến khoảng cách *r* được tính theo hệ thức :

$$U_h = \int_{\infty}^r f_h dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r} \quad (2)$$

Ở khoảng cách *r* nhỏ thì ngoài lực hút, giữa các ion còn có lực đẩy do tương tác của các lớp vỏ điện tử bão hòa.



Hình 8-2. Sự phụ thuộc thế năng tương tác vào khoảng cách các ion khác dấu.

Theo Born và Landé (1918) thì trong trường hợp chung, một cách gần đúng năng lượng đẩy có thể được biểu diễn bằng hệ thức :

$$U_d = \frac{B}{r^n} \quad (3)$$

Trong đó *n* được gọi là hệ số đẩy. Born (hệ số này có thể xác định bằng thực nghiệm từ độ chịu nén của tinh thể tương ứng). Hệ số *n* phụ thuộc vào từng ion cụ thể. Đối với các ion có cấu hình điện tử của các khí hiếm: He, Ne, Ar, Kr và Xe, *n* có giá trị lần lượt bằng 5, 7, 9, 10 và 12.

Vì *n* có trị số lớn hơn nhiều so với đơn vị nên ta dễ dàng thấy là năng lượng đẩy giảm nhanh khi khoảng cách *r* tăng và chỉ có giá trị đáng kể đối với *r* nhỏ.

Sự phụ thuộc của năng lượng hút và năng lượng đẩy của hai ion khác dấu vào khoảng cách *r* được biểu diễn bằng những đường chấm chấm trên hình 8-2.

Vì lực là đạo hàm bậc nhất của năng lượng theo khoảng cách nên đối với lực đẩy ta có:

$$f_d = \frac{dU_d}{dr} = - \frac{nB}{r^{n+1}}$$

Ở khoảng cách cân bằng r_0 lực hút và lực đẩy bằng nhau. Do đó, ta có:

$$\frac{e^2}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}$$

hay

$$B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}$$

Thay giá trị của B vào (3) và thay r bằng r_0 ta sẽ được biểu thức tính năng lượng đẩy ở khoảng cách cân bằng r_0 :

$$U_d = \frac{e^2}{r_0 n}$$

Theo (2) năng lượng hút ở khoảng cách cân bằng r_0 sẽ bằng:

$$U_h = - \frac{e^2}{r_0}$$

Do đó, năng lượng tương tác giữa các ion trong phân tử ion sẽ được tính theo hệ thức:

$$U_0 = - \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Đối với những phân tử tạo bởi những ion có điện tích (hóa trị) là z ($A^{z+} B^{z-}$) ta sẽ có:

$$U_0 = - \frac{z^2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (4)$$

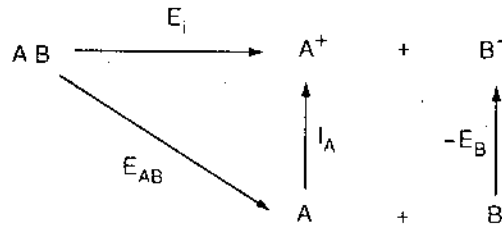
Sự biến thiên năng lượng tổng hợp U của hai ion theo khoảng cách r cũng được biểu diễn trên hình 8-2 (đường đậm nét).

Cực tiểu của đường cong ứng với khoảng cách cân bằng r_0 và năng lượng tương tác U_0 trên. (Vì vậy, hệ thức (4) cũng có thể thu được từ điều kiện cực tiểu của năng lượng $\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$).

Từ hệ thức (4) trên ta cũng thấy là giá trị của năng lượng tương tác U_0 biến đổi rất ít đối với sự dao động giá trị của n . Chẳng hạn nếu ta lấy $n = 11$ thay cho $n = 9$ thì giá trị của U chỉ thay đổi khoảng 2%.

Như đã được nói ở trên, năng lượng tương tác U_0 là năng lượng được giải phóng khi hai ion tiến từ ∞ về khoảng cách cân bằng r_0 . Năng lượng này như vậy chính là năng lượng hình thành phân tử từ những ion. Về trị số, nó bằng năng lượng cần thiết để tách hoàn toàn hai ion nghĩa là bằng năng lượng phân ly phân tử thành những ion riêng rẽ ứng với quá trình: $AB \rightarrow A^+ + B^-$.

Nếu gọi I_A là năng lượng ion hóa của nguyên tử A và E_B là ái lực điện tử của nguyên tử B, E_i là năng lượng phân ly phân tử thành những ion ($E_i = -U_0$) và E_{AB} là năng lượng phân ly phân tử thành những nguyên tử trung hòa, ta sẽ có:



$$E_i = E_{AB} + I_A - E_B \text{ hay } E_{AB} = E_i + E_B - I_A$$

và do đó :

$$E_{AB} = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) + E_B - I_A$$

Như ta đã biết, E_{AB} còn được gọi là năng lượng nguyên tử hóa hay năng lượng liên kết phân tử.

Áp dụng hệ thức trên để tính năng lượng liên kết của KCl ($r_0 = 2,67 \text{ \AA}$, $I_K = 4,34 \text{ eV}$, $E_{Cl} = 3,81 \text{ eV}$ và lấy $n=9$)

Ta sẽ có:

$$E_i = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{(2,67 \cdot 10^{-8}) (1,6 \cdot 10^{-12})} \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 4,78 \text{ eV}$$

($\frac{1}{1,6 \cdot 10^{-12}}$ là thừa số chuyển từ eV sang eV)

Từ đó ta có:

$$E_{KCl} = 4,78 + 3,81 - 4,34 = 4,19 \text{ eV} = 97,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Lý thuyết định lượng trên về phân tử ion được xây dựng trên cơ sở của thuyết Born - Landé về năng lượng mạng lưới tinh thể (1918) mà ta sẽ xét kỹ hơn ở phần III.

Như đã được nói ở chương 4, do tính chất sóng của các điện tử nên không có liên kết ion lý tưởng. Nhưng vì ở trạng thái tinh thể, với sự hình thành mạng lưới đều đặn, tính chất ion của liên kết đạt đến mức độ cực đại nên với một mức độ gần đúng nào đó người ta có thể sử dụng lý thuyết tinh điện kinh điển trong việc mô tả định lượng về các hợp chất ion ở trạng thái rắn (và lỏng). Tuy nhiên, sự vận dụng lý thuyết này vào các phân tử riêng rẽ sẽ cho những kết quả sai lệch khá lớn vì trong trường hợp này sự thừa nhận lớp vỏ điện tử hình cầu là không hợp lý.

Trong thời gian gần đây, trong việc tính năng lượng tương tác ion người ta có chú ý đến năng lượng tương tác Van der Waals (xem chương 9) và thay biểu thức

tính năng lượng đẩy $\frac{B}{r^n}$ bằng biểu thức be^{-cr} .

(*) Trong tinh thể, biểu thức này còn được viết dưới dạng: be^{-cr} (thuyết Born - Mayer).

Khi đó năng lượng tương tác ion đối với các phân tử kiềm halôgenua được tính theo hệ thức:

$$U = -\frac{e^2}{r} - \frac{a}{r^6} + be^{-cr}$$

Trong đó a , b , c là những hằng số Van der Waals. Đối với từng cặp nguyên tử các khí trơ, những hằng số trên thu được từ việc xác định các tương tác của chúng. Thí dụ, đối với cặp nguyên tử Ne-He ta có $a = 4,65$, $b = 33$; $c = 2,27$ (xem bảng 9-2). Vì các ion Li^+ và F^- đồng điện tử với các nguyên tử He và Ne nên một cách gần đúng, đối với phân tử LiF người ta cũng sử dụng các giá trị trên. (Những giá trị của các hằng số trên là những giá trị tính theo các đơn vị nguyên tử).

Để làm thí dụ, ta xét trường hợp phân tử LiF :

$$(r_0 = 1,52\text{Å} = 2,88a_0; e = 1).$$

$$U_0 = \frac{-1}{2,88} - \frac{4,65}{(2,88)^6} + 33e^{(-2,27)(2,88)}$$

hay
$$U_0 = -0,347 - \frac{4,65}{571} = 33(0,00144)$$

$$U_0 = (-0,308)(27,21) = -8,38 \text{ eV}$$

(Một đơn vị năng lượng nguyên tử bằng 27,21eV)

Vì $I_{Li} = 5,39\text{eV}$ và $E_F = 3,545\text{eV}$ nên năng lượng nguyên tử hóa LiF được tính theo hệ thức:

$$E_{LiF} = 8,38 - 5,39 + 3,45 = 6,44\text{eV} = 149 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

(Giá trị thực nghiệm $E_{LiF} = 137 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Giá trị thực nghiệm về năng lượng liên kết và khoảng cách các hạt nhân nguyên tử của các phân tử kiềm halôgenua được ghi trong bảng 8-2.

Bảng 8-2.

Năng lượng liên kết và khoảng cách các hạt nhân của các phân tử kiềm halôgenua

Phân tử	$d [\text{Å}]$	$E_{AB} [\text{kcal.mol}^{-1}]$
LiF	1,520	137
LiCl	2,029	115
LiBr	2,170	101
LiI	2,392	81
NaF	1,846	107
NaCl	2,361	98

Phân tử	$d [\text{Å}]$	$E_{AB} [\text{kcal.mol}^{-1}]$
NaBr	2,502	88
NaI	2,712	71
KF	2,139	118
KCl	2,667	101
KBr	2,821	91
KI	2,048	77
RbF	2,242	119
RbCl	2,787	102
RbBr	2,945	90
RbI	3,177	77
CsF	2,345	121
CsCl	2,906	101
CsBr	3,072	91
CsI	3,315	75

Chương 9

TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC PHÂN TỬ

Như chúng ta đã biết, ngoài những tương tác nội phân tử còn có những tương tác giữa các phân tử. Do tính chất sóng của điện tử nên những tương tác này rất phong phú và đang được tiếp tục nghiên cứu trên cơ sở của lý thuyết hiện đại về liên kết. Ở đây, ta giới hạn trong việc khảo sát về tương tác Van der Waals và liên kết cầu nối hydrô.

§ 1. TƯƠNG TÁC VAN DER WAALS

Như đã được nói ở trên, giữa các phân tử luôn luôn tồn tại một loại tương tác được gọi là tương tác Van der Waals, được Van der Waals nghiên cứu đầu tiên.

Với sự chú ý đến tương tác này và đến thể tích riêng của phân tử, Van der Waals đã đưa thêm những số hạng chỉnh lý vào phương trình trạng thái của các khí lý tưởng và thiết lập nên phương trình trạng thái của các khí thực:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

($\frac{a}{V^2}$ được gọi là áp suất nội).

Tương tác Van der Waals tuy nhiên không phải chỉ tồn tại giữa các phân tử khí mà còn là nguyên nhân của sự ngưng tụ các phân tử ở trạng thái lỏng và rắn.

Hiện tại, liên kết Van der Waals được giải thích bằng ba hiệu ứng:

1. Hiệu ứng định hướng^(*)

Đối với những phân tử có cực ($\mu \neq 0$) thì giữa các trọng tâm điện tích dương và âm của các phân tử có lực tương tác tĩnh điện Coulomb. Ngoài lực hút thì giữa các lưỡng cực còn có lực đẩy tương hỗ. Tuy nhiên, vì phân tử có khuynh hướng định hướng sao cho hệ thống là thuận lợi nhất về mặt năng lượng ứng với một trạng thái vững bền nhất nghĩa là có khuynh hướng định hướng ngược chiều nhau nên lực hút giữa các phân tử lưỡng cực sẽ chiếm ưu thế. Vì lý do này, hiệu ứng trên được gọi là hiệu ứng định hướng.

Hiệu ứng định hướng càng lớn khi mômen lưỡng cực μ của phân tử càng lớn. Ngược lại, hiệu ứng định hướng giảm khi nhiệt độ tăng vì chuyển động nhiệt cản trở sự định hướng tương hỗ của các phân tử. Ngoài ra, lực hút lẫn nhau giữa các phân tử có cực sẽ giảm nhanh khi khoảng cách giữa chúng tăng.

(*) Effet d'orientation.

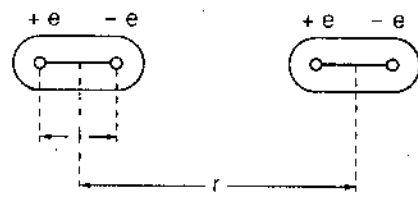
Lý thuyết về hiệu ứng định hướng *Keesom* (Ki-zôm) xây dựng năm 1912 và cho hệ thức:

$$U_{dh} = \frac{2\mu^4}{3r^6kT}$$

Trong đó, U_{dh} là năng lượng tương tác của hai phân tử có mômen lưỡng cực là μ , r là khoảng cách giữa hai phân tử, T là nhiệt độ tuyệt đối và k là hằng số Boltzmann.

Trước hết ta xét năng lượng tương tác của hai phân tử tại những *nhiệt độ thấp*.

Vì chuyển động nhiệt có tác dụng cản trở sự định hướng của các phân tử nên chỉ ở nhiệt độ đủ thấp mới có sự định hướng thuận lợi nhất về mặt năng lượng nghĩa là hai phân tử định hướng ngược chiều nhau và cùng nằm trên một đường thẳng (hình 9-1).



Hình 9-1. Sự định hướng thẳng của hai phân tử lưỡng cực.

Trong trường hợp này U_{dh} được tính theo hệ thức (năng lượng hút có dấu - năng lượng đẩy có dấu +).

$$U_{dh} = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r+l} - \frac{e^2}{r-l} = 2e^2 \left[\frac{1}{r} - \frac{r}{r^2 - l^2} \right] = - \frac{2e^2 l^2}{r(r^2 - l^2)}$$

Vì chiều dài l của lưỡng cực rất nhỏ so với khoảng cách phân tử nên hệ thức trên có thể được viết:

$$U_{dh} = - \frac{2e^2 l^2}{r^3}$$

Ngoài ra, vì $\mu = el$ nên ta sẽ có:

$$U_{dh} = - \frac{2\mu^2}{r^3}$$

Như giả thiết đã được nói ở trên, hệ thức này chỉ được nghiệm đúng ở những nhiệt độ đủ thấp.

Ở những *nhiệt độ cao hơn* ta phải chú ý đến ảnh hưởng của chuyển động nhiệt đến sự định hướng của phân tử.

Ta giả dụ, do tác dụng của chuyển động nhiệt, mọi cách định hướng tương đối giữa hai lưỡng cực đều có xác suất như nhau thì các tương tác đẩy, hút sẽ triệt tiêu lẫn nhau và thế năng tương tác trung bình sẽ bằng không. Tuy nhiên, theo định luật thống kê Boltzmann, cách định hướng ứng với thế năng càng nhỏ thì càng có xác suất lớn, đặc biệt là nếu nhiệt độ càng thấp.

Trên cơ sở của định luật phân bố năng lượng Boltzmann, sự xác định năng lượng tương tác định hướng của hai phân tử có mômen lưỡng cực μ giống nhau dẫn đến hệ thức của *Keesom*:

$$U_{dh} = - \frac{2\mu^4}{3r^6 kT}$$

Trong trường hợp chung, đối với phân tử có mômen lưỡng cực khác nhau μ_1 và μ_2 ta có hệ thức:

$$U_{dh} = - \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3r^6 kT}$$

2. Hiệu ứng cảm ứng^(*)

- Những phân tử có sự phân bố điện tích hoàn toàn đối xứng cũng bị phân cực hóa dưới tác dụng của điện trường của các phân tử có cực hay của các ion lân cận. Sự phân cực này được gọi là sự phân cực hóa cảm ứng và tương tác giữa các phân tử do hiện tượng phân cực cảm ứng trên được gọi là hiệu ứng cảm ứng.

Hiệu ứng cảm ứng càng mạnh nếu hệ số phân cực hóa α và mômen lưỡng cực μ của phân tử càng lớn. Ngược lại, hiệu ứng cảm ứng giảm nhanh khi khoảng cách giữa các phân tử tăng.

Khác với hiệu ứng định hướng, hiệu ứng cảm ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ vì sự phân cực hóa cảm ứng không phụ thuộc vào cách phân bố của các phân tử.

Hiệu ứng cảm ứng được Debye nghiên cứu chi tiết năm 1920. Theo lý thuyết của Debye, năng lượng tương tác cảm ứng tức là năng lượng tương tác giữa một lưỡng cực vĩnh cửu và một lưỡng cực cảm ứng xuất hiện trong phân tử lân cận được tính theo hệ thức:

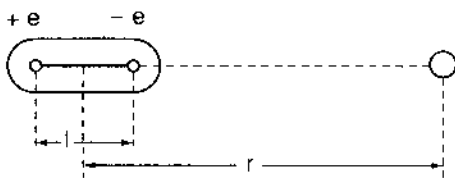
$$U_{c.u} = - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (1)$$

- Như chúng ta đã biết mômen lưỡng cực cảm ứng $\mu_{c.u}$ tỷ lệ với cường độ điện trường E và hệ số phân cực hóa α của phân tử.

$$\mu_{c.u} = \alpha E \quad (2)$$

- Sự chuyển dịch điện tích đòi hỏi một công (vi phân).

$dA = Eedl = Ed\mu_{c.u}$, công này biểu thị giá trị của độ giảm thế năng của hai phân tử.



Hình 9-2. Điện trường E của lưỡng cực.

- Vì $\mu_{c.u} = \alpha E$ nên ta có $dU_{c.u} = -\alpha EdE$.

- Từ đó (tích phân hệ thức trên với giới hạn từ $E = 0$ đến $E = E$) ta có:

$$U_{c.u} = - \frac{\alpha}{2} E^2 \quad (3)$$

- Cường độ điện trường do phân tử lưỡng cực có mômen lưỡng cực μ phát sinh dọc theo phương của lưỡng cực này (hình 9-2) được tính theo hệ thức:

(*) Effet d'induction.

$$E = \frac{e}{\left(r - \frac{l}{2}\right)^2} - \frac{e}{\left(r + \frac{l}{2}\right)^2} = \frac{\frac{2e}{r}}{\left(r^2 - \frac{l^2}{4}\right)^2}$$

- Vì $l \ll r$, có thể bỏ qua số hạng $\frac{l^2}{4}$ và vì $\mu = el$ nên ta có :

$$E = \frac{2\mu}{r^3} \quad (4)$$

- Thay giá trị của E vào hệ thức (3) trên ta được hệ thức tính năng lượng tương tác cảm ứng của Debye trên:

$$U_{c.u} = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

3. Hiệu ứng khuếch tán⁽¹⁾

Lực hút lẫn nhau giữa các phân tử không phải chỉ do hai hiệu ứng trên. Vì với hai hiệu ứng này người ta không giải thích được lực hút tương hỗ giữa các phân tử, nguyên tử không có mômen lưỡng cực vĩnh cửu, đặc biệt là giữa các khí trơ. (Mặc dù sự phân bố điện tích tại các khí trơ hoàn toàn có đối xứng cầu nhưng các khí trơ vẫn có thể ngưng tụ ở trạng thái lỏng).

Tương tác Van der Waals còn được giải thích bằng hiệu ứng thứ ba. Hiệu ứng này chỉ được giải thích trên cơ sở cơ học lượng tử, được London xây dựng năm 1930.

Theo lý thuyết này, vì các hạt chứa trong nguyên tử, phân tử luôn luôn ở trạng thái chuyển động liên tục nên trong quá trình chuyển động này sự phân bố điện tích trở nên bất đối xứng, do đó làm xuất hiện những lưỡng cực tức thời và sự tương tác giữa các lưỡng cực này là nguyên nhân thứ ba của tương tác Van der Waals. Hiệu ứng thứ ba này được gọi là hiệu ứng khuếch tán (sở dĩ hiệu ứng trên được gọi là hiệu ứng khuếch tán vì sự chuyển động dao động của các điện tích cũng là nguyên nhân của sự khuếch tán ánh sáng).

Hiệu ứng khuếch tán như vậy được giải thích bằng sự phân cực động⁽²⁾ của các phân tử hay nguyên tử.

Năng lượng của tương tác khuếch tán được xác định một cách gần đúng bằng hệ thức:

$$U_{kt} = - \frac{3hv_0\alpha^2}{4r^6}$$

Trong đó v_0 là tần số dao động ứng với năng lượng ở điểm không (năng lượng ở điểm không của dao động tử được tính theo hệ thức $E_0 = \frac{hv_0}{2}$).

(1) Effet d'orientation.

(2) Polarisation dynamique.

Ta thấy cũng như năng lượng tương tác định hướng và cảm ứng, năng lượng tương tác khuếch tán tỷ lệ nghịch với lũy thừa sáu của khoảng cách r giữa hai phân tử hay nguyên tử.

Cũng theo hệ thức trên ta thấy năng lượng tương tác khuếch tán không phụ thuộc vào nhiệt độ. Hiệu ứng khuếch tán tồn tại ở mọi hệ điện tử nghĩa là ở mọi phân tử, nguyên tử có cực hay không có cực.

Trong trường hợp chung, đối với những phân tử có mômen lưỡng cực vĩnh cửu μ và hệ số phân cực hóa α , năng lượng tương tác (hút) Van der Waals toàn bộ được xác định theo hệ thức:

$$U_h = - \frac{1}{r^6} \left[\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4} \right]$$

hay

$$U_h = - \frac{a}{r^6}$$

với

$$a = \frac{2\mu^4}{4kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4}$$

Thế năng tương tác (hút) Van der Waals như vậy tỷ lệ nghịch với lũy thừa sáu của khoảng cách các phân tử. Do đó lực hút Van der Waals tỷ lệ nghịch với lũy thừa bậc bảy của r .

Các thành phần năng lượng tương tác Van der Waals của một số hợp chất được ghi trong bảng dưới đây:

Bảng 9-1.

**Các thành phần của năng lượng tương tác Van der Waals
đối với một số phân tử**

Phân tử	μ (D)	a (10^{-24} cm^3)	$h\nu$ (vôn)	$U_{dh} \cdot r^6 \cdot 10^{60}$ (éc . cm^6)	$U_{c.v} \cdot r^6 \cdot 10^{60}$ (éc . cm^6)	$U_{kt} \cdot r^6 \cdot 10^{60}$ (éc . cm^6)
CO	0,12	1,99	14,3	0,0034	0,057	67,5
HCl	1,03	2,63	13,7	18,6	5,4	105
HBr	0,78	3,58	13,3	6,2	4,05	176
HI	0,38	5,4	12	0,35	1,68	388
NH ₃	1,5	2,21	16	84	10	93
H ₂ O	1,84	1,48	18	190	10	47

Đối với những phân tử không cực hay có mômen lưỡng cực nhỏ, hiệu ứng khuếch tán giữ vai trò cơ bản.

Hiệu ứng định hướng chỉ quan trọng đối với những phân tử có mômen lưỡng cực lớn.

Hiệu ứng cảm ứng thường không quan trọng và có thể bỏ qua trong nhiều trường hợp.

Ở trên ta mới xét đến tương tác hút giữa các phân tử. Ngoài tương tác hút giữa các phân tử còn có sức đẩy tương hỗ và tương tác đẩy này trở nên quan trọng tại những khoảng cách nhỏ.

Sự tính tương tác đẩy rất phức tạp. Một cách gần đúng người ta thường biểu thị thế năng đẩy bằng hệ thức:

$$U_{\text{đẩy}} = \frac{B}{r^n}$$

trong đó B và n là những hằng số.

B được gọi là hằng số đẩy và n thường có giá trị bằng 12.

Người ta còn biểu diễn năng lượng đẩy bằng hệ thức:

$$U_{\text{đẩy}} = be^{-cr}$$

trong đó, b và c là những hằng số.

Năng lượng tương tác toàn phần giữa các phân tử như vậy bằng tổng năng lượng hút và năng lượng đẩy:

$$U = -\frac{a}{r^6} + be^{-cr}$$

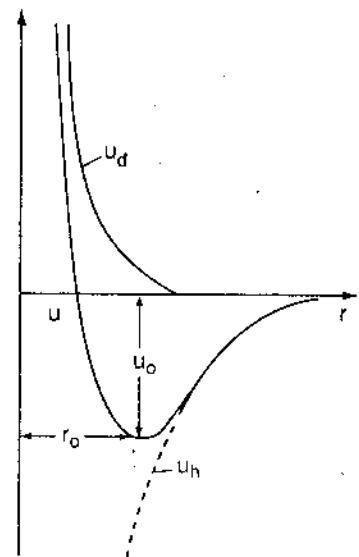
Hình 9-3 biểu diễn sự biến thiên của thế năng tương tác toàn phần theo khoảng cách r .

Cực tiểu của đường cong ứng với năng lượng tương tác toàn phần U_0 giữa các phân tử tại khoảng cách cân bằng r_0 .

Ta thấy đường cong này có dạng giống như những đường cong đặc trưng cho sự phụ thuộc của năng lượng liên kết ion hay cộng hóa trị vào khoảng cách của các ion hay của các nguyên tử.

Tuy nhiên, khác với các trường hợp trên, năng lượng U_0 ứng với điểm cực tiểu của đường cong có giá trị nhỏ hơn nhiều và khoảng cách r_0 ở đây cũng có giá trị lớn hơn nhiều (bán kính tương tác Van der Waals lớn hơn nhiều so với bán kính cộng hóa trị).

- Đối với những khí trơ người ta có thể xác định được lực hút và lực đẩy tương hỗ Van der Waals của từng cặp nguyên tử và từ đó thu được các giá trị của các hằng số a , b và c (bảng 9-2).



Hình 9-3. Đường biểu diễn thế năng tương tác giữa các phân tử.

988.988.1

Bảng 9-2.

Những thông số của năng lượng Van der Waals⁽¹⁾

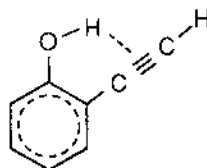
Những cặp khí hiếm	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
He - He	2,39	6,55	2,10
He - Ne	4,65	33	2,27
He - Ar	15,5	47,9	2,01
He - Kr	21,85	26,1	1,85
He - Xe	33,95	42,4	1,83
Ne - Ne	9,09	167,1	2,44
Ne - Ar	30,6	24,2	2,18
Ne - Kr	42,5	132	2,02
Ne - Xe	66,1	214	2,00
Ar - Ar	103,0	150	1,92
Ar - Kr	143,7	191	1,76
Ar - Xe	222,1	310	1,74
Kr - Kr	200	104	1,61
Kr - Xe	310	169	1,58
Xe - Xe	480	274	1,55

§ 2 - LIÊN KẾT CẦU NỐI HYDRÔ

- Từ lâu người ta đã thấy rằng, trong những điều kiện xác định (sẽ nói ở dưới), ngoài liên kết chính với nguyên tử A trong nhóm chức - AH, nguyên tử hydro còn có khả năng tham gia một liên kết phụ với nguyên tử B thuộc phân tử khác (*liên kết hydro giữa các phân tử*) hay thuộc cùng một phân tử (*liên kết hydro nội phân tử*)⁽²⁾. Liên kết phụ trên được gọi là *liên kết cầu nối hydro hay liên kết hydro*.

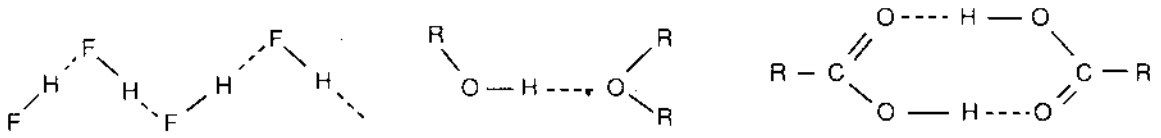
(1) Những giá trị của các thông số trên được biểu thị bằng những đơn vị nguyên tử (đơn vị chiều dài $a_0 = 0,529\text{Å}$, đơn vị năng lượng bằng $27,21\text{eV}$).

(2) Liên kết hydro cũng có thể được hình thành do tương tác giữa hydro với các điện tử π ; thí dụ trong phân tử o-etylphenol.



- Những ví dụ:

Liên kết hydro giữa các phân tử



Liên kết hydro nội phân tử



- Một cách đại cương ta có thể diễn tả liên kết hydro một cách tượng trưng như sau:



(A, B : F, O, N, Cl...)

- Điều kiện chung để có liên kết hydro là:

1. Nguyên tử hydro phải liên kết với một nguyên tử (nguyên tử A) có độ âm điện lớn.
2. Nguyên tử hydro tương tác với cặp điện tử không liên kết của nguyên tử khác (nguyên tử B) cũng có tính âm điện mạnh.

Trong nhiều trường hợp, mặc dù nguyên tử A trong nhóm - AH không có độ âm điện đặc biệt lớn nhưng sự có mặt của nguyên tử âm điện mạnh đứng bên cạnh cũng có thể làm xuất hiện khả năng hình thành liên kết hydro; thí dụ trường hợp các phân tử HCN, CF₃H v.v...

Liên kết hydro là một liên kết yếu và giữ vị trí trung gian giữa tương tác Van der Waals và liên kết hóa học chính thức. Trong khi năng lượng tương tác Van der Waals nhỏ hơn năng lượng liên kết chính thức hàng trăm lần và có giá trị lớn nhất vào khoảng độ vài $kcal.mol^{-1}$ thì liên kết hydro thông thường có năng lượng vào khoảng từ 2 đến 10 $kcal.mol^{-1}$. Một số loại liên kết hydro và năng lượng liên kết trung bình ứng với các loại đó được ghi trong bảng 9-3.

Bảng 9-3.

Loại liên kết	O - H...O	N - H...N	N - H...F	O - H...N	C - H...O
Năng lượng liên kết [$kcal.mol^{-1}$]	6	6	5	4,7	2,6



Nguyên nhân của sự tồn tại liên kết hydro có thể được tìm thấy ở những đặc điểm của nguyên tử hydro như cấu tạo đặc biệt đơn giản và kích thước đặc biệt nhỏ bé của hydro.

Trước đây, liên kết hydro được giải thích hoàn toàn bằng hiệu ứng tĩnh điện thuần

tuy, xuất hiện do $\delta- \delta+ \delta-$ tương tác lưỡng cực - lưỡng cực : A - H ... B. Tuy nhiên, sự tổng hợp các tài liệu thực nghiệm phong phú về liên kết hydro^(*) cho thấy là mô hình tĩnh điện đơn giản trên chưa đủ để giải thích mọi hiện tượng quan sát được có liên quan đến cầu nối hydro. Vì vậy, ngoài tương tác tĩnh điện lưỡng cực - lưỡng cực trên, trong thời gian gần đây người ta còn thừa nhận có sự tham gia của liên kết cộng hóa trị.

Theo Coulson, năng lượng liên kết hydro bao gồm bốn thành phần:

a) Năng lượng tĩnh điện: Vì cầu nối hydro chỉ được hình thành khi nhóm AH có tính chất phân cực và khi có sự phân bố điện tử bất đối xứng tại nguyên tử B nên năng lượng liên kết hydro phải bao gồm thành phần năng lượng tĩnh điện. Năng lượng liên kết hydro càng lớn nếu nhóm AH càng phân cực và mômen lưỡng cực nguyên tử đối với cặp điện tử tự do tại nguyên tử B, đặc trưng cho sự phân bố bất đối xứng của chúng, càng lớn. Liên kết hydro có năng lượng tương đối lớn so với các năng lượng tương tác lưỡng cực - lưỡng cực khác giữa các phân tử. Điều này được giải thích bằng kích thước nhỏ của nguyên tử hydro.

b) Năng lượng giải tỏa (hay năng lượng không định cư). Để mô tả liên kết hydro, Coulson đưa ra 5 cấu tạo hóa trị:

- ψ_a A - H B Liên kết cộng hóa trị A - H
- ψ_b A⁻ H⁺ ... B Ion (không có sự chuyển điện tích)
- ψ_c A⁺ H⁻ ... B Ion (không có sự chuyển điện tích)
- ψ_d A⁻ H — B⁺ Liên kết cộng hóa trị H - B (có sự chuyển điện tích)
- ψ_e A H⁻ B⁺ Liên kết cộng hóa trị A - B (có sự chuyển điện tích)

- Trạng thái toàn bộ của hệ thống được mô tả bởi hàm sóng:

$$\psi = a\psi_a + b\psi_b + c\psi_c + d\psi_d + e\psi_e$$

trong đó: cấu tạo ψ_a đặc trưng cho liên kết cộng hóa trị A - H; hai cấu tạo ψ_b, ψ_c mô tả thành phần liên kết tĩnh điện và hai cấu tạo ψ_d, ψ_e mô tả các liên kết cộng hóa trị B - H và A - B trong đó có sự giải tỏa của các điện tử.

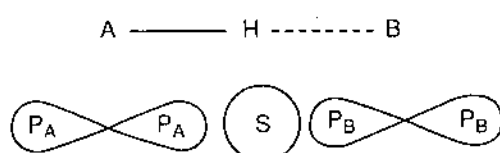
c) Năng lượng đẩy

d) Năng lượng khuếch tán

- Trong việc khảo sát định tính về liên kết hydro trong HF₂⁻ Pimentel sử dụng phương pháp MO. Sự tổ hợp orbital 1s của nguyên tử H và hai orbital p nằm dọc theo trục liên kết của các nguyên tử F cho ba orbital phân tử.

(*) Nhiều tài liệu nghiên cứu về cầu nối hydro được trình bày trong hội nghị quốc tế họp tại Ljubljana (Nam Tư) năm 1959.

Orbital phân tử	Liên kết H đối xứng	Liên kết H bất đối xứng	Không có liên kết H
ψ_1 (liên kết)	$(p_A - p_B) + a_1s$	$(p_A - b_1p_B) + a_1s$	$p_A + a_1s$
ψ_2 (không liên kết)	$p_A + p_B$	$b_2p_A + p_B$	p_B
ψ_3 (phản liên kết)	$(p_A - p_B) - a_3s$	$(p_A - b_3p_B) - a_3s$	$p_A - a_3s$



Hình 9-4. Sự tổ hợp các orbital $1s$ và p_A, p_B trong phân tử HF_2^- .

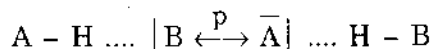
Ở đây cần xét đến 4 điện tử. Vì vậy trạng thái cơ bản ($\psi^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2$) gồm có orbital liên kết ψ_1 và orbital không liên kết ψ_2 . Cặp điện tử tham gia vào liên kết chiếm cứ orbital liên kết ψ_1 giải toả ra cả hai phía của nguyên tử H. Cặp điện tử thứ hai chiếm cứ orbital không liên kết ψ_2 . Đối với liên kết hydro không đối xứng, ở các hàm sóng xuất hiện hệ

số b. Hệ số này có giá trị bằng 1 khi nguyên tử B ở vị trí cân bằng và có giá trị bằng 0 khi nguyên tử B ở xa vô tận.

- Tại một khoảng cách đủ lớn cầu nối hydro sẽ không tồn tại. Trong trường hợp này cặp điện tử thứ nhất tạo thành liên kết A - B và cặp điện tử thứ hai khu trú tại nguyên tử B.

- Theo sự hình dung trên, sự hình thành liên kết hydro có sự tham gia của orbital p_B vào orbital ψ_1 . Ở đây nguyên lý Pauli không bị vi phạm mặc dù chỉ có orbital $1s$ của nguyên tử hydro được sử dụng trong việc mô tả liên kết cầu nối.

- Trong hóa học, proton thường được coi là hạt, định cư tại một vị trí xác định trong phân tử. Ngược lại với cách khảo sát trên, mới đây Zimmermann (Xim-mơ-man) lại dựa trên bức tranh sóng về proton và đưa ra mô hình về sự giải toả proton hay mô hình về cực tiểu thế năng kép để khảo sát về cầu nối hydro. Ở đây những trạng thái của proton được diễn tả bằng hiện tượng đồng phân proton giữa các dạng giới hạn của liên kết cầu nối:



Thực ra, bản chất vật lý của liên kết hydro đến nay vẫn chưa được coi là đã được giải thích một cách hoàn toàn. Sự nghiên cứu lý thuyết về cầu nối hydro trên cơ sở của cơ học lượng tử gặp khó khăn lớn là sai số của phép tính lớn hơn nhiều so với giá trị thực tế của năng lượng liên kết hydro.

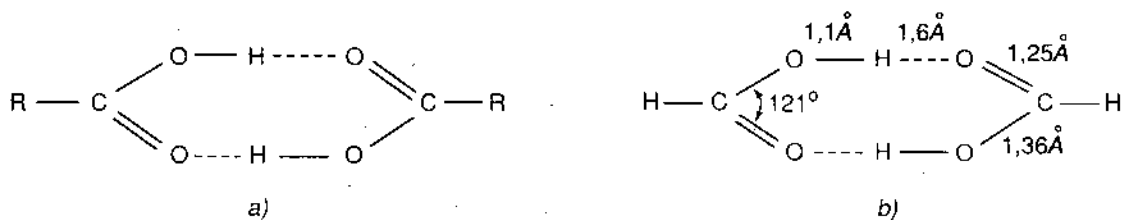
Trong trường hợp chung, đối với liên kết hydro - A - H...B - khoảng cách A - H nhỏ hơn là khoảng cách H...B (Thí dụ trong nước đá ta có $d_{O-H} = 0,99\text{\AA}$, $d_{H...O} = 1,76\text{\AA}$). Những cầu nối đối xứng thường ít gặp (thí dụ HF_2^- trong KHF_2).

Một cách đại cương người ta có thể thừa nhận là cả cặp điện tử của nguyên tử B tham gia vào liên kết hydro - AH...B -. Tuy nhiên cũng có nhiều trường hợp ngoại lệ. Trong trường hợp urê, mặc dù chỉ có hai cặp điện tử tự do, nguyên tử oxy tham gia

bốn cầu nối hydro. Trong trường hợp NH_3 một cặp điện tử của N tham gia đồng thời ba cầu nối.

Trong trường hợp chung, cầu nối A - H ... B được coi là thẳng hàng. Tuy nhiên, ở đây cũng có những ngoại lệ. Trong urê chẳng hạn, hai cầu nối O ... H - N xuất phát từ nguyên tử oxy nằm trong mặt phẳng phân tử, trong khi đó hai cầu nối còn lại nằm ngoài mặt phẳng trên. Trong tinh thể HF, các liên kết F - H ... F tạo thành những mạch gấp khúc (dích dắc) với góc liên kết bằng $120,1^\circ$, trong khi đó các phân tử liên hợp $(\text{HF})_6$ được giả thiết là có cấu tạo vòng với 6 cầu nối và với góc liên kết bằng 120° .

Trong những dung môi không phân cực và ngay cả ở trạng thái hơi, tại những nhiệt độ không quá cao các phân tử axit cacbôxylic liên hợp qua các cầu nối hydro tạo thành những dime mạch vòng (hình 9-5).



Hình 9-5. Sự liên hợp các phân tử axit cacbôxylic bằng cầu nối hydro.

Đối với axit focmic chẳng hạn, sự xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử cho kết quả về sự phân bố các nguyên tử trong phân tử dime như được trình bày trên hình 9-5b.

Đối với axit cacbôxylic, mỗi phân tử dime như vậy có hai cầu nối hydro. Mỗi cầu nối có năng lượng liên kết vào khoảng từ 7 đến 9 kcal.mol^{-1} . Đối với axit focmic, năng lượng hình thành phân tử dime ở trạng thái hơi có giá trị là 14,12 kcal.mol^{-1} .

Sự hình thành liên kết cầu nối hydro gây nên sự biến đổi nhiều tính chất vật lý và hóa học của phân tử như độ hoà tan, tính chất điện môi, quang phổ hồng ngoại, quang phổ điện tử, phổ cộng hưởng hạt nhân và trước hết là nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của hợp chất.

Nếu so sánh các hợp chất giống nhau thì đối với những hợp chất có phân tử khối lớn hơn ta phải chờ đợi là có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và nhiệt hóa hơi cao hơn. Tuy nhiên khi đi từ HF đến HCl, từ H_2O đến H_2S chẳng hạn ta lại thấy có sự biến thiên ngược lại (bảng 9-4).

Bảng 9-4.

**Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và nhiệt hóa hơi
(tại nhiệt độ sôi) của một số hợp chất**

Hợp chất	t_{nc} ($^\circ\text{C}$)	t_s ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{h-h} (kcal.mol^{-1})
H_2O	0,0	100,0	9,75
H_2S	-85,0	-60,7	4,50
HF	-83,1	19,5	7,20
HCl	-112,	-84,9	3,6

Điều này được giải thích bằng sự liên kết hydro khoẻ trong các phân tử HF và H₂O.

Cùng do nguyên nhân trên nên nhiệt độ sôi của một rượu nào đó ROH luôn luôn lớn hơn nhiệt độ sôi của một mecaptan RSH tương ứng, nhiều ête có phân tử lượng lớn hơn rượu nhưng thường lại là những chất dễ bay hơi hơn rượu.

Ta giả dụ nếu không có hiện tượng liên hợp phân tử qua cầu nối hydro thì nước phải có nhiệt độ nóng chảy cũng như nhiệt độ sôi thấp hơn nhiều (sự ước lượng cho giá trị về nhiệt độ nóng chảy khoảng -100°C và về nhiệt độ sôi khoảng -80°C).

Do hiện tượng khép vòng càng cua (chelation) nghĩa là do sự hình thành liên kết hydro nội phân tử nên những dẫn suất octô của các hợp chất nitro-phenol và aldehyt salixylic có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiều so với các đồng phân meta và para khác.

Liên kết hydro (A - H ... B) có tác dụng làm yếu liên kết A - H. Điều này được thể hiện rất rõ trên quang phổ dao động phân tử. Đối với axit cacboxylic chẳng hạn, do cầu nối hydro O - H ... O mà tần số của nhóm O - H trong phân tử dime có giá trị nhỏ hơn nhiều so với tần số của nhóm này trong phân tử monome. Liên kết hydro càng khoẻ thì sự giảm tần số càng lớn, (từ thực nghiệm người ta thấy là ứng với một năng lượng liên kết hydro bằng 1 kcal.mol⁻¹ có sự chuyển dịch số sóng của đám hấp thụ hóa trị vào khoảng 35 cm⁻¹).

Tính chất hóa học của các hợp chất cũng thường chịu ảnh hưởng khá rõ của liên kết cầu nối hydro. Do liên kết hydro mà những bazơ amoni (thí dụ amoni hydroxyt + NH₄ ... OH thường là những bazơ yếu. Khi thay những nguyên tử hydro bằng các nhóm alkyl thì liên kết hydro bị yếu đi và do đó tính chất bazơ sẽ tăng. Trong trường hợp bazơ bậc bốn: NR₄OH nhóm hydroxyn không được nối với cation NR₄ bằng cầu nối hydro. Do đó những hợp chất này là những bazơ khoẻ. Tính chất bazơ của chúng có thể so sánh với tính chất bazơ của các hydroxyt kiềm.

Liên kết hydro cũng giữ một vai trò quan trọng trong các quá trình hoà tan. Ta có thể xét thí dụ về sự hoà tan rượu trong nước. Quá trình này kèm theo sự phát nhiệt và sự giảm thể tích. Điều đó có nghĩa là có sự tạo thành hợp chất hay sự solvat hóa. Vì trong trường hợp này rượu (chất tan) không bị ion hóa nên sự solvat hóa ở đây không thể giải thích bằng lực hút tĩnh điện giữa các ion và các phân tử lưỡng cực của dung môi mà phải được giải thích bằng liên kết cầu nối hydro giữa rượu với nước. Trong trường hợp ngược lại, sự không tan của một hợp chất có cực (thí dụ etyl iôđua) trong nước có thể giải thích bằng sự không có điều kiện hình thành cầu nối hydro.

Sự hình thành cầu nối hydro như vậy cho phép ta giải thích tính chất dễ hoà tan của các hợp chất có nhóm phân cực như các amin, amit, axit cacboxylic trong những dung môi phân cực như nước, rượu, v.v...

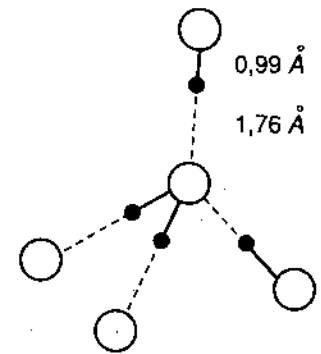
Liên kết hydro cũng có vai trò quan trọng đối với cấu trúc đặc biệt của nước đá. ở đây mỗi nguyên tử oxy nằm tại tâm của một tứ diện đều mà bốn đỉnh là bốn nguyên tử oxy khác. Giữa các nguyên tử oxy là các nguyên tử hydro. Hai trong số các nguyên tử hydro này liên kết với nguyên tử oxy trung tâm bằng liên kết cộng hóa trị (cùng một

phân tử) còn hai nguyên tử hydro khác liên kết với nguyên tử oxy trên bằng liên kết hydro nghĩa là chúng thuộc những phân tử H₂O khác (hình 9-6).

Cấu trúc này của nước đá không phải là một cấu trúc ứng với cách sắp xếp các phân tử một cách đặc khít nhất. Vì vậy nước đá được coi là có độ xốp lớn nghĩa là có tỷ khối nhỏ.

Khi nước đá chảy lỏng một phần liên kết hydro bị phá vỡ (vào khoảng 10% ở 0°C) và do đó có sự giảm thể tích hay sự tăng tỷ khối (nước đá có tỷ khối nhỏ hơn nên nổi trên mặt nước). Khi nhiệt độ tiếp tục tăng thì một mặt thể tích nước tăng do sự dãn nở nhiệt, nhưng mặt khác sự tiếp tục phá vỡ các liên kết hydro gây nên sự giảm thể tích. Điều đó dẫn đến kết quả là tỷ khối của nước qua một cực đại (ở 4°C).

Liên kết hydro tồn tại một cách phổ biến trong các hợp chất tự nhiên, trong các chất prôtít và trong các cơ thể sống. Theo một giả thuyết trong sinh vật học phân tử thì liên kết hydro còn giữ một vai trò quan trọng trong hoạt động về trí nhớ cũng như trong các hoạt động về thông tin di truyền.



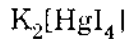
Hình 9-6. Cấu trúc tứ diện của nước đá.

LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ PHỨC

§ 1 - KHÁI QUÁT VỀ PHỨC CHẤT

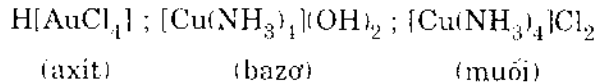
Khái niệm phức chất đã được nói đến ở chương 1. Trong phần này ta đi vào một số khái niệm cơ sở về phức chất đã được nhà bác học Thụy Sĩ Alfred Werner (An-fơ-rét Véc-ne) xây dựng từ cuối thế kỷ XIX.

Khi cho KI tác dụng với HgI_2 chẳng hạn, ta sẽ thu được phức chất mà công thức được viết dưới dạng:

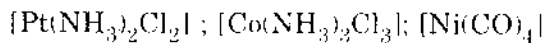


Trong dung dịch, hợp chất trên không phân ly thành tất cả những ion đơn giản riêng rẽ mà chỉ phân ly thành ion K^+ và ion phức thống nhất $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Trong ion phức (*cầu phối trí nội*) các hạt liên kết với nhau chặt chẽ hơn là với các ion khác (*cầu phối trí ngoại*).

Một số thí dụ khác về phức chất:



Ngoài những phức chất là những chất điện ly (axít, bazơ, muối) còn có những phức chất không là chất điện ly. Thí dụ:



Trong những trường hợp này không tồn tại những ion phức.

Những ion phức, hay nói chung những nhóm phức như vậy là một hệ thống thống nhất, bền vững, với một cấu trúc xác định. Theo nghĩa rộng của khái niệm phân tử, chúng được coi là những phân tử và được gọi là phân tử phức.

Khái niệm phức ở đây chủ yếu được giới hạn trong những phân tử loại ML_k , trong đó k ion hay phân tử L được gọi là *phối tử* phân bố một cách xác định chung quanh nguyên tử hay ion kim loại chuyển tiếp M được gọi là *ion tạo phức*, *nguyên tử tạo phức* hay nói chung là *hạt tạo phức*.

Vấn đề quan trọng là xét quan hệ về liên kết $M - L$ trong phân tử phức mà ta sẽ nói tới trong các phần sau.

Những phức đặc trưng nhất là những phức mà hạt tạo phức là những ion của các kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là các ion Cu^{2+} , Ag^{1+} , Au^{3+} , Cr^{3+} và các ion của các kim loại thuộc nhóm VIII của hệ thống tuần hoàn.

Các phối tử trong phức thường là các ion F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCS^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- và các phân tử trung hoà điện như H_2O , NH_3 , N_2H_4 (hydrazin), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (pyridin), $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ (etylendiamin).

Số phối tử được phân bố trực tiếp chung quanh hạt tạo phức được gọi là *số phối trí*.

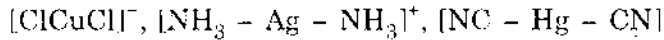
Đối với một số hạt tạo phức, số phối trí thường có giá trị xác định. Thí dụ đối với Cr^{3+} và Pt^{4+} số phối trí là 6.

Trong trường hợp chung, đối với đa số các hạt tạo phức số phối trí có những giá trị khác nhau, tùy thuộc vào bản chất các phối tử và điều kiện hình thành phức chất.

Số phối trí thường gặp nhất trong phức chất là 6 và 4. Số phối trí 3, 5, 7 thường rất ít gặp và đặc biệt là đối với số phối trí lớn hơn 8.

Sự phân loại phức chất có thể dựa trên cơ sở về số phối trí của phức :

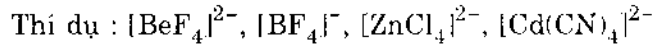
Số phối trí 2 : Số phối trí 2 ít phổ biến và thường gặp ở các phức của Cu^{1+} , Ag^{1+} , Au^{1+} và Hg^{2+} , những thí dụ điển hình là:



Các phức trên có cấu trúc thẳng.

Số phối trí 3 : Đến nay người ta mới xác minh được số phối trí 3 tồn tại trong $[\text{HgI}_3]^-$ với cấu trúc tam giác đều (tâm là ion Hg^{2+}).

Số phối trí bốn, tứ diện. Số phối trí này thường gặp nhiều trong phức mà liên kết chủ yếu không có sự tham gia của các orbital *d*.

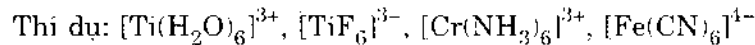


Số phối trí bốn, phẳng. Dạng phối trí này chỉ đặc trưng đối với một số nguyên tố xác định như Rh^{1+} , Ir^{1+} , Pd^{2+} , Au^{3+} hay với Ni^{2+} và Cu^{2+} .

Thí dụ : $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{py})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (5 loại điện tích của phức Pt^{2+}).

Số phối trí năm. Mặc dù số phối trí 5 thường gặp nhiều hơn số phối trí 3 nhưng vẫn là trường hợp hiếm. Có hai dạng cấu trúc đều: lưỡng tháp tam giác, thí dụ: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$; và tháp vuông, thí dụ: $\text{NiBr}_3[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$.

Số phối trí sáu : Số phối trí sáu là trường hợp rất hay gặp, đặc biệt là ở dạng cấu trúc bát diện hay bát diện biến dạng.



Số phối trí lớn hơn sáu: Số phối trí 7, 8, 9 thường chỉ gặp đối với các nguyên tố chuyển tiếp thuộc chu kỳ 5 và 6 cũng như đối với các lantanit và actinit. (Điều này được giải thích bằng kích thước lớn của các ion trên và sự tồn tại các orbital thích hợp). Trong số các số phối trí trên thì số phối trí 8 hay gặp nhất đặc biệt là đối với các kim loại nặng.

Sự phân loại phức chất còn có thể dựa trên **loại phối tử**.

Có những phối tử mà trong phân tử có hai, ba hay bốn nhóm (nhóm cho), có khả năng kết hợp với hạt tạo phức.

Ví dụ phân tử $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ có hai nhóm NH_2 có thể kết hợp với các hạt Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} ...

- Mỗi phân tử này trong phức giữ vai trò của hai phối tử thường.

- Tùy theo số nhóm trên có trong phân tử của phối tử là 1, 2, 3... người ta nói *dung lượng của phối tử* là 1, 2, 3... hay phối tử là một răng, hai răng, ba răng...
- Một số phối tử một răng điển hình là các ion halôgen, H^- , CN^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , N_3^- , $HCOO^-$, SO_4^{2-} và các phân tử R_3N , R_3P , CO , R_2S , R_3SO , pyridin, H_2O .
- Một số thí dụ về các phối tử nhiều răng được ghi trong bảng 10-1.

Bảng 10-1.

Các phối tử nhiều răng

Dung lượng	Tên	Công thức
2	ion axêtylaxêtonat (acac)	
	2.2 - đipyridin (dipy)	
	êtylendiamin (en)	
3	điêtyltriâmin (dien)	
4	triêtyltêtramîn (trien)	
6	anion của êtylendiamin- têtraaxitaxêtic	

- Các phức chất còn được phân loại thành:

Phức aquo (phối tử là các phân tử H_2O).

Thí dụ: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$;

Phức amôniacat (phối tử là các phân tử NH_3).

Thí dụ: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$;

Phức hydrôxô (phối tử là các ion OH^-).

Thí dụ: $K_2[Zn(OH)_4]$;

Phức axidô (phối tử là các gốc axit).

Thí dụ: $K_4[Fe(CN)_6]$

Ngoài ra còn có những phức thuộc **dạng hỗn tạp**.

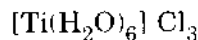
Thí dụ: $[Pt(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_4$

- Trong danh pháp về phức chất người ta thường dùng chữ "aquo" để chỉ phân tử H_2O .

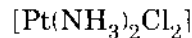
"amin" để chỉ phân tử NH_3 .

"hydrôxô" để chỉ ion OH^- , và có chú ý đến mức oxy hóa của ion trung tâm :

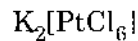
Dưới đây là một số thí dụ :



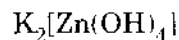
Hexaaquatitan(III)clorua



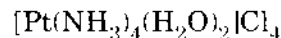
Điclorôđiamin platin (II)



Kali hexaclorôplatinat (IV)



Kali tetrahydrôxôzincat (II)



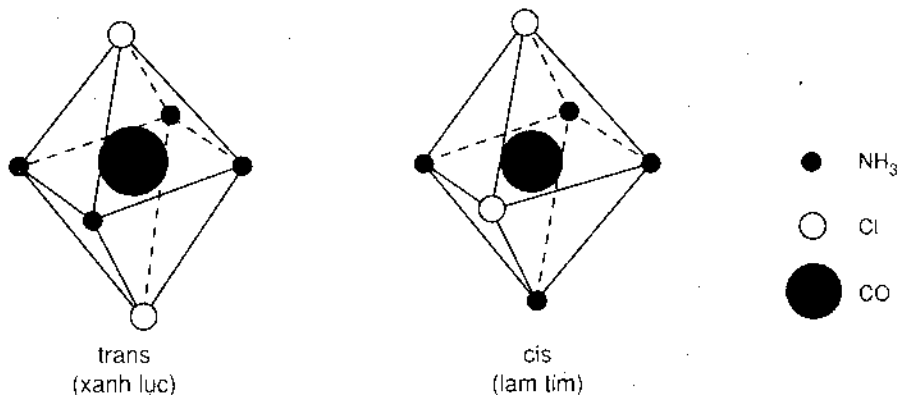
Điclorôtetraaminplatin (IV) clorua.

- Trong phân tử phức, ngoài các **dạng đồng phân** hình học (cis-trans) và quang học còn có một số dạng đồng phân khác như đồng phân ion hóa, đồng phân phối tử, đồng phân muối, đồng phân phối trí.

Dưới đây là một số thí dụ về các dạng đồng phân trên :

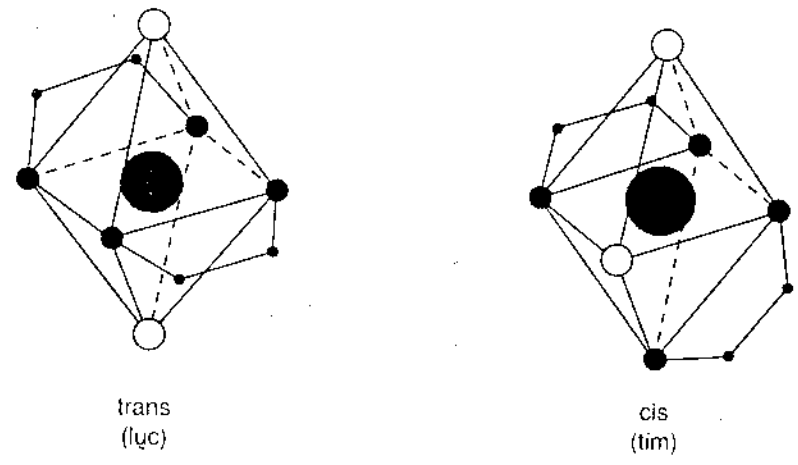
Đồng phân cis-trans

Thí dụ: a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



Hình 10-1.

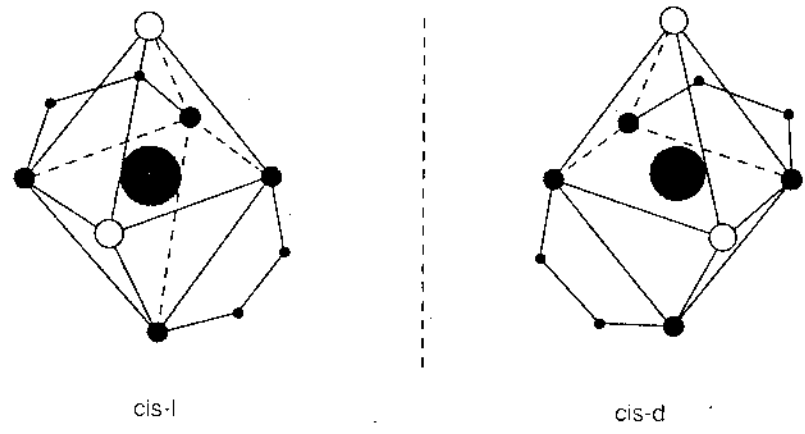
b) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$
 (Muối Jorgensen)



Hình 10-2.

Đồng phân quang học.

Thí dụ: Hai đồng phân của dạng cis của muối Jorgensen



Hình 10-3.

Đồng phân ion hóa: Đó là những hợp chất có thành phần như nhau nhưng trong dung dịch phân ly thành những ion khác nhau. Trong những đồng phân ion hóa như vậy có sự phân bố khác nhau của các ion giữa nội cầu và ngoại cầu phối trí của phức.

Thí dụ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$ và $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})(\text{NO}_2)]\text{Cl}$
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ và $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ và $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

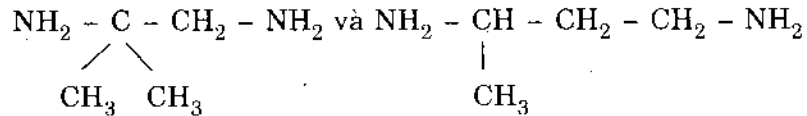
(Hai phức trong thí dụ cuối còn được gọi là những **đồng phân hydrat**).

Đồng phân phối trí. Loại đồng phân này xuất hiện trong những hợp chất mà cả cation lẫn anion đều là những ion phức và có sự phân bố khác nhau của các phối tử trong các ion trên.

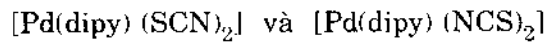
Thí dụ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ và $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ và $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$

Đồng phân phối tử. Đồng phân phối tử xuất hiện khi các phối tử có thể có những dạng đồng phân khác nhau tồn tại trong phân tử phức.

Thí dụ về những phối tử có những dạng đồng phân khác nhau:

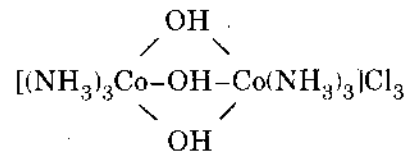
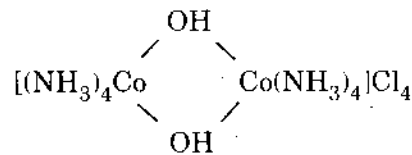
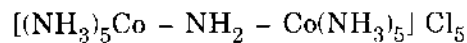


Đồng phân muối. Đồng phân này xuất hiện khi các phối tử có nhiều cách liên kết với hạt tạo phức. Thí dụ ion SCN^- trong các phức :



- Trong phần trên chúng ta mới nói đến những trường hợp mà trong phân tử phức chỉ có một hạt tạo phức. Đó là trường hợp phổ biến. Tuy nhiên, cũng có trường hợp mà trong một phân tử phức có vài hạt tạo phức liên kết với nhau qua một số phối tử nào đó. Những phức này gọi là **những phức nhiều nhân**.

Thí dụ:



(trong những phức nhiều nhân, một phối tử một răng có thể chiếm cứ đồng thời các vị trí liên kết của hai hay ba ion kim loại nghĩa là giữ vai trò của một cầu nối).

- Theo thuyết phối trí của Werner, trong phức có những hóa trị chính (liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự ghép đôi các điện tử độc thân) và hóa trị phụ (liên kết cho nhận hay phối-trí). Tuy nhiên, theo quan điểm của lý thuyết hiện đại, sự phân chia trên không có nghĩa. Trên thực tế, nếu các phối tử giống nhau thì các liên kết trong phức đều đẳng giá và không phụ thuộc vào nguồn gốc của chúng. Ngoài ra, như chúng ta đã biết, có nhiều phức mà các phối tử của chúng là những phân tử trung hoà không có những điện tử không ghép đôi (thí dụ: H_2O , NH_3 ...). Điều đó có nghĩa là trong những phức này không có những hóa trị chính theo ý nghĩa trên.

§ 2. CÁC THUYẾT VỀ LIÊN KẾT TRONG PHỨC

Lý thuyết kinh điển về liên kết trong phức đã được Kossel xây dựng vào khoảng những năm 1916 - 1922 trên cơ sở của quan niệm tinh điện mà chính Kossel đã đưa ra (1916) để giải thích về sự hình thành liên kết ion. Theo thuyết kinh điển của Kossel thì những tương tác giữa các hạt trong phức là những tương tác tinh điện Coulomb thuần túy. Giữa hạt tạo phức và các phối tử (ion hay lưỡng cực) có tương tác hút. Giữa các phối tử có tương tác đẩy.

Với sự thừa nhận: hạt tạo phức cũng như các phối tử là những quả cầu tích điện không bị biến dạng người ta có thể dễ dàng tính được năng lượng liên kết trong phức trên cơ sở của định luật Coulomb.

Một cách đại cương, lý thuyết kinh điển Kossel như vậy cho phép giải thích nguyên nhân hình thành của phức và đánh giá một cách gần đúng độ bền của phức.

Tuy nhiên, với mô hình thô sơ trên, thuyết kinh điển không giải thích được nhiều đặc điểm của phức và trước hết là sự phân bố hình học của các phối tử.

Thực vậy, thuyết Kossel không giải thích được cấu tạo phẳng của nhiều phức có số phối trí 4, vì trên cơ sở của quan niệm tinh điện thuần túy trên, ứng với điều kiện thuận lợi nhất về mặt năng lượng, sự phân bố các phối tử phải là sự phân bố tứ diện.

Trên cơ sở của quan điểm trên, thuyết kinh điển cũng không giải thích được tính chất từ của phức.

Thật vậy, theo mô hình đơn giản được thừa nhận, vì cấu hình điện tử của các hạt trong phức là không đổi nên số điện tử không ghép đôi của các hạt trong phức phải giống như số điện tử độc thân của chúng ở trạng thái tự do. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, thực nghiệm cho những kết quả ngược lại. Thí dụ, ở trạng thái tự do, ion Fe^{2+} có 4 điện tử chưa ghép đôi ($S = 2$) và các ion F^- hay CN^- đều nghịch từ ($S = 0$). do đó trên cơ sở của mô hình trên, các phức $[FeF_6]^{4-}$ và $[Fe(CN)_6]^{4-}$ đều phải có thuận từ. Tuy nhiên, trên thực tế điều này chỉ đúng với $[FeF_6]^{4-}$ còn $[Fe(CN)_6]^{4-}$ thì ngược lại, có tính nghịch từ.

Cùng như đối với các loại liên kết khác, sau khi có cơ học lượng tử người ta cố gắng giải thích quan hệ liên kết trong phức trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Trên cơ sở của thuyết VB, năm 1931, Pauling xây dựng *thuyết liên kết hóa trị về phức chất*. Theo thuyết này, sự liên kết giữa hạt tạo phức và các phối tử là liên kết cho nhận. Thuyết liên kết hóa trị cho phép giải thích được cấu tạo và tính chất của nhiều phức chất.

Trong khoảng độ vài chục năm sau đó, thuyết liên kết hóa trị hầu như là thuyết duy nhất được sử dụng trong hóa học.

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp (liên kết không định cư) thuyết liên kết hóa trị về phức gặp những khó khăn nhất định. Thuyết này cũng không thuận lợi trong sự khảo sát định lượng. Các mức năng lượng trong phức (và do đó sự giải thích về quang phổ hấp thụ của phức) hầu như không thể thu được từ thuyết liên kết hóa trị, vì sự tính toán về năng lượng với một mức độ đủ chính xác, trên cơ sở của

thuyết liên kết hóa trị đối với những hệ thống phức tạp, trên thực tế là không thể thực hiện được.

Trong khoảng vài ba chục năm gần đây lý thuyết về phức được sử dụng phổ biến là *thuyết trường phối tử*.

Thuyết này được phát triển trên cơ sở công trình của H. Bethe (Bi-thơ) về "Sự tách các số hạng nguyên tử trong các tinh thể" được đưa ra năm 1929.

Thuyết trường phối tử dựa trên cơ sở của mô hình tinh điện thuần túy. Liên kết trong phức được giải thích bằng những tương tác tinh điện giữa ion trung tâm tích điện dương và các phối tử tích điện âm hay phân cực được coi là những điện tích điểm hay những lưỡng cực điểm mà điện trường của chúng (*trường phối tử*) ảnh hưởng đến trạng thái của lớp vỏ điện tử của ion trung tâm (thuật ngữ "thuyết trường phối tử"⁽¹⁾ xuất phát từ cơ sở trên).

Thuyết trường phối tử như vậy chỉ xét đến cấu tạo điện tử của ion trung tâm mà không chú ý đến cấu tạo điện tử của các phối tử, nhược điểm chính của thuyết này là bỏ qua phần cộng hóa trị của các liên kết kim loại - phối tử trong phức. Vì vậy thuyết trường phối tử chỉ cho phép giải thích những tính chất của phức chủ yếu xuất phát từ ion trung tâm mà không cho phép giải thích các hiệu ứng hay các hiện tượng có liên quan đến phần cộng hóa trị của liên kết.

Từ nguyên nhân này mà thuyết trường phối tử gặp khó khăn trong việc giải thích sự liên kết trong nhiều trường hợp (thí dụ các phức, cacbonyl, các phức thơm...). Tuy nhiên, một cách đơn giản và cụ thể hơn các thuyết khác, thuyết trường phối tử cho phép biện luận được nhiều tính chất của phức.

Như đã được nói ở trên, nhược điểm của thuyết trường phối tử là bỏ qua phần cộng hóa trị của liên kết kim loại - phối tử trong phức.

Để khắc phục nhược điểm trên, trong sự tính toán định lượng, đối với trường hợp mà mức độ xen phủ của các orbital tương đối nhỏ (trường hợp của đa số các phức kim loại ở mức oxy hóa bình thường) người ta sử dụng một dạng biến thể của thuyết trường phối tử (thuyết trường phối tử biến cách)⁽²⁾. Ở đây sự tham gia của liên kết cộng hóa trị được tính đến một cách đơn giản bằng những hiệu chỉnh xác đối với những thông số về tương tác giữa các điện tử trong phép tính thực hiện theo các phương pháp của thuyết trường phối tử đơn giản trên. (Đối với những trường hợp mà phần cộng hóa trị

(1) Hiện tại tên chỉ các thuyết về phức chưa được sử dụng một cách thống nhất. Ta sẽ xét tới trong các phần ghi chú tiếp theo. Trong nhiều tài liệu thuyết này được gọi là thuyết trường tinh thể. Thuật ngữ thuyết trường tinh thể có nguyên nhân lịch sử như đã nói ở trên.

(2) Trong nhiều tài liệu, thuyết trường phối tử được hiệu chỉnh này được gọi là thuyết trường phối tử trong khi đó, thuyết trường phối tử được noi đến ở trên được gọi là thuyết trường tinh thể.

- Cũng có tác giả dùng thuật ngữ thuyết trường tinh thể để chỉ thuyết trường phối tử hiểu theo nghĩa được sử dụng ở tài liệu này, thuật ngữ thuyết trường tinh thể biến cách để chỉ thuyết trường phối tử được hiệu chỉnh và sử dụng thuật ngữ thuyết trường phối tử như là một khái niệm tổng quát bao gồm chung các thuyết về phức như thuyết trường tinh thể, thuyết trường tinh thể biến cách và thuyết MO về phức.

lớn - trường hợp phức của các kim loại ở mức ôxy hóa không bình thường - người ta phải sử dụng thuyết MO mà sẽ được nói đến dưới đây).

- Lý thuyết tổng quát nhất về phức là thuyết MO (Thuyết orbital phân tử về phức)^(*). Ở đây ngoài những trạng thái điện tử của hạt tạo phức, các trạng thái điện tử của các phối tử cũng được sử dụng trong việc thành lập các orbital phân tử. Về cơ bản thuyết MO về phức là sự tổ hợp của thuyết trường phối tử và các quan điểm của thuyết MO. Sự mô tả về phức trên quan điểm của thuyết MO đầy đủ hơn là thuyết trường phối tử vì ở đây có chú ý đến liên kết cộng hóa trị trong phức. Trong nhiều trường hợp (phức thơm, phức cacbonyl) sự liên kết trong phức chỉ có thể giải thích được trên quan điểm của thuyết MO. Tuy nhiên, sự tính toán theo thuyết MO phức tạp và thiếu cụ thể hơn thuyết trường phối tử. Ngược lại với thuyết trường phối tử, trong thuyết MO về phức, những tương tác giữa các điện tử trên thực tế là không được chú ý đến. Vì vậy, với thuyết MO người ta thường chỉ dừng lại ở việc xác định cấu hình điện tử của phức. Dưới đây ta sẽ lần lượt tìm hiểu các thuyết trên.

§ 3. THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ VỀ PHỨC

Như đã được nói ở trên, thuyết liên kết hóa trị giải thích sự hình thành phân tử phức bằng liên kết cho nhận giữa hạt tạo phức và các phối tử.

Theo thuyết này, một số điện tử (ứng với số liên kết) được chuyển từ các phối tử cho hạt tạo phức và những điện tử này sẽ tạo với những điện tử còn lại ở các phối tử thành những liên kết cộng hóa trị (phối trị).

Tại hạt tạo phức như vậy phải tồn tại những trạng thái thích hợp cho các điện tử được cung cấp. Khi đó, các orbital nguyên tử của hạt tạo phức được tổ hợp thành những orbital lai hóa với sự định hướng không gian xác định ứng với sự hình thành các liên kết với các phối tử. Những trạng thái hóa trị định hướng này sẽ nhận những điện tử do các phối tử cung cấp.

Để làm ví dụ ta xét trường hợp phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Ti^{3+} có một điện tử trên một orbital d thuộc lớp thứ 3, các orbital d khác cũng như các orbital s và p thuộc lớp ngoài tiếp theo còn trống. Trong phức, các phân tử H_2O nằm tại sáu đỉnh của một bát diện mà tâm là ion Ti^{3+} . Các orbital lai hóa xuất phát từ Ti^{3+} phải được định hướng dọc theo các đường chéo của bát diện trên (hình 10-4). Những orbital này được thành lập từ các orbital $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$. Mỗi orbital lai hóa d^2sp^3 mang 1/3 tính chất d , 1/6 tính chất s và 1/2 tính chất p .

Trước hết ta xét các orbital ψ_5 , ψ_6 hướng về các phối tử (5) và (6).

Những orbital nguyên tử của kim loại có thể tham gia hình thành các liên kết với (5) và (6) là: $3d_{z^2}$, $4s$ và $4p_z$.

(*) Trong nhiều tài liệu thuyết này được gọi là thuyết trường phối tử trong khi đó thuyết trường phối tử được gọi là thuyết trường tinh thể.

Bằng cách chọn các hệ số của ba orbital trên sao cho các orbital ψ_5, ψ_6 mang tính chất của các orbital d, s, p theo thành phần được nói ở trên ta sẽ có các hàm sóng:

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{3}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_z$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_z$$

Những orbital ψ_1, ψ_2 hướng về các phối tử (1) và (3) được thành lập từ các orbital $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}, 4s$ và $4p_x$.

Những orbital ψ_3, ψ_4 hướng về các phối tử (2) và (4) được thành lập từ các orbital $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}, 4s$ và $4p_y$.

Trong các orbital trên, các hệ số của các orbital $4s$ và $4p$ có thể thu được một cách dễ dàng. Ngược lại, 1/3 tính chất d tham gia vào mỗi orbital lai hóa trên phải được phân bố cho hai orbital $3d_{x^2-y^2}$ và $3d_{z^2}$.

Từ hai biểu thức trên ta thấy 2/3 orbital $3d_{z^2}$ đã tham gia thành lập các orbital lai hóa ψ_5 và ψ_6 , 1/3 còn lại sẽ được phân bố đều cho các orbital $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$. Do đó mỗi orbital này mang 1/12 tính chất của $3d_{z^2}$ và 1/4 tính chất $3d_{x^2-y^2}$. Trên cơ sở đó, ta sẽ có:

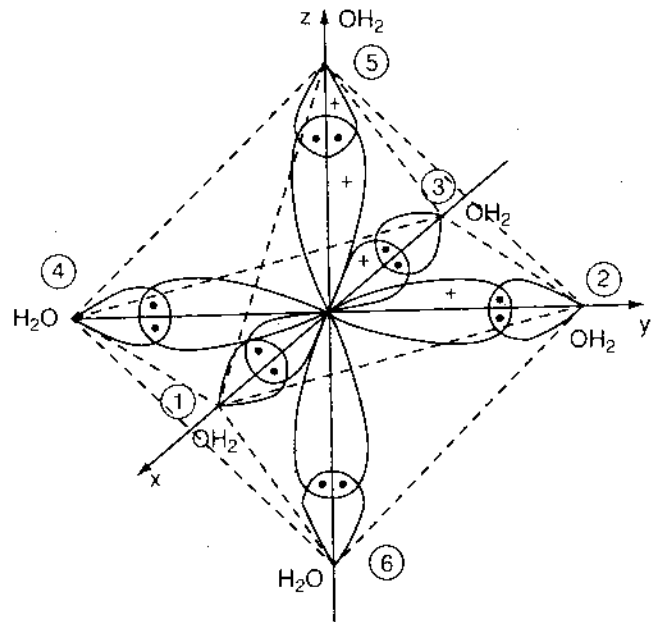
$$\psi_1 = \frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_x$$

$$\psi_2 = -\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s + \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_x$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s - \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_x$$

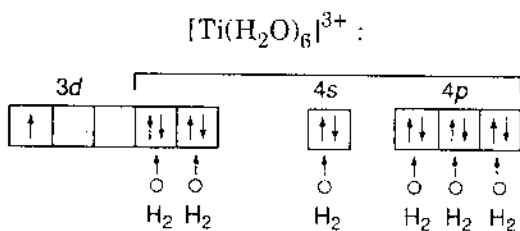
$$\psi_4 = -\frac{1}{2} 3d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} 3d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} 4s - \frac{1}{\sqrt{2}} 4p_y$$

Sáu orbital lai hóa định cư d^2sp^3 trên tham gia hình thành các liên kết hai điện tử với sáu phân tử H_2O . Sự mô tả các liên kết hóa trị của $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$ ở trạng thái cơ bản được trình bày trong hình 10-4 và trên cơ sở của thuyết



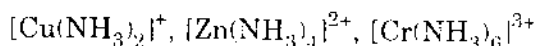
Hình 10-4. Các liên kết hóa trị trong phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

liên kết hóa trị, cấu hình điện tử của phức được biểu diễn bằng sơ đồ sau:



(Điện tử độc thân của Ti^{3+} được phân bố ở orbital d không tham gia hình thành các orbital lai hóa).

Dưới đây ta xét một số thí dụ về phức có dạng lai hóa khác nhau. Do sự kết hợp các phân tử NH_3 vào các ion Cu^+ , Zn^{2+} và Cr^{3+} chẳng hạn, ta được các phức amoniacaat:



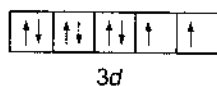
Trong hai thí dụ đầu, các ion Cu^+ và Zn^{2+} có lớp điện tử thứ ba đã bão hoà (d^{10}) và các orbital s và p tự do (còn trống) ở lớp thứ tư tiếp theo.

Trong phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ hai cặp điện tử tự do của hai phân tử NH_3 chiếm hai orbital lai hóa sp của ion Cu^+ . Ứng với dạng lai hóa sp ta có cấu trúc thẳng của phức.

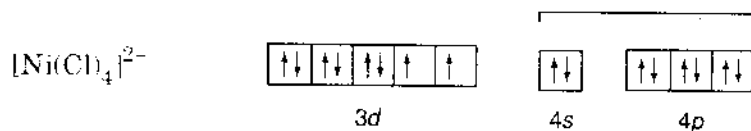
Trong phức $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bốn cặp điện tử tự do của các phân tử NH_3 chiếm cứ bốn orbital lai hóa sp^3 của Zn^{2+} ứng với một cấu trúc tứ diện.

Trong thí dụ thứ ba, ứng với cấu hình d^3 , ở lớp thứ ba của ion Cr^{3+} còn hai orbital d tự do. Do đó ở đây còn có sự tham gia của các orbital d . Sáu cặp điện tử tự do của các phân tử NH_3 chiếm cứ sáu orbital lai hóa d^2sp^3 của ion Cr^{3+} (xuất hiện do sự tổ hợp của các hàm s , p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) hướng về sáu đỉnh của một bát diện.

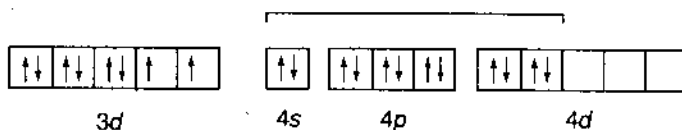
Dạng lai hóa và sự phân bố hình học của các phối tử được xác định chủ yếu bởi cấu tạo điện tử của ion trung tâm. Ngoài ra chúng còn phụ thuộc vào bản chất của các phối tử. Dưới đây ta xét một số thí dụ về các phức khác nhau xuất hiện từ cùng một ion Ni^{2+} với cấu hình điện tử d^8 .



Khi tạo phức với các ion Cl^- , vì ion Cl^- (có bán kính lớn) tương tác yếu với Ni^{2+} nên các cặp điện tử tự do của Cl^- được phân bố vào các orbital của lớp điện tử tiếp theo (các orbital lai hóa sp^3) tạo thành phức tứ diện:

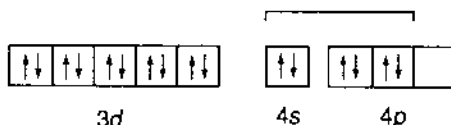


Ion Ni^{2+} tương tác với phân tử NH_3 mạnh hơn là với các ion Cl^- nên Ni^{2+} kết hợp với 6 phân tử NH_3 tạo thành phức $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Ở đây còn có sự tham gia của orbital d ở lớp tiếp theo. Ứng với sự lai hóa sp^3d^2 ta có một phức bát diện:



Trong hai thí dụ trên, cấu hình điện tử của ion Ni^{2+} trong phức không thay đổi. Số điện tử không ghép đôi ở ion tự do và ở trong hai phức trên đều giống nhau. Vì có những điện tử độc thân nên các phức này đều thuận từ.

Vi sự tương tác giữa ion Ni^{2+} và các ion CN^- là tương tác mạnh nên trong trường hợp này, khi tạo thành phức xảy ra sự ghép đôi hai điện tử độc thân của ion Ni^{2+} (sự dồn điện tử) và từ đó xuất hiện thêm orbital d tự do ở lớp thứ ba có khả năng tham gia lai hóa và nhận cặp điện tử tự do của CN^- . Ở đây ta thu được phức $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ứng với sự lai hóa sp^2d ta có cấu tạo vuông phẳng. Khác với thí dụ trên ("lai hóa ngoài") sự lai hóa ở đây được gọi là "lai hóa trong".

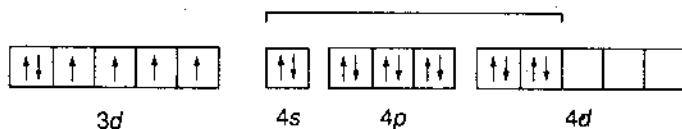
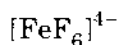


Trong trường hợp này ta cũng thấy là khi tạo thành phức, do có sự ghép đôi các điện tử độc thân nên số điện tử không ghép đôi thay đổi. Khác với hai phức trên, phức $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ có tính chất nghịch từ.

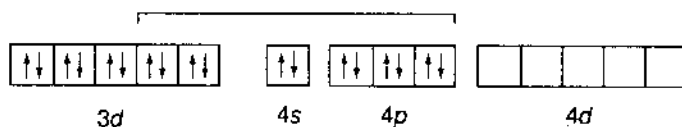
Qua những thí dụ trên ta thấy, với các phối tử khác nhau, cùng một ion kim loại có thể tạo thành những phức với dạng lai hóa, với cấu hình hình học và với từ tính khác nhau (điều này không giải thích được bằng lý thuyết tinh điện thuần túy kinh điển).

Qua những thí dụ này ta cũng thấy là, khi có sự tham gia của các orbital d , có thể có hai dạng lai hóa: *lai hóa orbital ngoài* (outer orbital hybridisation) và *lai hóa orbital trong* (inner orbital hybridisation).

Dưới đây là một thí dụ khác về phức "lai hóa orbital ngoài" và phức "lai hóa orbital trong".



Phức lai hóa (sp^3d^2) orbital ngoài (thuận từ)

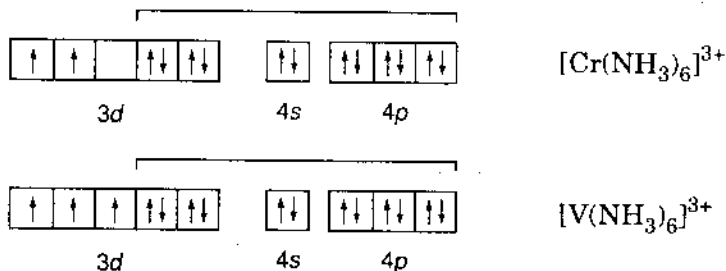


Phức lai hóa (sp^3d^2) orbital trong (nghịch từ).

Trên cơ sở của thuyết liên kết hóa trị người ta có thể xét đoán về khả năng phân ứng của phức. Điều kiện thuận lợi cho sự trao đổi các phối tử của phức với các ion hay

phân tử khác trong dung dịch là: 1) lai hóa ngoài; 2) sự tồn tại của orbital *d* tự do (còn trống) bên trong. Đối với những phức lai hóa ngoài vì liên kết giữa hạt tạo phức và các phối tử yếu hơn là đối với những phức lai hóa trong nên các phối tử có thể tách khỏi phức dễ dàng hơn và nhường chỗ cho các hạt khác trong dung dịch.

Trong trường hợp orbital *d* bên trong còn trống, có thể xảy ra sự kết hợp ion hay phân tử trong dung dịch vào phức và sau đó là sự tách phối tử ra khỏi phức nghĩa là xảy ra sự trao đổi phối tử của phức. Thí dụ, trong hai phức sau đây thì phức thứ nhất có khả năng phản ứng lớn hơn phức thứ hai:



§ 4 - THUYẾT TRƯỜNG PHỐI TỬ

I - MÔ HÌNH VÀ GIỚI HẠN

Như đã được nói ở trên, đối với phức chất, ngoài hai thuyết cơ bản chung là thuyết VB và thuyết MO được vận dụng trong việc giải thích cấu tạo và tính chất của phức còn có lý thuyết riêng về phức được gọi là thuyết trường phối tử.

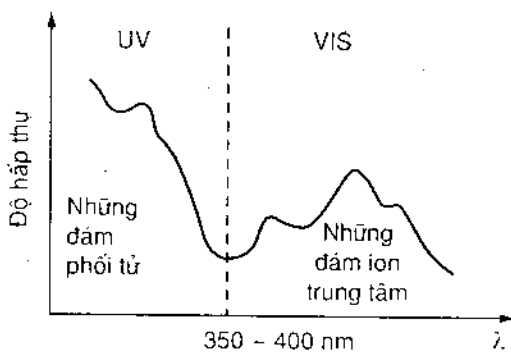
Trước hết, ta tìm hiểu về cơ sở của mô hình được thừa nhận trong thuyết trường phối tử.

Các hợp chất phức của các kim loại chuyển tiếp có đặc điểm là hầu hết đều có màu. (Điều này không giải thích được trên cơ sở của thuyết tinh thể điện kinh điển của Kossel và thuyết liên kết hóa trị về phức do Pauling phát triển).

Thí dụ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ có màu vàng; $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ có màu tím; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ có màu xanh lá cây, v.v. Điều đó có nghĩa là các phân tử phức có khả năng hấp thụ ánh sáng trong miền khả kiến.

Một cách đại cương, các quang phổ của các ion phức kim loại chuyển tiếp có dạng được biểu diễn trong hình 10-5.

Ngoài những đám hấp thụ mạnh trong miền bước sóng ngắn (thuộc miền tử ngoại



Hình 10-5. Dạng đại cương quang phổ hấp thụ của một ion phức kim loại chuyển tiếp.

UV) trên quang phổ hấp thụ của ion còn có những đám hấp thụ có cường độ yếu nằm trong miền bước sóng dài (thuộc miền khả kiến VIS).

Trong một phức, (thí dụ phức $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$) nếu ion kim loại chuyển tiếp (Cr^{3+}) được thay bằng một ion trung tâm khác, không phải là ion kim loại chuyển tiếp (thí dụ Al^{3+}) thì những đám hấp thụ có cường độ lớn thuộc miền bước sóng ngắn vẫn tồn tại, nhưng những đám hấp thụ có cường độ yếu thuộc miền bước sóng dài thì biến mất. Điều đó có nghĩa là các đám hấp thụ ở miền bước sóng ngắn của quang phổ xuất phát từ các phối tử (các đám phối tử) và các đám hấp thụ ở miền bước sóng dài của quang phổ xuất phát từ ion trung tâm (những đám hấp thụ ion trung tâm). Vì các ion kim loại chuyển tiếp có những điện tử hóa trị d (bên ngoài "thân" nguyên tử) nên những đám hấp thụ ion trung tâm phải liên quan chặt chẽ đến những biến đổi năng lượng của các điện tử này trong phức.

Từ đó ta thấy, một cách gần đúng người ta có thể coi một số tính chất nào đó của phức chủ yếu thuộc về ion trung tâm và những tính chất khác thuộc về các phối tử.

Trên cơ sở đó, sự khảo sát về phân tử phức có thể xuất phát từ mô hình sau đây:

- Trong phức, các điện tử có thể coi là được định cư hoặc tại ion trung tâm hoặc tại các phối tử.

Mô hình được thừa nhận này là cơ sở của thuyết trường phối tử.

- Sự liên kết trong phức là do những tương tác tĩnh điện giữa ion trung tâm tích điện dương và các phối tử tích điện âm hay phân cực được coi là những điện tích điểm hay lưỡng cực điểm mà điện trường của chúng ảnh hưởng đến trạng thái lớp vỏ điện tử của ion trung tâm.

Như đã được nói ở trên, thuyết trường phối tử như vậy chỉ xét đến cấu tạo điện tử của ion trung tâm mà không chú ý đến cấu tạo điện tử của các phối tử. Vì vậy, thuyết trường phối tử chỉ cho phép giải thích những tính chất của phức chủ yếu xuất phát từ ion trung tâm (thí dụ, quang phổ khả kiến, tính chất từ của phức).

Trong những phần dưới đây, ta giới hạn việc khảo sát chủ yếu trong phạm vi những phức mà hạt tạo phức là ion của các nguyên tố thuộc dãy chuyển tiếp đầu (các nguyên tố 3d, chu kỳ IV).

Những ion của các nguyên tố 3d

d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}				
		V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
									Cu^+

II - SỰ TÁCH MỨC NĂNG LƯỢNG d TRONG TRƯỜNG PHỐI TỬ

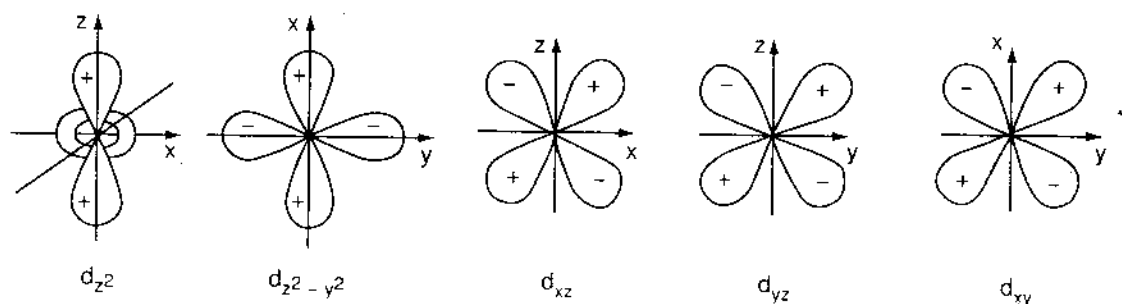
Trước hết ta xét trường hợp phức bát diện (tám mặt) và để cụ thể ta xét phức, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, trong đó, ion Ti^{3+} có một điện tử duy nhất ở orbital $3d$ (bài toán một điện tử).

Trong ion Ti^{3+} tự do, điện tử hóa trị chuyển động trong trường đối xứng cầu. Những trạng thái đơn điện tử là những trạng thái d .

Trong phức $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tình hình sẽ khác. Ở đây ion Ti^{3+} được bao quanh bởi sáu phân tử H_2O . Do đó, ngoài trường Coulomb của "thân" nguyên tử titan còn có điện trường (trường phối tử) tạo bởi sáu lưỡng cực (phân tử H_2O) tác dụng vào điện tử. Thay thế cho trường đối xứng cầu ta có trường bát diện. Do đó những hàm d không phải là những hàm đơn điện tử đối với ion phức. Tuy nhiên, vì trường phối tử yếu hơn nhiều so với trường nguyên tử ("thân" nguyên tử) nên trường đối xứng cầu có thể được coi là bị nhiễu loạn ít do trường phối tử.

Do đó, một cách gần đúng ta có thể thành lập những hàm đơn điện tử mới ứng với trường đối xứng bát diện từ sự tổ hợp tuyến tính các hàm d . Tất nhiên, không giống như trường hợp đối xứng cầu, những trạng thái đơn điện tử trong một phức bát diện không thể cũng đặc trưng bằng các số lượng tử l và m mà phải được phân loại phù hợp với tính chất đối xứng bát diện của chúng.

Như đã được xét trong phần nguyên tử, các orbital d_z và $d_{x^2-y^2}$ có trục trùng với 3 trục của hệ thống tọa độ, trong khi đó thì trục của các orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} nằm giữa các trục tọa độ trên (hình 10-6).

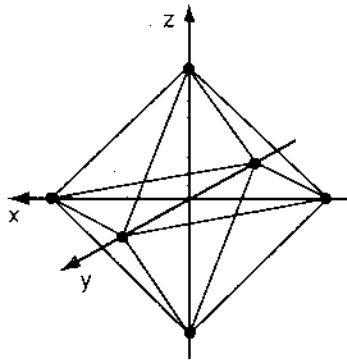


Hình 10-6. Các orbital d .

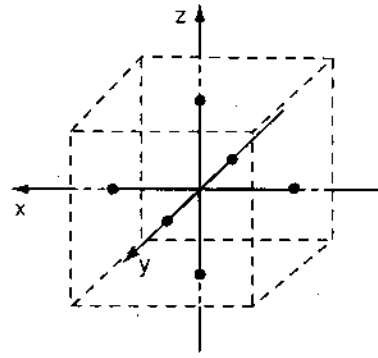
Như ta đã biết, trong nguyên tử tự do các orbital d là những orbital suy biến: cả 5 orbital d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} đều có cùng mức năng lượng như nhau.

Vì trong phức, các phối tử là những ion âm hay là những phân tử có cực (lưỡng cực) mà cực âm hướng về ion trung tâm dương nên trong một phức bát diện (hình 10-7) một điện tử trên orbital d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$ sẽ chịu tác động đẩy của các phối tử mạnh hơn là khi điện tử trên các orbital d_{xy} , d_{xz} hay d_{yz} .

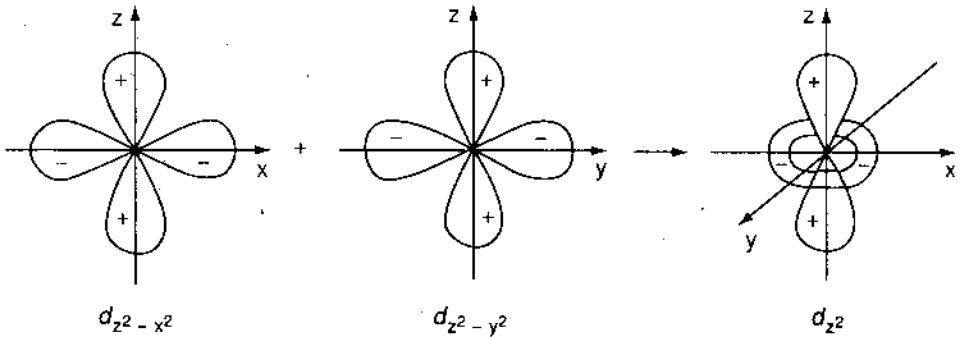
Vì năng lượng đẩy tĩnh điện giữa các phối tử và điện tử trên orbital d_{xy} , d_{xz} hoặc d_{yz} nhỏ hơn năng lượng đẩy tĩnh điện giữa các phối tử và điện tử trên orbital d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$ nên trong trường phối tử bát diện năng lượng của điện tử ở trạng thái d_{xy} , d_{xz} hoặc d_{yz} thấp hơn năng lượng của điện tử ở trạng thái d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$.



Hình 10-7. Phức bát diện.



Hình 10-8. Bát diện vẽ trong một hình lập phương.



Hình 10-9. Sơ đồ biểu diễn sự tổ hợp các hàm $d_{z^2-x^2}$ và $d_{z^2-y^2}$.

Từ hình 10-7, ta dễ dàng thấy rằng trong một trường bát diện, ba trạng thái d_{xy} , d_{xz} hoặc d_{yz} là hoàn toàn đẳng giá. Hình 10-9 cũng cho thấy orbital d_{z^2} có thể được coi như là hình thành từ sự tổ hợp hai orbital $d_{z^2-x^2}$ và $d_{z^2-y^2}$ cùng đẳng giá với orbital $d_{x^2-y^2}$. Ở đây ta cũng cần nhấn mạnh là hai hàm sóng trên thực tế không tồn tại và sự phân tách hàm d_{z^2} bằng cách trên chỉ là một phương tiện biểu diễn bằng hình vẽ cho thấy là trong một sự phân bố điện tích bát diện, hàm d_{z^2} hoàn toàn tương đương với hàm $d_{x^2-y^2}$.

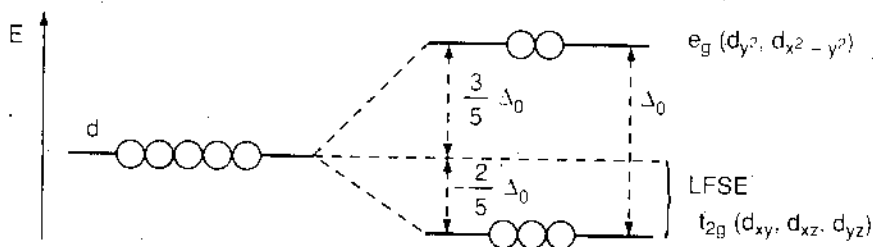
Trên cơ sở đó ta thấy:

Trong một trường phối tử bát diện, mức d của nguyên tử tự do được tách thành hai mức được gọi là t_{2g} (hay d_e và γ_5) và e_g (hay d_g và γ_3). Mức t_{2g} suy biến ba lần và mức e_g suy biến hai lần.

Những hàm sóng tương ứng (cũng được gọi là t_{2g} và $e_g^{(0)}$) là những tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (đối với t_{2g}) hay d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ (đối với e_g).

(*) Giống như những ký hiệu s , p , d ... trong trường hợp nguyên tử, ở đây các ký hiệu này cũng liên quan đến những tính chất đối xứng xác định.

Hình 10-10, biểu diễn sự tách mức d suy biến năm lần thành hai mức⁽¹⁾ suy biến hai lần và ba lần trong trường bát diện.



Hình 10-10. Sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử bát diện.

Trong trường hợp chung, hiệu hai mức năng lượng được tách riêng được gọi là *năng lượng tách hay thông số cường độ trường* và được ký hiệu là Δ (hay $10Dq$). Đối với phức bát diện, ở ký hiệu thường thêm chỉ số $0^{(2)}$,

$$\Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g})$$

Nếu mức d được chọn là điểm không của thang năng lượng thì đối với năng lượng của hai mức, sự tính toán (định luật trọng tâm) cho kết quả:

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5} \Delta_0 \quad \text{và} \quad E(e_g) = +\frac{3}{5} \Delta_0$$

Hiệu năng lượng của mức d và mức t_{2g} được gọi là *năng lượng bền vững hóa* của trường phối tử (LFSE).

Ta đã biết ion Ti^{3+} có một điện tử d .

Trong phức, điện tử này sẽ chiếm cứ mức năng lượng thấp tức là mức t_{2g} . Khi được kích thích dưới dạng bức xạ, điện tử này sẽ được chuyển từ mức t_{2g} lên mức e_g . Màu tím của ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ là do sự chuyển điện tử $t_{2g} \rightarrow e_g$. Từ đó ta thấy, thuyết trường phối tử cho phép giải thích được nguyên nhân xuất hiện quang phổ khả kiến của phức.

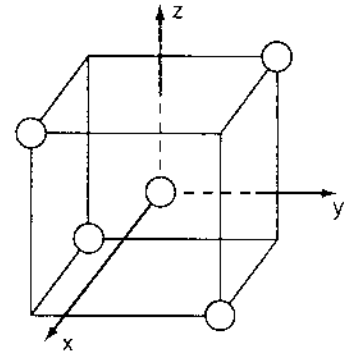
Vị trí của các số hạng trong một phức bát diện phụ thuộc vào độ lớn của thông số Δ_0 . Theo thuyết trường phối tử, sự tách mức d trong phức được biểu diễn trong hình 10-10 do cường độ của trường phối tử quyết định. Do đó thông số cường độ trường là một hàm số của khoảng cách: ion trung tâm - phối tử và của điện tích hay mômen lưỡng cực của các phối tử nghĩa là phụ thuộc vào các thông số mà giá trị của chúng không được biết chính xác. Tuy nhiên, ngay cả khi các đại lượng trên được biết, ta cũng không tính được chính xác thông số Δ trên cơ sở của mô hình trên. Thí dụ đối với $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ chẳng hạn, sự tính toán (với sự sử dụng các giá trị tương đối chính xác của khoảng cách và mômen lưỡng cực của H_2O) cho giá trị $\Delta \approx 17600 \text{ cm}^{-1}$, trong khi

(1) Vì trường phối tử có tác dụng làm yếu ảnh hưởng của trường nguyên tử ("thân" nguyên tử) nên trong phức, điện tử liên kết với ion trung tâm yếu hơn là trong nguyên tử. Do đó trong phức, năng lượng của điện tử tăng. Vì vậy, so với mức d trong hình 10-10, các mức e_g và t_{2g} có thể được hình dung là cùng chuyển dịch lên trên với cùng một giá trị như nhau. Tuy nhiên, sự chuyển dịch này không ảnh hưởng đến hiệu của hai mức e_g và t_{2g} nên không cần vẽ trong hình.

(2) Viết tắt chữ octaèdre (bát diện).

đó từ thực nghiệm (cực đại hấp thụ nằm tại $\lambda = 492 \text{ nm}$) người ta thu được giá trị của Δ bằng 20300 cm^{-1} .

Điều đó cho ta thấy rõ giới hạn của mô hình tinh điện trên. Vị trí chính xác của các đám hấp thụ thuộc miền bước sóng dài của các phức kim loại chuyển tiếp không phải chỉ do tác dụng tinh điện (kinh điển) của các phối tử quyết định. Vì vậy, thuyết trường phối tử chỉ cho biết trật tự về độ lớn (cỡ) của thông số cường độ trường mà không cho biết giá trị chính xác. Sự giải thích định lượng đầy đủ chỉ có thể thu được khi cấu tạo điện tử của các phối tử được đưa vào trong lý thuyết. Tuy nhiên, khi đó ta phải từ bỏ mô hình trên, một mô hình đơn giản nhưng cho sự giải thích định tính rất quý giá và phải xây dựng một lý thuyết tổng quát hơn mà với sự phức tạp quá lớn của nó sự tính toán chính xác trên thực tế cũng không thực hiện được. Một lối thoát được tìm thấy là sự xây dựng một lý thuyết bán định lượng. Trong lý thuyết bán định lượng người ta không tìm cách xác định giá trị của Δ bằng lý thuyết mà lấy giá trị này từ quang phổ nghiệm. Lý thuyết được bổ sung bằng những giá trị của các thông số xác định, thu được từ thực nghiệm, cho phép biện luận một cách định lượng về những tính chất lý học và hóa học của các phức kim loại chuyển tiếp. Lẽ tất nhiên khi ấy chúng ta không thể biện luận về thông số cường độ trường khuôn khổ của mô hình tinh điện trên. Tác dụng tinh điện thuần túy của trường phối tử chỉ có một đóng góp xác định vào giá trị của Δ . Giá trị của Δ còn do những phần đóng góp cộng hóa trị quyết định mà độ lớn của chúng được xác định bởi tương tác giữa các điện tử của ion trung tâm và của các phối tử. Thông số Δ như vậy bao gồm nhiều hiệu ứng không thể tách riêng.



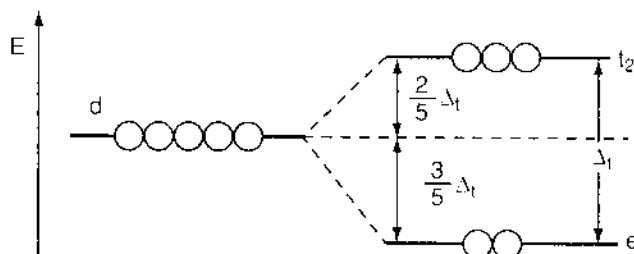
Hình 10-11. Sự phân bố điện tích của các phối tử xung quanh ion trung tâm.

- Tiếp theo ta xét sự tách mức năng lượng d của ion trung tâm trong trường hợp phức tứ diện (các phối tử nằm tại bốn đỉnh của một tứ diện mà tâm là ion trung tâm).

Khi xét sự định hướng không gian của các hàm d trong một trường tứ diện ta sẽ thấy, ngược lại với trường hợp phức bát diện, các orbital d_{xy} , d_{xz} và d_{yz} bây giờ lại được hướng thẳng vào các phối tử và do đó, trong trường phối tử tứ diện, khi điện tử ở một trong các trạng thái trên sẽ bị ảnh hưởng của các phối tử nhiều hơn là khi ở trên một trong các orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$.

Điều đó có nghĩa là khi ở trên các orbital d_{xy} , d_{xz} hay d_{yz} , điện tử có năng lượng lớn hơn là khi ở các trạng thái d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$.

Sự tách mức năng lượng d trong phức tứ diện được trình bày trong hình 10-12.



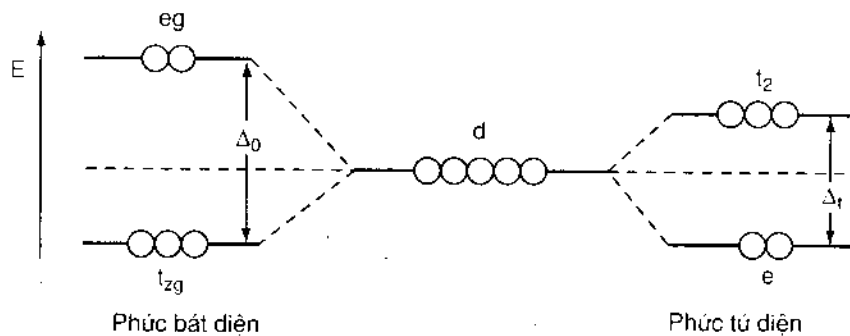
Hình 10-12. Sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử tứ diện.

Trong trường phối tử tứ diện, mức năng lượng d của nguyên tử tự do được tách ra thành hai mức được gọi là t_2 và e .

Như đã được nói ở trên, theo thuyết trường phối tử giá trị của Δ phụ thuộc vào bản chất các phối tử, vào khoảng cách của phối tử đến ion trung tâm và vào tính đối xứng của trường. Nếu các ion tạo phức, các phối tử và khoảng cách của các phối tử đến ion trung tâm trong hai phức bát diện và tứ diện đều như nhau thì giá trị của Δ đối với phức tứ diện bằng $4/9$ giá trị của Δ đối với phức bát diện.

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

Sự tách mức năng lượng d trong hai phức bát diện và tứ diện được tóm tắt trong hình 10-13.



Như ta đã biết, trong một phức bát diện hay tứ diện đều mức năng lượng d (suy biến năm lần) của ion trung tâm được tách thành hai mức (mức suy biến ba lần và mức suy biến hai lần). Trong những trường phối tử có tính đối xứng thấp hơn thì các mức suy biến trên còn được tách thêm thành các mức khác nhau và sự suy biến của mức d sẽ hoàn toàn mất đi trong một trường có đối xứng tà phương hay có đối xứng thấp hơn nữa.

Tiếp theo, ta xét sự tách các mức năng lượng trên trong một *phức bát diện biến dạng bốn phương (tétragonal)* và *trong phức vuông phẳng*.

Ta xuất phát từ một phức bát diện đều ML_6 ; khi làm thay đổi khoảng cách của hai phối tử trên trục z ta sẽ được một bát diện biến dạng và sự biến dạng này được gọi là sự biến dạng bốn phương. Trong phức bát diện biến dạng bốn phương bậc suy biến của cả hai mức e_g và t_{2g} đều giảm.

Trước hết ta xét sự tách các mức năng lượng trên trong trường hợp khoảng cách của hai phối tử trên trục z đến ion trung tâm lớn hơn là khoảng cách của bốn phối tử khác nằm trong mặt phẳng xy (bát diện kéo dài dọc theo trục z).

Trước hết, vì các phối tử trên trục z có hiệu ứng đẩy đối với điện tử trên orbital d_{z^2} trực tiếp hơn là đối với điện tử trên orbital $d_{x^2-y^2}$ nên orbital d_{z^2} trở nên bền vững hơn là orbital $d_{x^2-y^2}$ nghĩa là có sự mất suy biến hoàn toàn của mức e_g .

Ngoài ra, khi khoảng cách của các phối tử trên trục z tăng thì chỉ còn hai orbital d_{yz} và d_{xz} tương đương với nhau và hai orbital này, trở nên bền vững hơn orbital d_{xy}

vì hiệu ứng đẩy của các phối tử trên trục z đối với điện tử trên các orbital này trực tiếp hơn là đối với điện tử trên orbital d_{xy} .

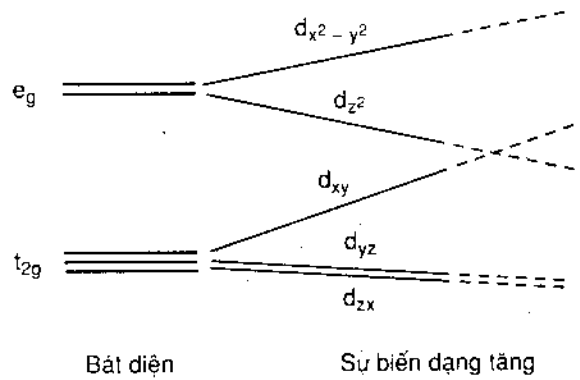
Hình 10-14 trình bày giản đồ năng lượng của sự tách mức năng lượng d khi sự biến dạng của phức bát diện tăng do sự tăng khoảng cách của hai phối tử trên trục z đối với ion trung tâm.

Đối với trường hợp mà hai phối tử trên trục z đứng gần ion trung tâm hơn bốn phối tử khác (bát diện co dọc theo trục z) ta sẽ dễ dàng thấy là năng lượng tương đối của các thành phần được tách có sự biến thiên ngược lại.

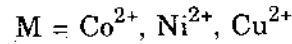
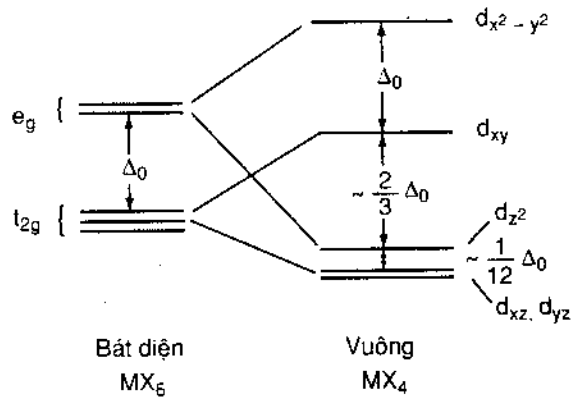
Trong trường hợp giới hạn, nếu hai phối tử trên trục z tách hoàn toàn khỏi phức, ta sẽ có phức vuông phẳng.

Theo hình 10-14 ta thấy là với sự biến dạng lớn có thể có trường hợp mà mức d_{z^2} giảm mạnh xuống dưới mức d_{xy} hay thấp hơn cả mức d_{xz}, d_{yz} . Điều này có thể xảy ra hay không còn phụ thuộc vào tính chất của ion trung tâm và của các phối tử. Sự tính toán bán định lượng cho thấy là đối với các phức vuông phẳng của Co^{2+}, Ni^{2+} và Cu^{2+} mức d_{z^2} thấp hơn mức d_{xy} và gần vững bền như mức (xz, yz) . (Hình 10-15). Các kết quả thực nghiệm cũng cho thấy là đối với một số trường hợp như $PtCl_4^{2-}$ mức d_{z^2} còn thấp hơn cả mức (xz, yz) .

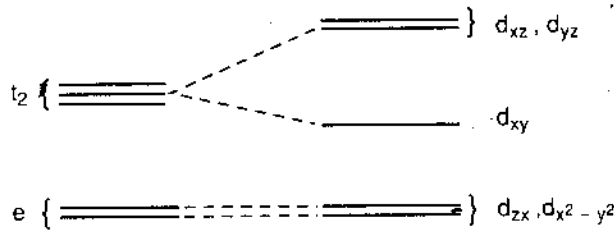
Đối với phức tứ diện biến dạng, xuất hiện do sự co theo trục z thì mức kép ba được tách ra thành hai mức như được biểu diễn trong hình 10-16.



Hình 10-14. Giản đồ năng lượng của sự tách các mức năng lượng e_g và t_{2g} khi sự biến dạng.



Hình 10-15. Giản đồ năng lượng gần đúng của các phức vuông phẳng của một số ion kim loại thuộc dãy nguyên tố chuyển tiếp thứ nhất.



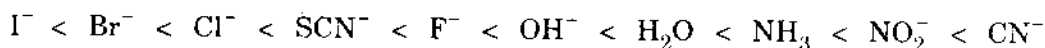
Hình 10-16. Giản đồ năng lượng của phức tứ diện và của phức tứ diện biến dạng (co dọc theo trục z)

III - DÂY HÓA HỌC QUANG PHỔ

Như đã được nói ở trên, giá trị của Δ đặc trưng cho cường độ điện trường tạo bởi các phối tử. Đối với cùng một ion trung tâm, ứng với những phối tử khác nhau ta có những giá trị của Δ khác nhau. Những tài liệu thực nghiệm cho thấy là các phối tử có thể được sắp xếp thành một dãy ứng với những giá trị tăng dần của Δ .

Vì Δ thường được xác định bằng phương pháp quang phổ nên dãy này được gọi là *dãy hóa học quang phổ*.

Đối với một số phối tử thường gặp ta có:



Theo quan điểm của thuyết trường phối tử như vậy, cường độ của trường phối tử tạo bởi một phối tử nào đó sẽ lớn hơn là cường độ của trường phối tử tạo bởi các phối tử đứng trước (bên trái) phối tử trên trong dãy hóa học quang phổ. Một ion trung tâm xác định sẽ chịu ảnh hưởng nhiều của ion Cl^- chẳng hạn hơn là của ion I^- .

Trong một phức, nếu người ta thay các phối tử bằng các phối tử khác đứng phía phải các phối tử trên thì người ta sẽ quan sát thấy có sự chuyển dịch đám hấp thụ về phía trước sóng ngắn hơn ứng với sự tăng hiệu số của hai số hạng e_g và t_{2g} (trong phức bát diện).

Tuy nhiên, chúng ta cũng cần chú ý là đối với quy tắc đơn giản trên người ta không thể chờ đợi là không có những hạn chế xác định. Vì bản chất tương tác kim loại - phối tử đối với kim loại ở mức oxy hóa bình thường có thể khác sự tương tác này đối với kim loại ở mức oxy hóa bất thường nên có thể có sự sai lệch đối với quy tắc trên đối với những phức kim loại ở mức oxy hóa bất thường. Ngoài ra, ngay cả đối với các kim loại ở mức oxy hóa bình thường cũng có thể có sự đảo ngược thứ tự của các phối tử đứng bên cạnh nhau hay gần cạnh nhau.

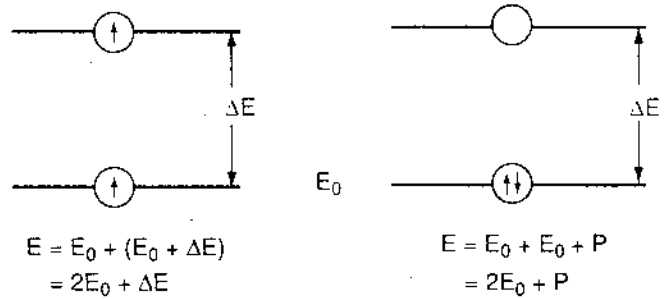
IV - CẤU HÌNH ĐIỆN TỬ VÀ TÍNH CHẤT CỦA PHỨC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP VỚI NHIỀU ĐIỆN TỬ d

Trong những phức mà ion trung tâm có nhiều điện tử d ta cần phải chú ý đến tương tác giữa các điện tử. Sự chuyển từ nguyên tử một điện tử sang nguyên tử nhiều điện tử đã được xét kỹ trong phần cấu tạo nguyên tử.

Nếu bỏ qua tương tác giữa các điện tử thì trong hệ thống nhiều điện tử còn tồn tại những trạng thái đơn điện tử và sự phân bố điện tử trên các trạng thái đơn điện tử dẫn đến cấu hình điện tử của hệ thống.

- Trong phần trên ta đã xét các trạng thái đơn điện tử của phức bát diện, tứ diện hay vuông phẳng. Từ đó ta có thể xác định cấu hình điện tử của phức. Trước hết ta cần chú ý đến quy tắc Hund. Như chúng ta đã biết, theo nội dung của quy tắc Hund thứ nhất, nếu số điện tử không lớn hơn số orbital suy biến thì chúng sẽ được phân bố riêng rẽ (không cặp đôi) trên các orbital này ứng với một độ bội cực đại. Vì do sự đẩy

lần nhau giữa các điện tử nên chúng có khuynh hướng chiếm cứ những orbital khác nhau. Sự ghép đôi các điện tử vào một orbital như vậy là một quá trình không thuận lợi về mặt năng lượng. Nói một cách khác, quá trình ghép đôi các điện tử vào cùng một orbital đòi hỏi phải cung cấp một năng lượng. Ion Cr^{3+} chẳng hạn có 3 điện tử d. Trong một phức bát diện (ở



Hình 10-17. Hai khả năng phân bố điện tử và năng lượng toàn bộ tương ứng đối với một hệ giả định gồm 2 orbital và 2 điện tử.

trạng thái cơ bản) 3 điện tử này sẽ được phân bố trên 3 orbital (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) có mức năng lượng thấp nhất tức là mức t_{2g} (ứng với cấu hình này, phức Cr^{3+} là phức rất bền và thường hay gặp vì các đám mây điện tử của các orbital trên được phân bố ở khoảng không gian giữa các phối tử và do đó chắn điện tích của hạt nhân yếu).

Trong một phức, nếu số điện tử lớn hơn số orbital ở mức thấp (đối với phức bát diện chẳng hạn, mức suy biến t_{2g} có 3 orbital) thì trong nhiều trường hợp khi xét cấu hình điện tử của phức ta phải xét tương quan giữa năng lượng tách Δ và năng lượng P phải tiêu tốn trong quá trình ghép đôi điện tử (điện tử chuyển từ một orbital mà ở đó chỉ có một mình nó về một orbital mà ở đó đã có sẵn một điện tử).

Để cụ thể ta xét một phân tử giả định, với 2 điện tử và hai orbital có hiệu năng lượng là ΔE .

Ở đây có thể có hai khả năng về sự phân bố điện tử ở các orbital trên (hình 10-17).

Trong trường hợp thứ nhất nếu hai điện tử được phân bố trên hai orbital khác nhau thì năng lượng toàn bộ của chúng có giá trị bằng $2E_0 + \Delta E$.

Trong trường hợp ngược lại, trường hợp mà hai điện tử được phép chung vào orbital có năng lượng thấp, thì năng lượng toàn bộ bằng $2E_0 + P$.

Vì sự phân bố điện tử được thực hiện theo khả năng nào có thuận lợi về mặt năng lượng (năng lượng thấp), nên sự phân bố theo khả năng này hay khả năng khác phụ thuộc vào tương quan giữa hai giá trị năng lượng toàn bộ trên trong trường hợp cụ thể cần xét.

Nếu $2E_0 + \Delta E < 2E_0 + P$ hay $\Delta E < P$ ta có cấu hình thứ nhất.

Ngược lại, nếu $2E_0 + \Delta E > 2E_0 + P$ hay $\Delta E > P$ ta có cấu hình thứ hai.

Trong trường hợp thứ nhất, vì spin của hai điện tử song song (tổng số spin $S = 1$) nên ta có trạng thái bội ba.

Trong trường hợp thứ hai, vì spin của hai điện tử đối song ($S = 0$) nên ta có trạng thái đơn.

Trước hết ta xét cụ thể về cấu hình điện tử và tính chất từ của phức bát diện.

Như ta đã biết, trong phức bát diện, dưới tác dụng của trường phối tử mức năng lượng d được tách ra thành hai mức: t_{2g} với 3 orbital và e_g với 2 orbital. Đối với

những ion $d^1, d^2, d^3, d^8, d^{10}$ cấu hình điện tử của phức không phụ thuộc vào giá trị của Δ . Ứng với những ion trên ta có các cấu hình:

$$t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^3, t_{2g}^6 e_g^2, t_{2g}^6 e_g^3 \text{ và } t_{2g}^6 e_g^4.$$

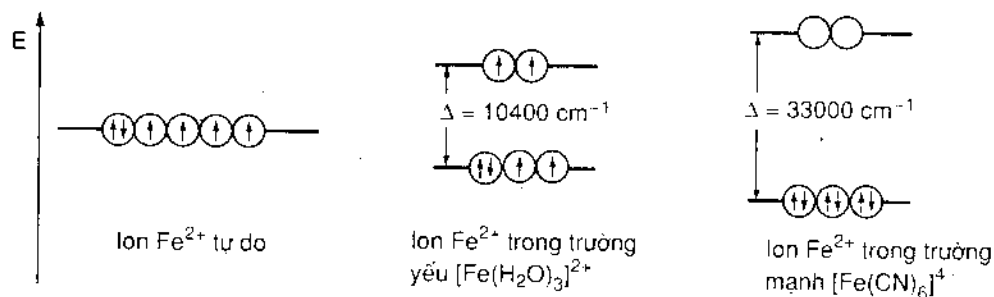
Cùng không phụ thuộc vào trường mạnh hay trường yếu, số điện tử độc thân trong các phức trên đều bằng số điện tử độc thân trong các ion tự do. Như vậy ở đây ta có những cấu hình với số điện tử độc thân tối đa.

Đối với những ion d^4, d^5, d^6 và d^7 cấu hình điện tử trong phức và do đó tính chất từ của phức còn phụ thuộc vào tương quan giữa Δ và P nghĩa là còn phụ thuộc vào trường mạnh hay yếu.

Để cụ thể, ta xét trường hợp hai phức $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ của ion Fe^{2+} với 6 điện tử d (d^6). Đối với ion Fe^{2+} , năng lượng ghép điện tử trung bình P có giá trị bằng 17000 cm^{-1} . Đối với phức $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ta có năng lượng tách $D \approx 10400 \text{ cm}^{-1}$ và đối với phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ta có $\Delta \approx 33000 \text{ cm}^{-1}$.

Trong trường hợp phức $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, vì $\Delta < P$ nên 2 điện tử được phân bố riêng lẻ trên hai orbital thuộc mức e_g ứng với cấu hình điện tử $t_{2g}^4 e_g^2$. Ở đây ta có tổng số spin $S = 2$ (thuận từ). Số điện tử độc thân trong trường hợp này bằng số điện tử độc thân có trong ion tự do. Cấu hình điện tử với số điện tử độc thân tối đa được gọi là *cấu hình bình thường về từ tính* và trong trường hợp này ta có *phức spin cao* (high - spin).

Ngược lại trong trường hợp phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, vì $\Delta > P$ nên cả 6 điện tử đều được ghép đôi vào 3 orbital thuộc mức năng lượng thấp t_{2g} ứng với cấu hình điện tử t_{2g}^6 . Vì ở đây các điện tử đều được ghép đôi nên $S = 0$ (nghịch từ). Trong trường hợp này ($\Delta > P$) spin toàn bộ của phức có giá trị nhỏ nên người ta nói đến *phức spin thấp* (low - spin) và cấu hình tương ứng được gọi là *cấu hình bất thường về từ tính*.



Hình 10-18. Thí dụ về phức spin cao và phức spin thấp.

Cấu hình điện tử, spin toàn bộ và năng lượng bền vững hóa của trường phối tử (LFSE) trong trường mạnh và trường yếu đối với trạng thái cơ bản của các phức bát diện được ghi trong bảng 10-3.

Bảng 10-3.

Cấu hình điện tử của các phức bát diện ở trạng thái cơ bản

Số điện tử d	Trường yếu			Trường mạnh		
	Cấu hình điện tử	Spin toàn bộ	LFSE	Cấu hình điện tử	Spin toàn bộ	LFSE
1	t_{2g}	$\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{5} \Delta$	t_{2g}	$\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{5} \Delta$
2	t_{2g}	1	$-\frac{4}{5} \Delta$	t_{2g}^2	1	$-\frac{4}{5} \Delta$
3	t_{2g}^3	$1\frac{1}{2}$	$-\frac{6}{5} \Delta$	t_{2g}^3	$1\frac{1}{2}$	$-\frac{6}{5} \Delta$
4	$t_{2g}^3 e_g$	2	$-\frac{3}{5} \Delta$	t_{2g}^4	1	$-\frac{8}{5} \Delta$
5	$t_{2g}^3 e_g^2$	$2\frac{1}{2}$	0	t_{2g}^5	$\frac{1}{2}$	$-\frac{10}{5} \Delta$
6	$t_{2g}^4 e_g^2$	2	$-\frac{2}{5} \Delta$	t_{2g}^6	0	$-\frac{12}{5} \Delta$
7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$1\frac{1}{2}$	$-\frac{4}{5} \Delta$	$t_{2g}^6 e_g$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{9}{5} \Delta$
8	$t_{2g}^6 e_g^2$	1	$-\frac{6}{5} \Delta$	$t_{2g}^6 e_g^2$	1	$-\frac{6}{5} \Delta$
9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{5} \Delta$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{5} \Delta$

Như đã được nói ở trên, trường hợp spin cao và spin thấp chỉ khác nhau đối với những cấu hình điện tử d^4 đến d^7 của ion trung tâm. Spin toàn bộ và từ đó tính chất từ của các phức này được xác định bởi tương quan giữa giá trị của Δ và P (đánh giá gần đúng từ các dữ kiện quang phổ). Trong bảng 10-4 ghi những giá trị của Δ và của P một số phức cũng như trạng thái spin của chúng.

Cũng giống như trường hợp phức bát diện, đối với **phức tứ diện** người ta cũng thấy là chỉ những trường hợp d^1, d^2, d^7, d^8 và d^9 mới luôn luôn có trạng thái spin cao. Còn đối với những trường hợp d^3, d^4, d^5 và d^6 thì về nguyên tắc có thể có cả trạng thái spin cao và trạng thái spin thấp. Ở đây điều kiện cần thiết cho sự tồn tại trạng thái spin thấp cũng là $\Delta_t > P$. Vì giá trị của Δ_t chỉ gần bằng nửa giá trị của Δ_o nên người ta có thể chờ đợi là sự xuất hiện những phức tứ diện bất bình thường về từ tính của

Bảng 10-4.

Năng lượng tách Δ , năng lượng ghép đôi điện tử trung bình P
và trạng thái spin của một số phức

Cấu hình của ion tự do	Ion	P [cm^{-1}]	Phối tử	Δ [cm^{-1}]	Trạng thái spin
d^4	Cr^{2+}	23 500	$6H_2O$	13 900	Spin cao
	Mn^{3+}	28 000	$6H_2O$	21 000	-
d^5	Mn^{2+}	25 500	$6H_2O$	7 800	-
	Fe^{3+}	30 000	$6H_2O$	13 700	-
d^6	Fe^{2+}	17 000	$6H_2O$	10 400	-
			$6CN^-$	33 000	Spin thấp
	Co^{3+}	21 000	$6F^-$	13 000	Spin cao
d^7			$6NH_3$	23 000	Spin thấp
	Co^{2+}	22 500	$6H_2O$	9 300	Spin cao

những ion kim loại chuyển tiếp thuộc dãy thứ nhất với các cấu hình d^3 , d^4 , d^5 hay d^6 là rất hiếm. Trên thực tế đến nay người ta chưa tìm thấy một phức thuộc loại này.

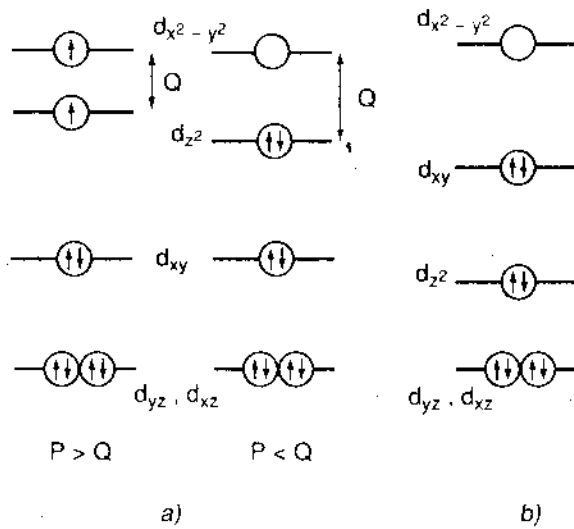
Cuối cùng, chúng ta xét trường hợp **phức bát diện biến dạng bốn phương và phức vuông phẳng**.

Như chúng ta đã biết, do sự biến dạng của trường phối tử bát diện mà có sự tách các mức e_g và t_{2g} . Điều đó ảnh hưởng đến sự phân bố điện tử d và do đó ảnh hưởng đến tính chất từ của phức.

Để làm thí dụ, ta xét trường hợp d^8 . Như chúng ta đã biết, trong một trường bát diện đều, đối với trường hợp d^8 , trạng thái bất bình thường về từ tính là không thể xảy ra. Tuy nhiên, trong một phức bát diện biến dạng, vì có sự tách mức năng lượng nên ta sẽ thấy, có thể có sự ghép đôi các điện tử và ta có trạng thái bất bình thường về từ tính.

Như chúng ta đã biết, khi khoảng cách của các phối tử trên trục z đến ion trung tâm lớn hơn khoảng cách của 4 phối tử khác thì sẽ có sự tách các hàm sóng $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} và mức d_{z^2} có thể giảm xuống thấp hơn mức d_{xy} nếu sự biến dạng bốn phương đủ lớn.

Trong một trường bát diện đều, vì mức e_g suy biến hai lần nên hai điện tử cuối cùng được phân bố trên hai orbital khác nhau với spin song song. Đối với phức bát diện biến dạng có thể có hai khả năng: Trong trường hợp hiệu hai mức năng lượng cao nhất (ký hiệu là Q) nhỏ hơn năng lượng ghép đôi điện tử P ($Q < P$) thì hai điện tử trên vẫn được phân bố riêng rẽ trên hai orbital khác nhau và khi đó phức có tính chất từ bình thường. Trong trường hợp ngược lại, khi $Q > P$, hai điện tử này sẽ được



Hình 10-19. Giản đồ năng lượng của các trạng thái cơ bản khả dĩ của hệ thống d^8 (thí dụ Ni^{2+}) trong một trường bát diện biến dạng bốn phương: a) biến dạng yếu; b) biến dạng mạnh hay trường vuông phẳng

ghép đôi và phân bố trên mức cao thứ hai. Khi đó phức trở nên có tính chất từ bất bình thường.

Hình 10-19a trình bày hai khả năng trên đối với trường hợp biến dạng yếu nghĩa là trường hợp mà mức d_{z^2} còn nằm trên mức d_{xy} .

Hình 10-19b trình bày sự phân bố các mức năng lượng khả dĩ đối với một bát diện biến dạng bốn phương mạnh hay đối với trường hợp giới hạn tức là trường hợp của phức vuông phẳng.

Trong trường hợp này vì sự khác nhau của hai mức trên cùng lớn nên đối với các ion d^8 thực sự tồn tại như Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^{1+} , In^{1+} và Au^{3+} cấu hình bình thường về từ tính không thể đạt được. Tất cả các phức vuông phẳng của các ion trên đều nghịch từ nếu các phối tử cũng không có các điện tử độc thân.

Tương tự như trên, đối với một phức vuông phẳng của ion d^7 (thí dụ một phức của Co^{2+}), chỉ có thể tồn tại trạng thái bất bình thường về từ tính với một điện tử độc thân.

V - HỆ THỐNG CÁC SỐ HẠNG VÀ QUANG PHỔ HẤP THỤ CỦA PHỨC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

Như chúng ta đã biết, đối với những nguyên tử (hay ion) nhiều điện tử, trên cơ sở của mô hình về các hạt độc lập ta thu được những trạng thái đơn điện tử nguyên tử và từ sự phân bố các điện tử trên các orbital đơn điện tử nguyên tử ta có cấu hình điện tử của nguyên tử. Khi chưa chú ý đến sự tương tác giữa các điện tử thì tất cả những

trạng thái ứng với một cấu hình điện tử đều có cùng mức năng lượng. Tuy nhiên, khi xét đến sự tương tác giữa các điện tử thì cấu hình điện tử lại được tách ra thành các số hạng ^{2S+1}L khác nhau^(*). Thí dụ, ứng với cấu hình p^2 ta có các số hạng $^3P, ^1D, ^1S$. Ứng với cấu hình d^2 ta có các số hạng $^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S$, ứng với cấu hình d^3 ta có các số hạng $^4F, ^4P, ^2G, ^2D, ^2S$.

Ta cần nhớ rằng, các số hạng trên là những số hạng thu được từ những nguyên tử hay những ion tự do. Trong một phức, thí dụ đối với phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (V^{+3} có cấu hình $3d^3$), do tác dụng của điện trường tạo bởi các phối tử ta lại có sự tách các số hạng nguyên tử trên (tương tự như sự mất suy biến của các số hạng nguyên tử do tác dụng của từ trường ngoài - hiệu ứng Zeeman).

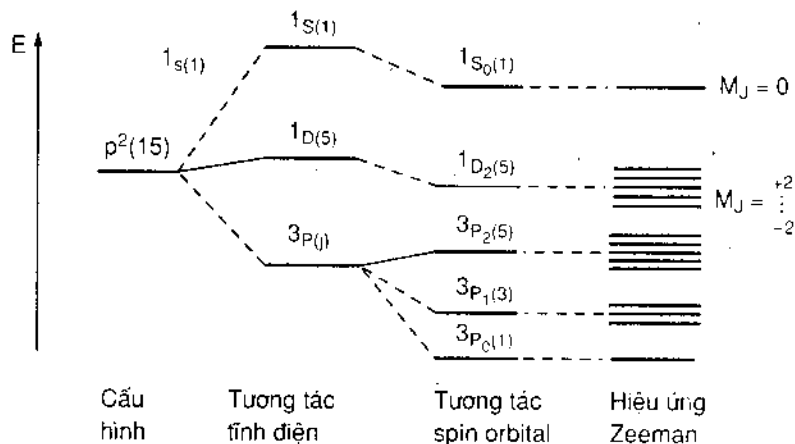
Các số hạng thu được (của ion trung tâm trong trường phối tử) được đặc trưng bằng tính chất đối xứng và bằng độ bội $(2S + 1)$ của chúng. Tương tự như các số hạng nguyên tử, các số hạng này cũng được viết dưới dạng $^{2S+1}\Gamma$ (ký hiệu Mulliken), trong đó Γ đặc trưng cho tính chất đối xứng của số hạng tương ứng.

Loại của các số hạng, xuất phát từ một số hạng nguyên tử, được xác định bởi tính đối xứng của trường phối tử và vị trí của chúng thì do cường độ của trường quyết định.

Thí dụ, trong một trường bát diện, số hạng nguyên tử 3F được tách ra thành các số hạng $^3T_{1g}, ^3T_{2g}$ và $^3A_{2g}$, hay nói chung (từ các số hạng nguyên tử khác nhau) trong một trường bát diện ta có các số hạng đặc trưng bởi $\Gamma = A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$ và các độ bội tương ứng.

Trong việc xác định loại của các số hạng được hình thành ta cần nhớ là trong một trường phối tử các số hạng của ion tự do và các orbital đơn điện tử với cùng một mômen động lượng như nhau đều được tách ra thành cùng một số mức như nhau. Như vậy,

(*) Từ những số hạng này lại xuất hiện các mức cấu tạo tinh vi $^{2S+1}L_J$ khi có sự chú ý đến tương tác spin-orbital. Cuối cùng, sự suy biến hoàn toàn biến mất khi có tác dụng của một từ trường ngoài (hiệu ứng Zeeman). Đối với ví dụ về trường hợp cấu hình p^2 , sự tách các mức năng lượng được trình bày trong hình 10-20.

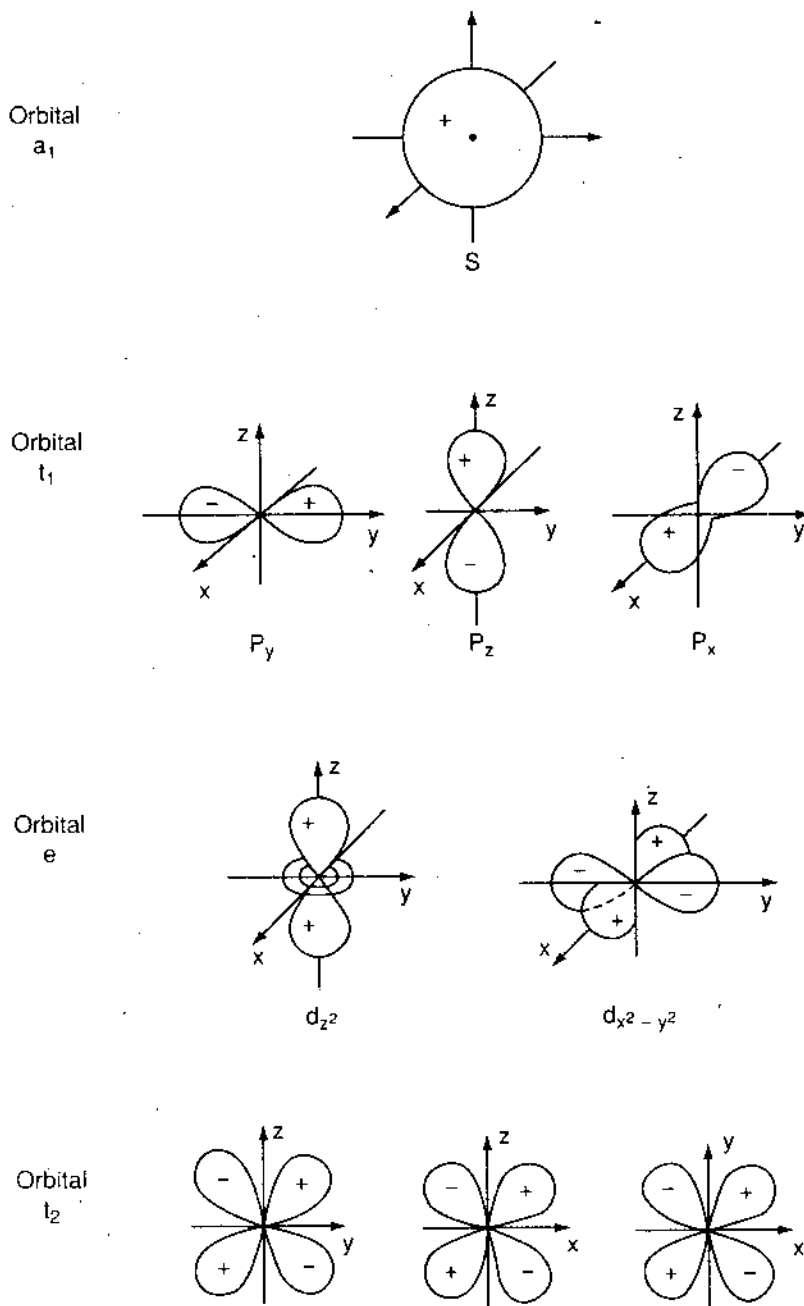


Hình 10-20. Sự tách mức năng lượng của cấu hình p^2 .

tương tự như sự tách orbital d thành hai mức t_2 và e , một số hạng **D** cũng được tách ra thành hai mức được gọi là **T₂** và **E**.

Hình 10-21. Trình bày tính chất của các orbital s , p , d và f trong một trường bát diện.

Bảng 10-5 ghi tóm tắt sự tách các mức năng lượng rút ra từ hình 10-21 cũng như sự tách các số hạng nguyên tử trong một trường bát diện.



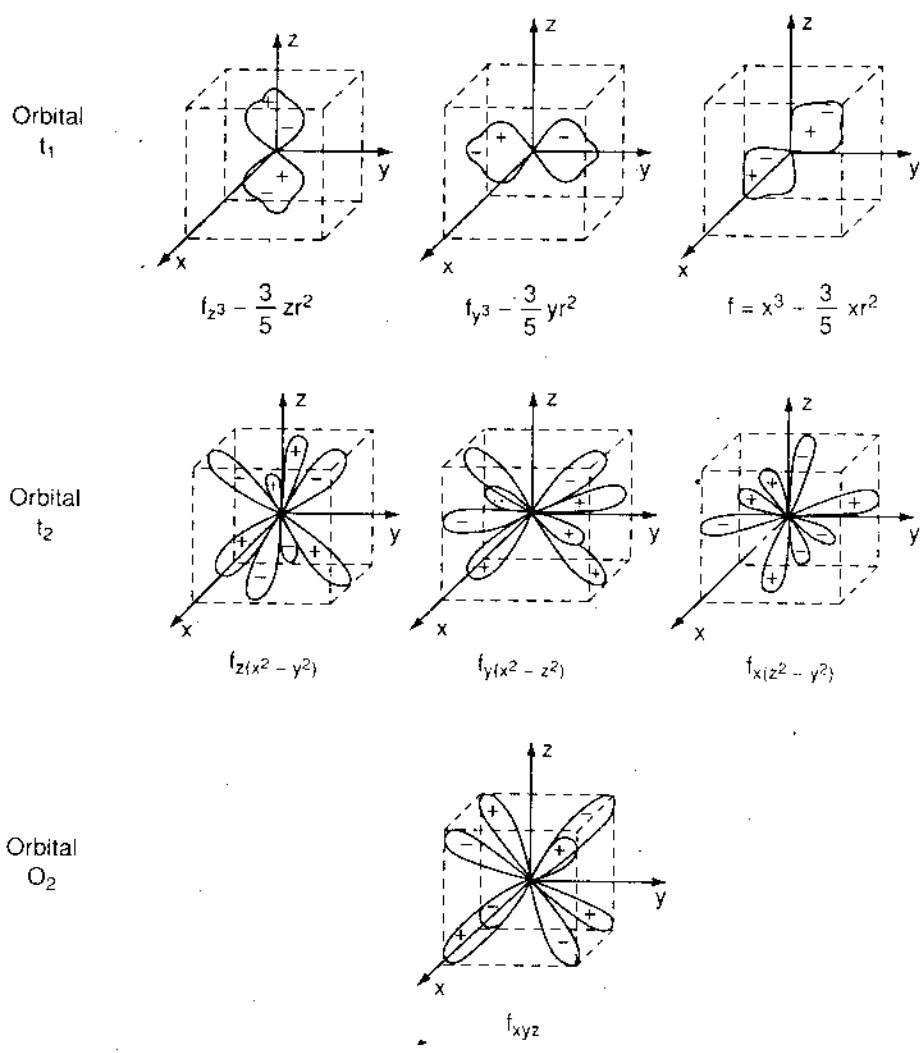
Hình 10-21a. Sự tách các orbital s , p , d trong một trường bát diện.

Bảng 10-5.

Sự tách các mức năng lượng đối với các orbital s, p, d, f và sự tách các số hạng nguyên tử S, P, D, F trong trường bát diện

Các orbital nguyên tử	Các mức trong phức bát diện	Các số hạng nguyên tử	Các số hạng trong phức bát diện
s(1)	$a_{1g}(1)$	S(1)	$A_{1g}(1)$
p(3)	$t_{1g}(3)$	P(3)	$T_{1g}(3)$
d(5)	$t_{2g}(3) + e_g(2)$	D(5)	$T_{2g}(3) + E_g(2)$
f(7)	$a_{2g}(1) + t_{2g}(3) + t_{1g}(3)$	F(7)	$A_{2g}(1) + T_{1g}(3) + T_{2g}(3)$

(Bậc suy biến được ghi trong () là bậc suy biến chưa kể đến spin).



Hình 10-21b. Sự tách các orbital f trong một trường bát diện.

Cuối cùng ta cần chú ý là, trong trường phối tử các số hạng (của ion trung tâm) có cùng độ bội spin $(2S + 1)$ với các số hạng xuất phát của ion tự do. Thí dụ, ứng với số hạng 3F của ion tự do, trong phức bát diện ta có các số hạng 3A_2 , 3T_1 và 3T_2 .

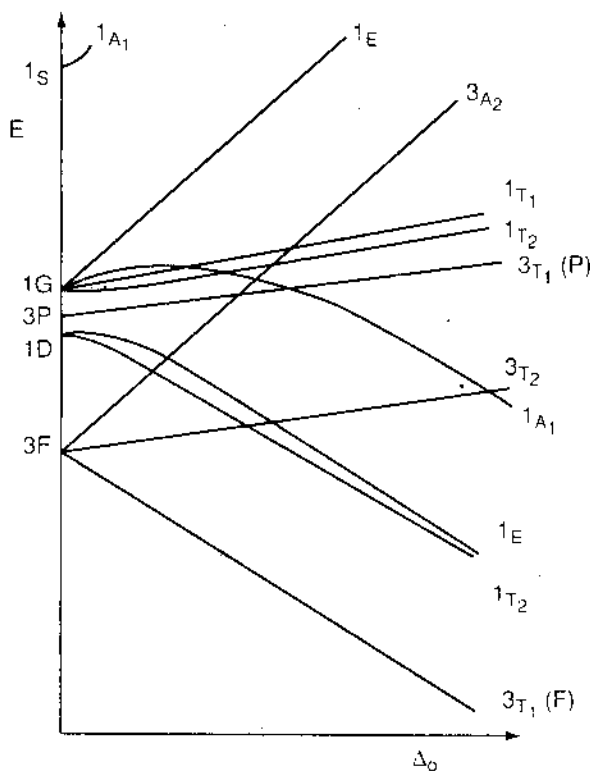
Tiếp theo, ta xét vị trí tương đối của các số hạng cũng như giải thích về quang phổ hấp thụ điện tử của phức.

Để làm ví dụ, ta xét phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Như ta đã biết, ion tự do V^{3+} có cấu hình $3d^2$ và ứng với cấu hình d^2 ta có các số hạng 3F , 1D , 3P , 1G và 1S . Theo các quy tắc Hund, trạng thái cơ bản của V^{3+} là trạng thái 3F .

Trong việc khảo sát quang phổ hấp thụ điện tử ta cũng cần chú ý là theo quy tắc chọn lọc cơ học lượng tử, thì các bước chuyển dịch giữa các trạng thái đặc trưng bởi những giá trị của S khác nhau bị cấm.

Vì vậy, đối với phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$, chủ yếu ta xét về sự tách các số hạng 3F (số hạng cơ bản) và 3P . Vì trong phức bát diện, số hạng 3F được tách thành các mức 3A_2 , 3T_1 , 3T_2 và số hạng 3P chỉ cho một mức duy nhất 3T_1 nên nói một cách khác, đối với quang phổ của $[V(H_2O)_6]^{3+}$, chủ yếu ta cần xét vị trí tương đối của các mức 3A_2 , 3T_1 , 3T_2 và ${}^3T_1(P)$.

Như đã được nói ở trên, vị trí tương đối của các số hạng phụ thuộc vào giá trị của Δ . Người ta thường biểu diễn các kết quả định lượng về các hệ thống số hạng của các ion phức dưới dạng những giản đồ (các giản đồ số hạng) trong đó các mức năng lượng được biểu diễn là hàm số của thông số trường phối tử Δ .



Hình 10-22. Sơ đồ số hạng đầy đủ của cấu hình d^2 trong một trường bát diện.

lượng được biểu diễn là hàm số của thông số trường phối tử Δ .

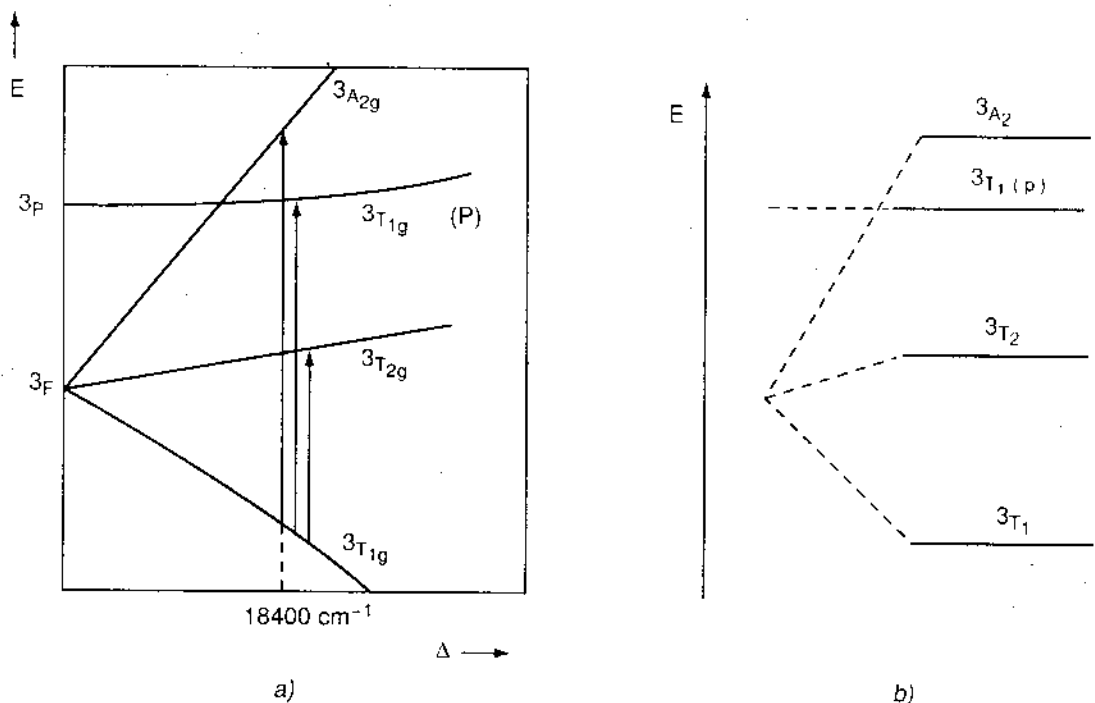
- Hình 10-22 là giản đồ số hạng đầy đủ của cấu hình d^2 trong một trường bát diện.

- Nói chung, các giản đồ số hạng đều có một số đặc điểm sau đây:

1) Các số hạng có ký hiệu giống nhau không cắt nhau.

2) Trong trường phối tử, các số hạng có cùng độ bội spin với các số hạng xuất phát của ion tự do (đã nói ở trên).

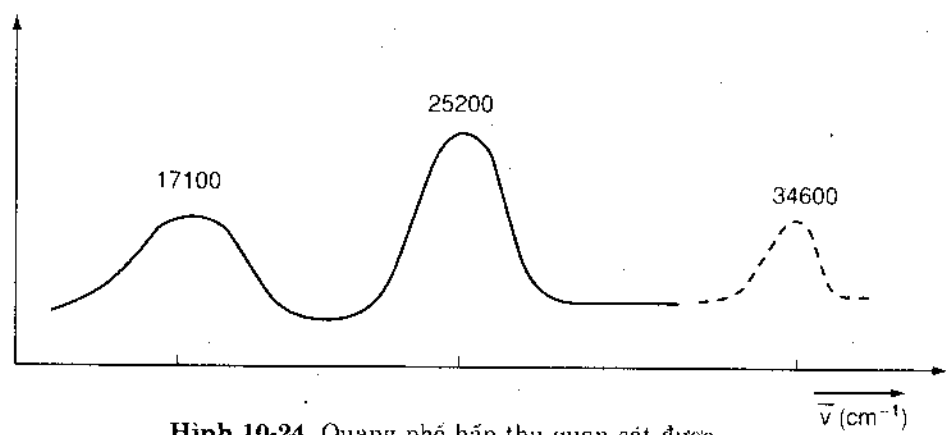
3) Các số hạng xuất hiện một mình có năng lượng phụ thuộc tuyến tính vào cường độ trường phối tử. Nếu có hai hay nhiều số hạng có ký hiệu đồng nhất thì đường biểu diễn của chúng nói chung có dạng hơi cong vì các số hạng này vừa có tương tác với trường phối tử vừa có tương tác với nhau.



Hình 10-23. Giản đồ số hạng (a) và các mức năng lượng quan trọng (b) đối với phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

Hình 10-23a là giản đồ số hạng của các số hạng 3F và 3P . Như đã được nói ở trên, những bước chuyển dịch được phép là những bước chuyển dịch xuất phát từ số hạng cơ bản 3T_1 lên các số hạng kích thích 3T_2 , 3A_2 và $^3T_1(P)$. (Do tương tác spin - orbital yếu nên những bước chuyển dịch giữa các số hạng có độ bội khác nhau có cường độ nhỏ và thông thường không quan sát thấy được).

Hình 10-24 là quang phổ hấp thụ điện tử của $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Từ giản đồ số hạng người ta có thể sắp xếp các đám hấp thụ quan sát được tại 17100 và 25200 cm^{-1} vào các bước



Hình 10-24. Quang phổ hấp thụ quan sát được của $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

chuyển dịch ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ và ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Với những vị trí của các đám hấp thụ trên, đối với Δ người ta tìm thấy giá trị $\Delta = 18400 \text{ cm}^{-1}$. Từ giản đồ số hạng người ta có thể xác định được vị trí của đám hấp thụ thứ ba ứng với bước chuyển dịch ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$. Cực đại hấp thụ của đám này nằm tại $\nu = 34600 \text{ cm}^{-1}$. Tuy nhiên, vì bị che phủ bởi các đám hấp thụ có cường độ mạnh nên đám hấp thụ này không quan sát được một cách rõ ràng.

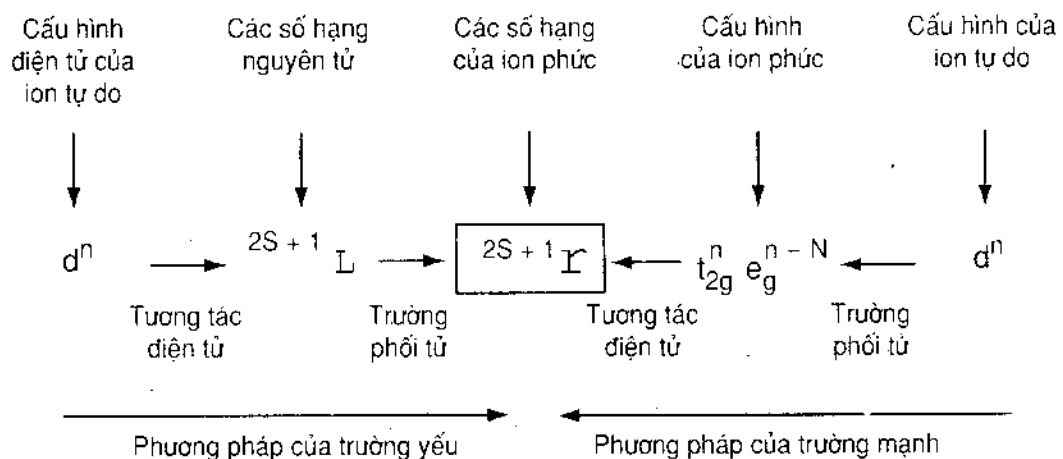
Trên đây chúng ta vừa xét cách xác định các số hạng của phức. Chúng ta xuất phát từ các số hạng nguyên tử của ion tự do và xét sự tách các số hạng trên dưới tác dụng của trường phối tử. Như vậy, trong cách này chúng ta đã đi từ giả thiết (hình thức) cho là ảnh hưởng của trường phối tử nhỏ so với tương tác giữa các điện tử. Phương pháp này do đó được gọi là **phương pháp của trường yếu**.

- Chúng ta có thể xác định các số hạng của ion phức bằng con đường ngược lại: trước hết ta khảo sát tác dụng của trường phối tử vào cấu hình d^n của ion trung tâm (thí dụ trong phức bát diện ta có cấu hình điện tử $t_{2g}^N e_g^{n-N}$) và sau đó (như trường hợp nguyên tử nhiều điện tử) với sự chú ý đến tương tác giữa các điện tử, từ cấu hình điện tử thu được ta thành lập hệ thống các số hạng. Vì trong phương pháp này, một cách hình thức ảnh hưởng của trường phối tử được coi là lớn (xét trước) so với tương tác giữa các điện tử nên phương pháp này được gọi là **phương pháp của trường mạnh**.

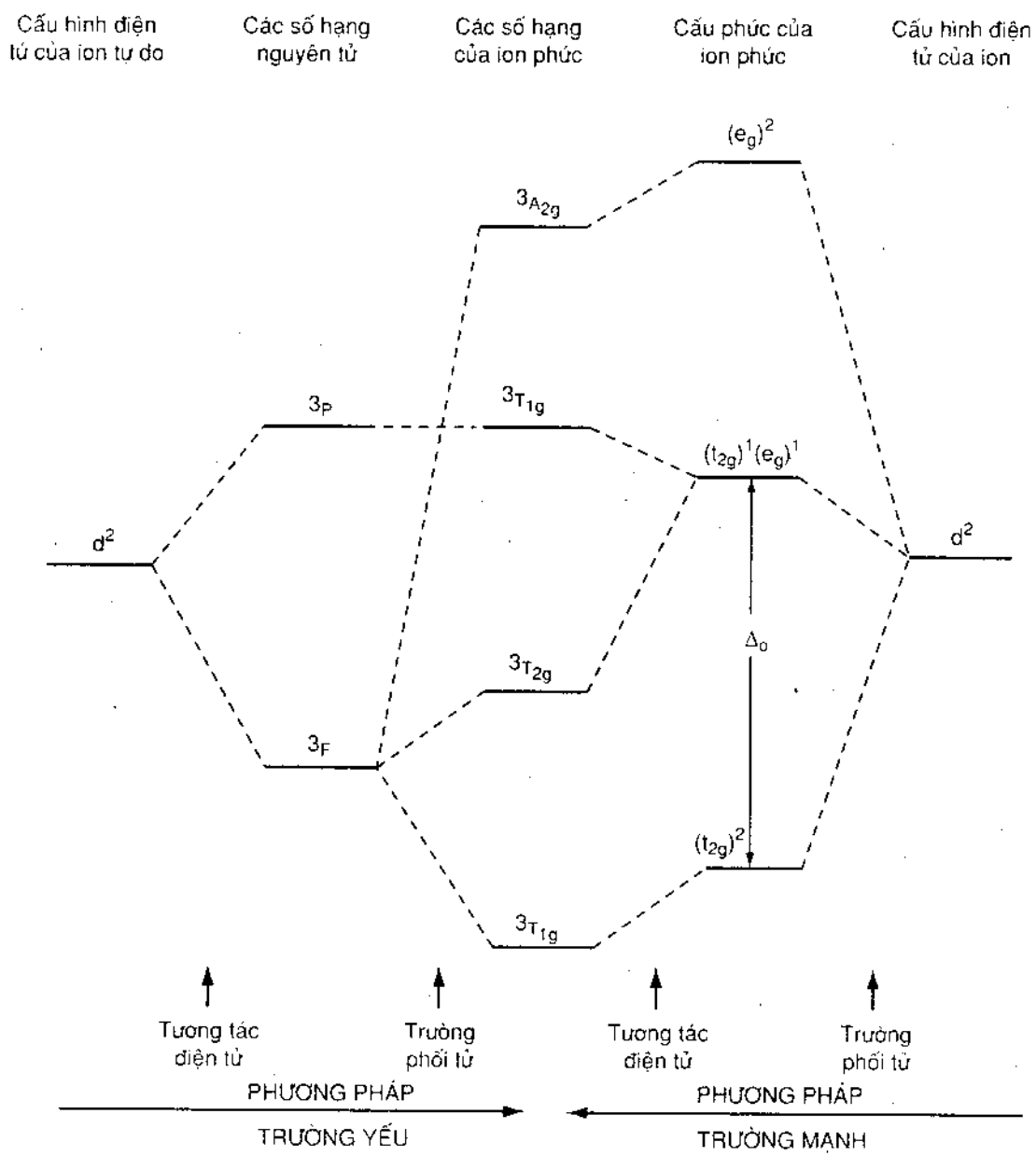
Lẽ tất nhiên hai cách trên đều dẫn đến cùng một kết quả. Hình 10-25 trình bày sơ đồ diễn tả hai cách xác định số hạng của ion phức.

Những kết quả thu được từ hai phương pháp gần đúng xác định các số hạng đối với ion d^2 trong trường phối tử bát diện được tóm tắt trong sơ đồ 10-26. (Ở đây chỉ chú ý đến các số hạng bội ba).

Dưới đây chúng ta xét tính chất từ của phức (trạng thái spin cao, trạng thái spin thấp) trên cơ sở của giản đồ số hạng. Để làm ví dụ ta xét cấu hình d^8 (Fe^{2+} , Co^{3+}).



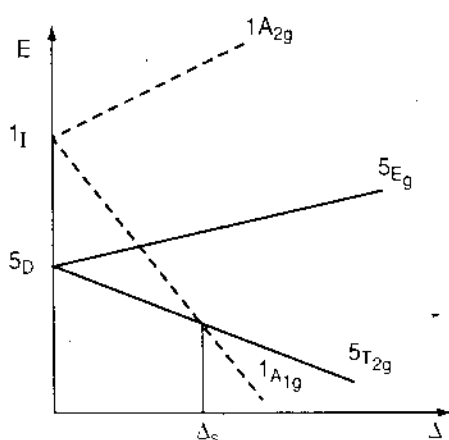
Hình 10-25. Phương pháp của trường mạnh và của trường yếu.



Hình 10-26. Sự tách các số hạng của cấu hình d^2 trong phức hạt điện (chỉ chú ý đến các số hạng bội ba).

Hình 10-27 là sơ đồ biểu diễn sự phụ thuộc của một số số hạng của phức xuất hiện từ số hạng cơ bản 5D và số hạng kích thích 1I của ion tự do vào Δ .

Ở đây ta thấy các số hạng $^5T_{2g}$ và $^1A_{1g}$ cắt nhau. Đối với những giá trị nhỏ của Δ ($\Delta < \Delta_s$) thì $^5T_{2g}$ là số hạng cơ bản và đối với những giá trị lớn của Δ ($\Delta > \Delta_s$) thì $^1A_{1g}$ là số hạng cơ bản. Từ đó ta thấy độ bội của số hạng cơ bản và do đó tính chất từ của ion phức phụ thuộc vào cường độ của trường phối tử.



Hình 10-27. Sự phụ thuộc các số hạng ${}^1A_{2g}$, 5E_g , ${}^5T_{2g}$ và ${}^1A_{1g}$ của phức bát diện d^6 vào Δ .

Ứng với trường phối tử yếu ($\Delta < \Delta_s$), với số hạng cơ bản là ${}^5T_{2g}$ phức $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ hay $[\text{CoF}_6]^{3-}$ là những phức spin cao. Ngược lại, với $\Delta > \Delta_s$ và với số hạng cơ bản ${}^1A_{1g}$, các phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hay $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ là những phức nghịch từ. Sự cắt chéo các số hạng dẫn đến sự thay đổi độ bội của số hạng cơ bản được thấy trong những phức bát diện mà ion trung tâm có từ 4 đến 7 điện tử. Vị điểm cắt Δ_s đối với những phức khác nhau có thể nằm tại những cường độ từ trường rất khác nhau, nên trên thực tế, độ bền của phức không thể được xét đoán từ tính chất từ của chúng.

VI - ẢNH HƯỞNG CỦA CẤU HÌNH ĐIỆN TỬ ĐẾN CẤU TẠO HÌNH HỌC CỦA PHỨC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC HỢP CHẤT

Trước hết ta xét ảnh hưởng của sự phân bố các điện tử d trong phức đến sự biến thiên bán kính ion theo số thứ tự trong dãy các ion cùng điện tích.

Để làm thí dụ ta xét các bán kính bát diện của các ion hóa trị 2 của các kim loại 3d. Các giá trị thực nghiệm của các bán kính ion được biểu diễn bằng đồ thị trong hình 10-28.

Một đường cong liên tục có thể được vẽ qua các điểm thuộc các ion Ca^{2+} , Mn^{2+} và Zn^{2+} . Ứng với các cấu hình $t_{2g}^0 e_g^0$, $t_{2g}^3 e_g^2$ và $t_{2g}^6 e_g^1$, trong những trường hợp này sự phân bố các điện tử d chung quanh các ion kim loại có đối xứng cầu (hoặc không có điện tử d hoặc các điện tử d được phân bố đều trên các orbital). Như chúng ta đã biết, vì một điện tử d không chắn hoàn toàn một điện tích hạt nhân nên ta thấy có sự giảm liên tục bán kính các ion (sự co bán kính) khi số thứ tự tăng. Đối với những ion còn lại, ta thấy bán kính ion có giá trị nhỏ hơn các giá trị tương ứng nằm trên đường cong liên tục trên. Trong những trường hợp này, sự phụ thuộc phức tạp của bán kính ion vào điện tích hạt nhân được giải thích bởi sự phân bố không đều đặn (không đối xứng cầu) của các điện tử d chung quanh hạt nhân. Trước hết ta xét cụ thể các ion Se^{2+} , Ti^{2+} và V^{2+} . Ứng với cấu hình t_{2g}^1 , t_{2g}^2 và t_{2g}^3 các điện tử d có hiệu ứng chắn đặc biệt nhỏ vì chúng không tập trung trên trục liên kết: kim loại - phối tử. Vì vậy, các phối tử bị ion trung tâm hút mạnh hơn là trường hợp có sự phân bố điện tử d một cách đều đặn. Bán kính hiệu dụng của ion trung tâm do đó nhỏ hơn là đối với ion giả định đối xứng cầu đồng điện tử. Vì khi số điện tử t_{2g} càng lớn thì hiệu ứng trên càng mạnh nên ta thấy có sự giảm nhanh bán kính ion khi đi từ ion Sc^{2+} đến V^{2+} .

Đối với ion Cr^{2+} ta có cấu hình $t_{2g}^3 e_g$. So với V^{2+} , ở đây có thêm một điện tử e_g . Vì

điện tử e_g tập trung chủ yếu giữa ion trung tâm và phối tử nên có hiệu ứng chắn đặc biệt lớn (thơn là điện tử có sự phân bố đối xứng cầu). Do đó ta thấy có sự tăng bán kính ion khi đi từ V^{2+} đến Cr^{2+} .

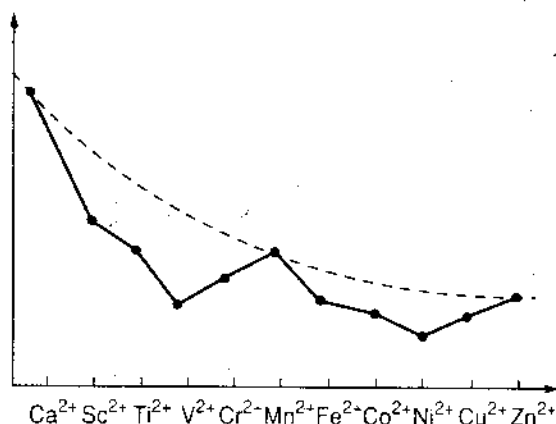
Sự biến thiên bán kính của các ion thuộc nửa sau của dãy cũng được giải thích một cách tương tự (bắt đầu thêm điện tử t_{2g} và sau thêm điện tử e_g). (Đối với các ion Cr^{2+} và Cu^{2+} thực ra không phải hoàn toàn có sự phân bố bất điện vì hiệu ứng Jahn - Teller mà ta sẽ nói tới ở dưới đây).

Chúng ta cần chú ý là, trong dung dịch nước các ion trên cùng tạo thành những phức hydrat và trong tinh thể mỗi ion cũng được bao quanh bởi các ion khác bên cạnh và có trạng thái giống như là trạng thái trong phức.

Như chúng ta đã biết, nhiều tính chất của hợp chất (như độ bền của liên kết, tính chất axit - bazơ, v.v.) phụ thuộc vào bán kính ion nên sự biến thiên các tính chất này trong dãy các nguyên tố d cũng có những quy luật tương tự.

Tiếp theo ta khảo sát về sự biến dạng của phức.

Theo định lý Jahn - Teller (1937) thì một phân tử không thẳng bất kỳ ở trạng thái điện tử suy biến sẽ là một hệ thống không bền vững và có khuynh hướng biến dạng. Từ đó dẫn đến sự giảm tính chất đối xứng của phân tử và sự tách trạng thái suy biến.



Hình 10-28. Bán kính ion tương đối của các ion hóa trị 2 thuộc các nguyên tố $3d$.

Trong những năm gần đây định lý Jahn - Teller được ứng dụng trong việc giải thích cấu tạo của một số phức kim loại chuyển tiếp.

Để cụ thể, ta xét thí dụ về trường hợp phức của ion Cu^{2+} . Nếu ion Cu^{2+} được giả dụ là tồn tại trong phức bát diện thì (ứng với cấu hình d^9) ở các orbital e_g sẽ thiếu một điện tử. Ở đây 3 điện tử có thể được phân bố theo hai cách: $(d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^1$ hay $(d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^2$. Điều đó dẫn đến sự suy biến orbital của trạng thái cơ bản (E_g). Theo định lý Jahn - Teller trên thì bát diện sẽ bị biến dạng và dẫn đến sự tách trạng thái suy biến.

Nguyên nhân sự biến dạng có thể được giải thích trên những cơ sở vật lý đơn giản.

Nếu ta giả dụ trong hai hàm e_g , hàm $(x^2 - y^2)$ có hai điện tử và hàm z^2 có một điện tử thì orbital z^2 có hiệu ứng chắn nhỏ hơn là các orbital khác và từ đó dẫn đến sự biến dạng của bát diện vì các phối tử trên trục z sẽ chịu lực hút mạnh hơn là 4 phối tử còn lại.

Trong trường hợp ngược lại, nếu ta giả dụ trên orbital $(x^2 - y^2)$ chỉ có một điện tử thì bốn phối tử trên các trục x và y sẽ liên kết với ion Cu^{2+} bền hơn so với hai phối tử trên trục z . Từ đó ta có sự biến dạng với chiều hướng ngược lại. Hai phối tử trên trục

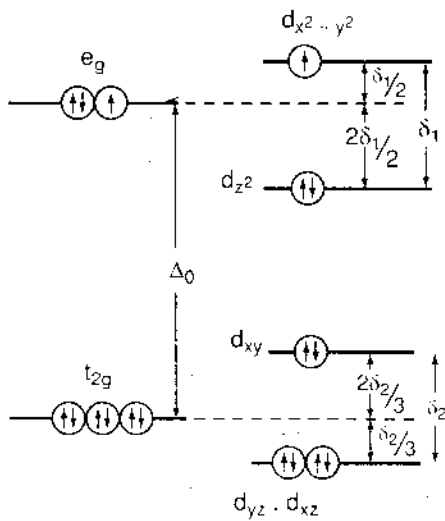
z đúng cách xa ion trung tâm hơn với phối tử khác và dễ dàng tách ra khỏi phức và từ đó ta thu được một phức vuông phẳng.

Trên thực tế, phức của Cu^{2+} không tồn tại dưới dạng bát diện đều mà ở dạng bát diện biến dạng (kéo dài theo trục z) và đặc biệt là có cấu tạo phẳng với số phối trí là 4.

Tuy nhiên, như chúng ta đã thấy, định lý Jahn - Teller chỉ cho biết là sự biến dạng tất yếu sẽ xảy ra đối với những trạng thái suy biến mà không cho biết gì về dạng hình học cũng như mức độ của sự biến dạng.

Muốn tiên đoán về bản chất và độ lớn của sự biến dạng ta phải thực hiện sự tính toán chi tiết về năng lượng của toàn bộ phân tử phức đối với những loại biến dạng khả dĩ cũng như đối với các mức độ biến dạng khác nhau và trên cơ sở đó xác định cấu hình có năng lượng thấp nhất tức là xác định cấu hình cân bằng của phức. Tuy nhiên, vì sự tính toán này rất phức tạp nên trên thực tế chỉ được thực hiện thử đối với một vài trường hợp.

Dưới đây, chúng ta đánh giá về sự biến thiên năng lượng của các hàm d khi có sự biến dạng nhỏ đối với trường hợp phức bát diện kéo dài theo trục z.



Hình 10-29. Sơ đồ biểu diễn sự tách mức năng lượng khi bát diện được kéo dài theo trục z.

Sơ đồ biểu diễn sự tách các mức năng lượng được trình bày trong hình 10-29.

Ở đây ta gọi δ_1 và δ_2 là năng lượng tách của hai mức e_g và t_{2g} ($\delta_2 \ll \delta_1 \ll \Delta_0$). Ta cũng cần chú ý là sự tách mức năng lượng đều tuân theo định luật trọng tâm.

Ta thấy, trong trường hợp d^9 đối với các điện tử t_{2g} không có sự biến thiên năng lượng toàn bộ nhưng đối với các điện tử e_g thì có sự giảm năng

lượng một giá trị bằng $\frac{\delta_1}{2}$. (Năng lượng giảm

của hai điện tử bằng $\frac{2\delta_1}{2}$, năng lượng tăng của

một điện tử bằng $\frac{\delta_1}{2}$. Do đó, đối với cả ba điện

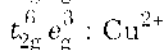
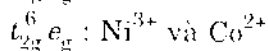
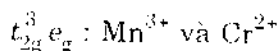
tử e_g có sự giảm năng lượng một giá trị bằng

$\frac{2\delta_1}{2} - \frac{\delta_1}{2} = \frac{\delta_1}{2}$). Như vậy, đối với sự biến dạng trên, hệ thống đạt được một năng

lượng bền vững hóa bằng $\frac{\delta_1}{2}$.

Từ sơ đồ trên ta cũng dễ dàng thấy rằng đối với các cấu hình $t_{2g}^6 e_g^3$ và $t_{2g}^6 e_g^4$ sự biến dạng của phức bát diện dẫn đến sự giảm năng lượng của hệ thống. Điều đó cho phép ta chờ đợi là có sự biến dạng của phức bát diện đối với những ion có cấu hình trên. (Ngược lại ta không thể chờ đợi là có sự biến dạng đối với các cấu hình t_{2g}^6 , $t_{2g}^6 e_g^2$ hay

$t_{2g}^6 e_g^4$). Ngoài ra người ta cũng có thể chờ đợi có sự biến dạng đối với cấu hình $t_{2g}^3 e_g$ của ion d^4 . Dưới đây là những ion có cấu hình được nói đến ở trên:



Trên thực tế, người ta thấy nhiều phức vuông phẳng tạo bởi ion Cu^{2+} .

Ở đây chúng ta cũng cần chú ý là định lý Jahn - Teller chẳng những chỉ có giá trị đối với trạng thái cơ bản mà còn nghiệm đúng với các trạng thái kích thích - Tuy nhiên, đối với những trạng thái kích thích ta có một hiệu ứng động phức tạp hơn vì đời sống ngắn của trạng thái kích thích không cho phép thiết lập một cấu hình cân bằng vững bền.

Chúng ta có thể xét ảnh hưởng của hiệu ứng Jahn - Teller đối với những trạng thái kích thích qua những thí dụ về các phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ và $[CoF_6]^{3-}$.

Phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có cấu hình kích thích e_g . Sự có mặt của điện tử e_g duy nhất này dẫn đến sự tách trạng thái kích thích trên. Đám hấp thụ của $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ do đó có dạng rộng và tù.

Đối với phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ cũng như đối với phức $[CoF_6]^{3-}$, ở trạng thái cơ bản đều tồn tại cấu hình $t_{2g}^4 e_g^2$ và với cùng số điện tử độc thân, trạng thái kích thích có cấu hình $t_{2g}^3 e_g^3$. Ứng với cấu hình này, do hiệu ứng Jahn - Teller, trạng thái kích thích của các ion trên được tách ra thành hai thành phần.

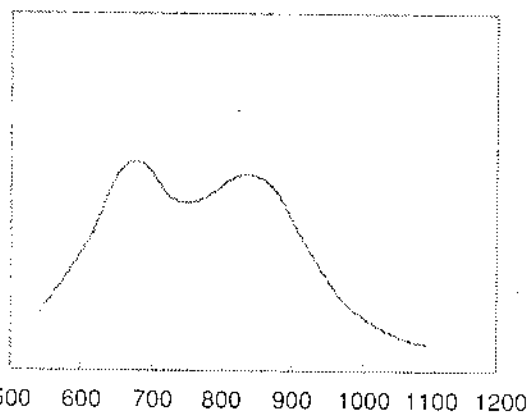
Điều này được thể hiện rõ ràng trên quang phổ của chúng với hai cực đại hấp thụ cạnh nhau (hình 10-30):

Sự biến dạng Jahn - Teller cũng được thể hiện ở những ion liên kết bất diện với sự có mặt của 1, 3, 4 hay 5 điện tử ở các orbital t_{2g} (xem phần dưới của hình 10-29).

Đối với trường hợp phức kéo dài theo trục z, từ sơ đồ năng lượng trong hình 10-29 ta thấy sự có mặt một điện tử t_{2g} dẫn đến một năng lượng bền vững hóa

$$\text{bằng } \frac{\delta_2}{3}$$

Như chúng ta đã biết, sự biến dạng cơ dọc theo trục z sẽ dẫn đến sự tách các mức năng lượng t_{2g} một cách ngược lại với trường hợp biến dạng kéo dài theo trục z. Do đó, trong trường hợp này sự có mặt một điện tử t_{2g} sẽ dẫn đến một năng lượng bền vững hóa lớn gấp đôi so với trường hợp trên nghĩa là bằng $2 \frac{\delta_2}{3}$. Điều này cũng được nghiệm đúng đối với trường hợp t_{2g}^4 .



Hình 10-30. Quang phổ hấp thụ của $[CoF_6]^{3-}$ trong $K_2Na[CoF_6]$.

Đối với cấu hình t_{2g}^2 (với sự thừa nhận là trong trường hợp này không có sự kết đôi điện tử vì δ_2 nhỏ hơn nhiều so với năng lượng ghép đôi điện tử) sự biến dạng kéo dài theo trục z sẽ thuận lợi hơn vì sự biến dạng này dẫn đến sự giảm năng lượng một giá trị bằng $2 \times \frac{\delta_2}{3} = \frac{2\delta_2}{3}$, trong khi đó sự biến dạng co dọc theo trục z chỉ dẫn đến một

$$\text{năng lượng bền vững hóa bằng } 2 \frac{\delta_2}{3} - \frac{\delta_2}{3} = \frac{\delta_2}{3}.$$

Đối với cấu hình t_{2g}^5 thì ngược lại, sự biến dạng co dọc theo trục z sẽ dẫn đến một cấu hình bền vững hơn.

Trên thực tế chỉ có rất ít tài liệu thực nghiệm chứng minh hiệu ứng Jahn - Teller đối với những cấu hình mà mức t_{2g} còn chưa đủ điện tử. Điều này được giải thích là đối với trường hợp này ta có hiệu ứng nhỏ hơn là trường hợp mà các orbital e_g còn thiếu điện tử. Vì như đã được nói ở trên, δ_2 nhỏ hơn rất nhiều so với δ_1 ; do đó năng lượng bền vững hóa không đủ lớn để gây nên sự biến dạng có thể quan sát thấy một cách rõ ràng.

Trên cơ sở của thuyết trường phối tử người ta giải thích quan hệ $\delta_2 \ll \delta_1$ bằng sự định hướng khác nhau của các hàm e_g và t_{2g} . Vì các orbital e_g hướng thẳng vào các phối tử nên sự có mặt một điện tử trên một trong hai orbital e_g sẽ gây nên sự khác nhau về khoảng cách kim loại - phối tử lớn hơn là trường hợp có sự phân bố điện tử không đồng đều trên các orbital t_{2g} , vì ở đây các điện tử không tập trung ở trên trục kim loại - phối tử nên có ảnh hưởng ít đến khoảng cách trên.

VII - SỰ XEN PHÙ CÁC ORBITAL VÀ THUYẾT TRƯỜNG PHỐI TỬ

Như chúng ta đã biết, thuyết trường phối tử dựa trên cơ sở của mô hình tinh điện với sự chú ý đến ảnh hưởng của trường phối tử đến trạng thái lớp vỏ điện tử của ion trung tâm.

Nhược điểm chính của thuyết trường phối tử là bỏ qua phần liên kết cộng hóa trị của liên kết kim loại - phối tử trong phức. Để khắc phục nhược điểm trên, trong sự tính toán định lượng, đối với trường hợp mà mức độ xen phủ các orbital tương đối yếu (trường hợp của đa số các phức kim loại ở mức oxy hóa bình thường) sự tham gia của liên kết cộng hóa trị được tính đến bằng những hiệu chỉnh xác định đối với những thông số về tương tác giữa các điện tử (không sử dụng giá trị của các thông số này đối với ion tự do như theo mô hình tinh điện thuần túy trên).

Những thông số quan trọng cần chú ý là hằng số tương tác spin-orbital λ và những thông số về lực đẩy giữa các điện tử được gọi là các thông số Racah B và C (hoặc tích phân Slater).

Hằng số tương tác spin-orbital λ giữ vai trò quan trọng trong việc xác định chi tiết về tính chất từ của nhiều ion trong phức như những sai lệch của một số mômen từ đối với các giá trị spin thuần túy cũng như sự phụ thuộc vào nhiệt độ của một số mômen.

Những sự nghiên cứu cho thấy là các giá trị của λ trong các phức thường chỉ bằng 70 - 85% giá trị thu được từ ion tự do. Người ta sẽ thu được những kết quả phù hợp tốt với các tài liệu thực nghiệm, nếu một cách đơn giản, người ta sử dụng các giá trị nhỏ hơn của λ .

Các thông số Racah biểu thị độ lớn của hiệu năng lượng giữa các số hạng Russell-Saunders của một nguyên tử. Hiệu năng lượng giữa các số hạng cùng độ bội spin trong trường hợp chung bằng bội số của B, trong khi đó hiệu năng lượng giữa các số hạng có độ bội khác nhau thì được diễn tả bằng tổng bội số của B lẫn bội số của C. Từ thực nghiệm (quang phổ) người ta thấy trong phức, các giá trị của B và C chỉ bằng khoảng 70% giá trị của chúng đối với ion tự do.

Tóm lại, trong việc xác định giản đồ số hạng cũng như trong việc khảo sát chi tiết về từ tính của phức, người ta thực hiện cách tính như thuyết trường phối tử nhưng thay thế cho các giá trị của λ , B và C đối với ion tự do người ta hoặc là sử dụng các giá trị nhỏ hơn hay sử dụng những giá trị thu được từ thực nghiệm. Bằng cách này, một mặt những thuận lợi về tính toán cũng như tính chất cụ thể đơn giản của thuyết tinh điện vẫn được bảo toàn nhưng mặt khác sự xen phủ các orbital cũng được tính đến một cách gián tiếp.

§ 5. THUYẾT MO VỀ PHỨC

I - KHAI QUÁT

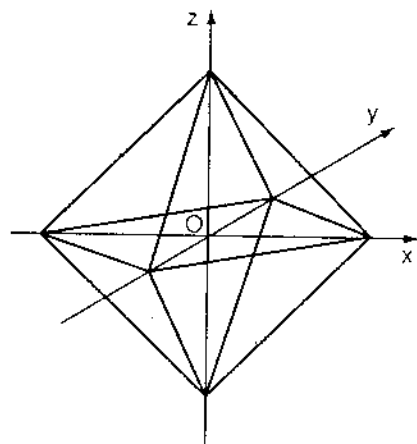
Như đã được nói ở trên, lý thuyết tổng quát nhất về phức là thuyết MO. Ở đây, ngoài những trạng thái điện tử của hạt trung tâm, các trạng thái điện tử của các phối tử cũng được sử dụng trong việc thành lập các orbital phân tử.

Một cách khái quát, trong thuyết MO người ta xét khả năng xen phủ của các orbital (kim loại và các phối tử) trên cơ sở của tính đối xứng của phức và thành lập các orbital chung cho phân tử từ việc tổ hợp tuyến tính các orbital trên.

Để cụ thể hơn, ta xét thí dụ về phức quan trọng nhất là **phức bát diện**.

Trước hết, từ tính đối xứng của phức bát diện (hình 10-31) ta có thể xác định được là sáu (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y , p_z) trong số chính orbital hóa trị của ion kim loại chuyển tiếp có khả năng tham gia các liên kết σ và ba orbital còn lại (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) thích hợp trong việc hình thành các liên kết π với các phối tử.

Một cách tổng quát ta gọi các orbital của các phối tử tham gia liên kết σ với ion trung tâm là σ (σ_1 , σ_2 , ..., σ_6).



Hình 10-31. Hệ thống tọa độ đối với phức bát diện.

Trong bước tiếp theo, từ sự tổ hợp một cách thích hợp các orbital σ trên của các phối tử người ta thành lập sáu orbital mới được gọi là những orbital "đối xứng" sao cho mỗi orbital "đối xứng" này có khả năng xen phủ với một orbital xác định của ion trung tâm (thích hợp đối với liên kết σ).

Cuối cùng, mỗi orbital trên của ion kim loại được tổ hợp với orbital "đối xứng" tương ứng của hệ thống phối tử thành một orbital liên kết và một orbital phản liên kết.

Trong trường hợp mà các phối tử không có các orbital (được gọi là các orbital π) có khả năng xen phủ với các orbital π (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) của ion trung tâm thì những orbital π của ion trung tâm trở thành các orbital không liên kết. Trong trường hợp ngược lại, nếu các phối tử có các orbital π thì những orbital này cũng được tổ hợp thành các orbital "đối xứng" sao cho chúng có khả năng xen phủ với các orbital π của ion kim loại và tiếp theo đó từ sự xen phủ này ta cũng thu được các MO (π) liên kết và các MO (π) phản liên kết.

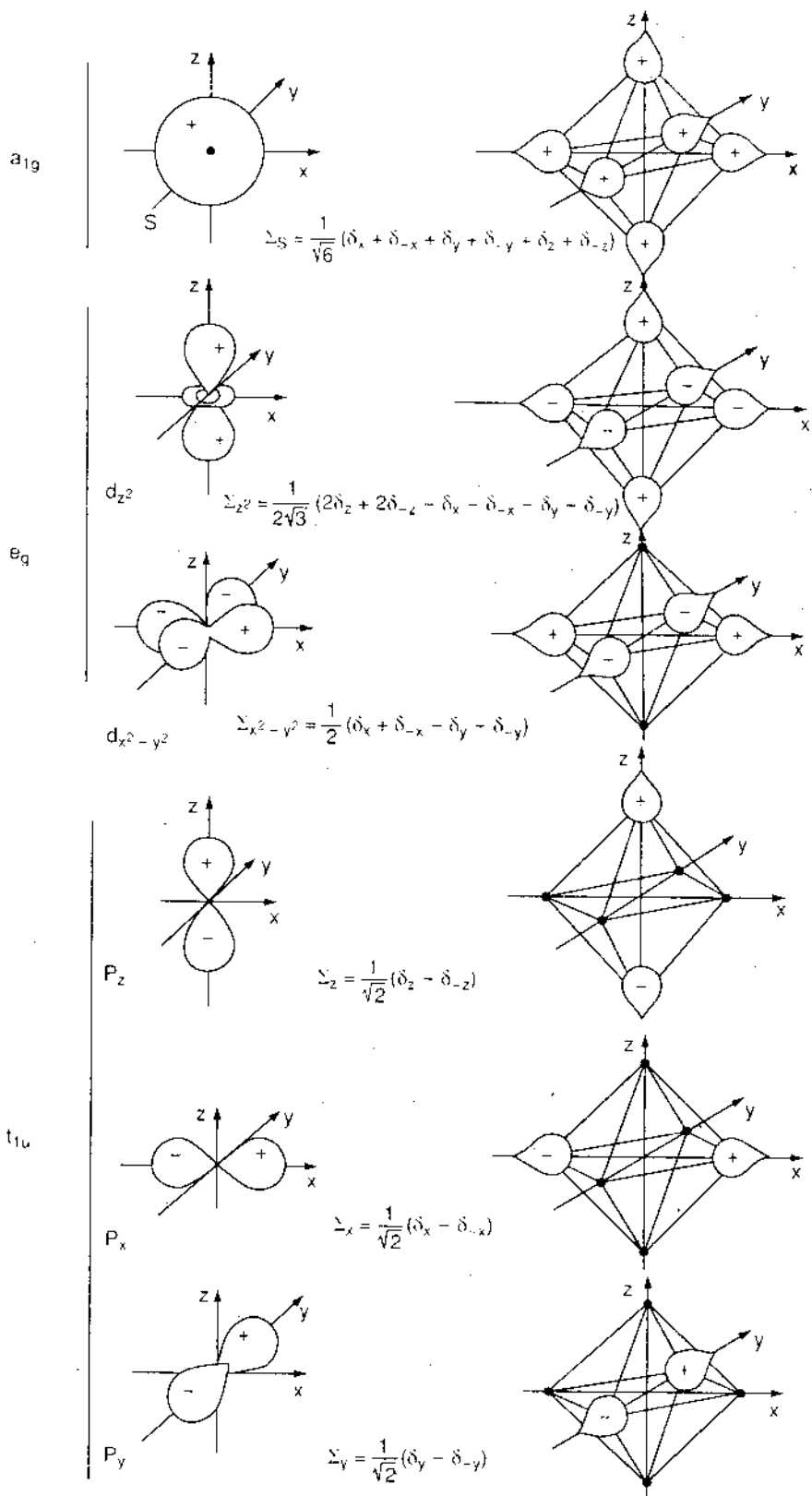
II - PHỨC KHÔNG CÓ LIÊN KẾT π , PHỨC BÁT DIỆN $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Sáu orbital σ của ion kim loại và những hàm sóng "đối xứng" tương ứng của hệ thống phối tử được trình bày trong hình 10-32.

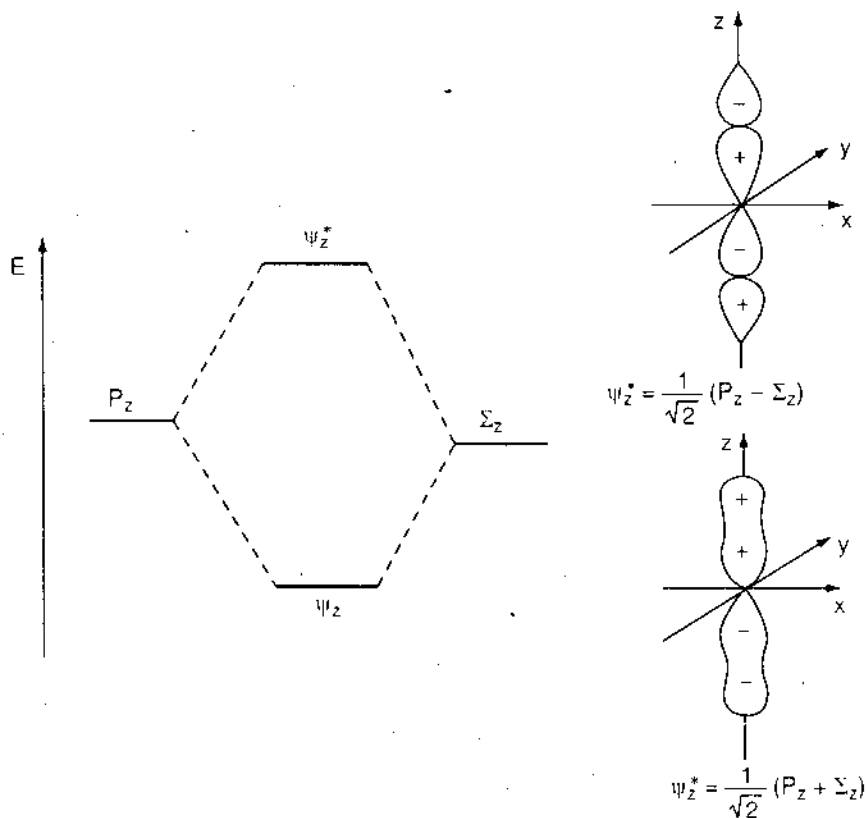
Những ký hiệu đối xứng a_{1g} , e_g và t_{1u} (xuất phát từ lý thuyết nhóm) biểu thị các lớp đối xứng của orbital kim loại, của orbital "đối xứng" cũng như của các orbital phân tử hình thành từ sự xen phủ hai orbital trên. (Các chỉ số g và u được sử dụng để chỉ hàm sóng là đối xứng (gerade) hay phản đối xứng (ungerade) đối với tâm đối xứng).

Sự tổ hợp một hàm sóng kim loại và một hàm sóng "đối xứng" tương ứng cho một orbital phân tử liên kết với sự xen phủ dương cực đại và một orbital phân tử phản liên kết với sự xen phủ âm cực đại. Một thí dụ về sự tổ hợp orbital p_z (của ion trung tâm) và orbital "đối xứng" Σ_z (của các phối tử) cũng như giản đồ năng lượng tương ứng được trình bày trong hình 10-33. (Các hàm sóng p_z và Σ_z thường không có cùng mức năng lượng; một cách gần đúng có thể coi các trạng thái phân tử liên kết và phản liên kết đứng cách đều mức năng lượng trung bình của các hàm sóng được tổ hợp).

Cũng bằng cách trên, các orbital khác của ion kim loại tổ hợp với các orbital "đối xứng" thích hợp của hệ thống phối tử cho những MO liên kết và phản liên kết. Những MO thuộc cùng lớp đối xứng (hoàn toàn tương đương với nhau nếu không chú ý đến sự định hướng của chúng trong không gian) đều có cùng mức năng lượng. Ngược lại, trong trường hợp chung những trạng thái thuộc các lớp đối xứng khác nhau có những mức năng lượng khác nhau vì chúng không tương đương. Hình 10-34 là giản đồ các mức năng lượng của các MO được hình thành do những tương tác σ (ở đây các MO được ký hiệu theo tính chất đối xứng của chúng).



Hình 10-32. Sáu orbital s của ion kim loại và các orbital "đối xứng" tương ứng của hệ thống phối tử.



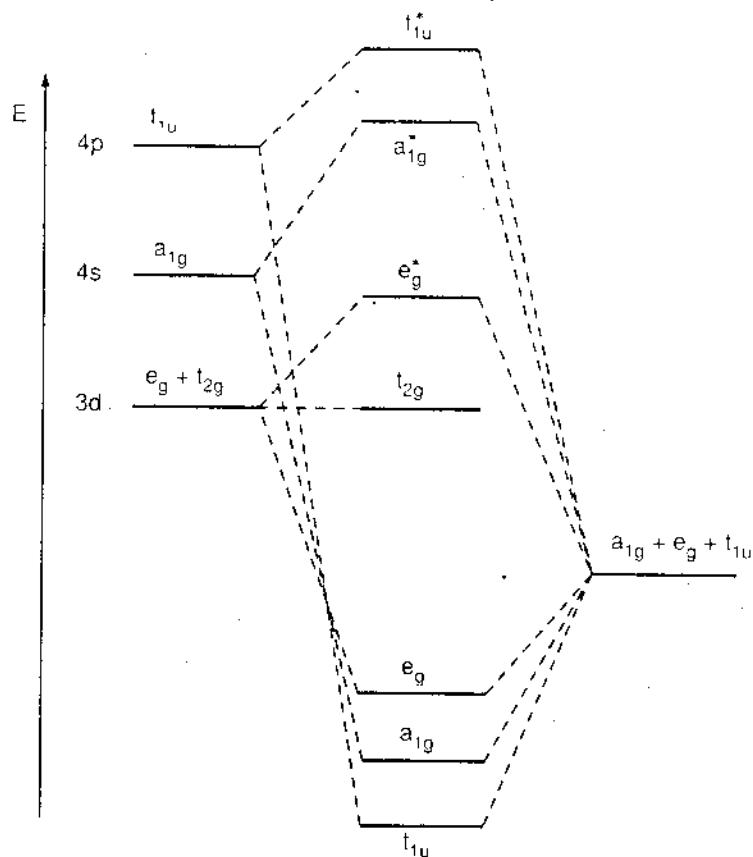
Hình 10-33. Sự hình thành các orbital liên kết ψ_z và phản liên kết ψ_z^* (những thành phần z của t_{2g}) và giản đồ các mức năng lượng tương ứng.

Vì ở đây chúng ta xét trường hợp các phối tử không có các orbital π tương tác với các orbital π của ion kim loại nên ba orbital d của ion kim loại ứng với ký hiệu đối xứng t_{2g} , thích hợp với sự hình thành các liên kết π và không thích hợp với sự hình thành các liên kết σ , có năng lượng không đổi và tạo thành các MO không liên kết.

Trong trường hợp chung, khi một trạng thái phân tử, về mặt năng lượng gần một trạng thái nguyên tử xuất phát hơn là trạng thái nguyên tử xuất phát khác thì trạng thái phân tử đó mang nhiều tính chất của trạng thái nguyên tử thứ nhất hơn là của trạng thái nguyên tử sau.

Vì vậy, từ giản đồ trên ta thấy sáu trạng thái phân tử liên kết σ (orbital a_{1g} ba orbital t_{1u} và hai orbital e_g) mang nhiều tính chất của các orbital phối tử hơn là của các hàm sóng ion kim loại. Ngược lại, những trạng thái phân tử phản liên kết mang nhiều tính chất của các orbital kim loại hơn là tính chất của các orbital phối tử. Trong trường hợp chúng ta đang xét, vì các phối tử không có các hàm sóng π nên các điện tử trên các orbital t_{2g} được coi là những điện tử kim loại thuần túy.

Một thí dụ về phức bát diện không có liên kết π thường được nói đến là phức $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.



Hình 10-34. Giản đồ năng lượng các MO của một phức bát diện tạo bởi ion kim loại thuộc dãy chuyển tiếp thứ nhất và 6 phối tử không có orbital π .

Như trong trường hợp chung, đối với các kim loại thuộc dãy chuyển tiếp thứ nhất, titan có chính orbital hóa trị (5 orbital 3d, 1 orbital 4s và 3 orbital 4p), trong đó sáu orbital: $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, 4s, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ có khả năng tham gia các liên kết σ . Mỗi phân tử H_2O cung cấp một orbital hóa trị (orbital lai hóa sp^3) mà ta ký hiệu một cách đơn giản là σ ($\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_6$).

Sự tổ hợp mỗi orbital trên của titan với một orbital "đối xứng" tương ứng của hệ thống phối tử (hình 10-35) cho sáu orbital phân tử liên kết:

$$\psi(\sigma_s) = c_1 4s + c_2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\psi(\sigma_{x^2-y^2}) = c_3 3d_{x^2-y^2} + c_4 (-\sigma_2 + \sigma_1 - \sigma_4 + \sigma_3)$$

$$\psi(\sigma_{z^2}) = c_5 3d_{z^2} + c_6 (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\psi(\sigma_z) = c_7 4p_z + c_8 (\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\psi(\sigma_x) = c_7 4p_x + c_8 (\sigma_1 - \sigma_3)$$

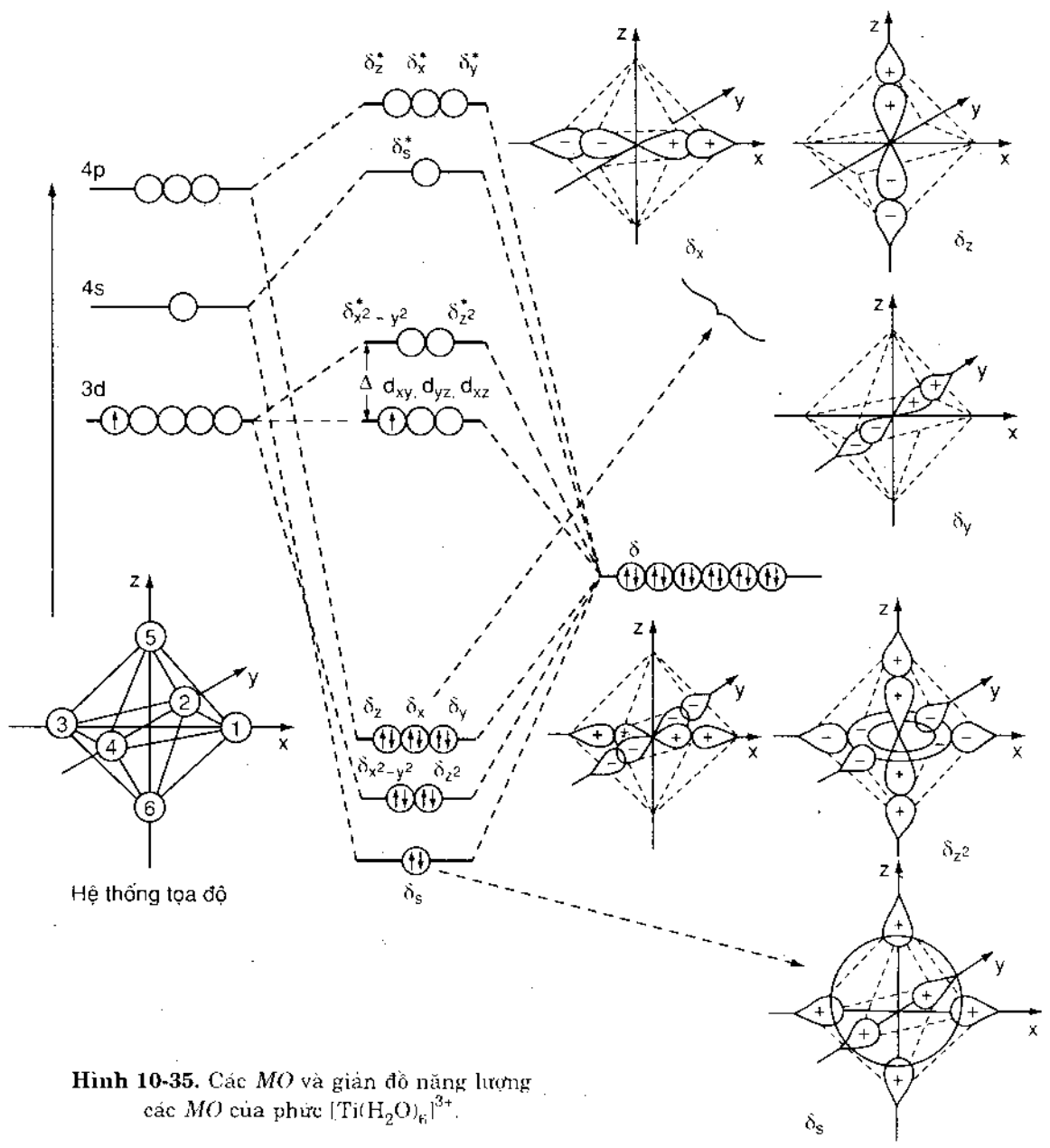
$$\psi(\sigma_y) = c_7 4p_y + c_8 (\sigma_2 - \sigma_4)$$

và sáu orbital phản liên kết:

9
 8
 7
 6
 5
 4
 3
 2
 1

$$\begin{aligned}
 \psi^*(\sigma_s) &= c_1 4s - c_2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \\
 \psi^*(\sigma_{x^2-y^2}) &= c_3 3d_{x^2-y^2} - c_4 (-\sigma_2 + \sigma_1 - \sigma_4 + \sigma_3) \\
 \psi^*(\sigma_{z^2}) &= c_5 3d_{z^2} - c_6 (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4) \\
 \psi^*(\sigma_z) &= c_7 4p_z - c_8 (\sigma_5 - \sigma_6) \\
 \psi^*(\sigma_x) &= c_7 4p_x - c_8 (\sigma_1 - \sigma_3) \\
 \psi^*(\sigma_y) &= c_7 4p_y - c_8 (\sigma_2 - \sigma_4)
 \end{aligned}$$

Từ hình 10-35 ta thấy trong một phức bát diện, các orbital $4p_x$, $4p_y$ và $4p_z$ hoàn toàn tương đương, do đó các MO: σ_x , σ_y , σ_z chiếm mức năng lượng suy biến. Cũng như vậy, mức năng lượng ứng với các MO: $\sigma_{x^2-y^2}$ và σ_{z^2} cũng là mức suy biến.



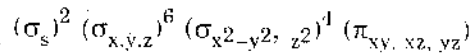
Hình 10-35. Các MO và giản đồ năng lượng các MO của phức $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Vì các phân tử H_2O không tham gia liên kết π nên những orbital $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, thích hợp cho việc hình thành các liên kết π (được gọi là các orbital d_{π}) trong một phức bát diện, tạo thành các orbital không liên kết và có chung mức năng lượng suy biến.

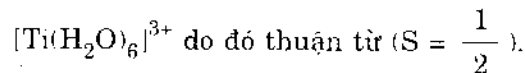
Trong thí dụ của chúng ta, orbital σ_{H_2O} bền vững hơn các orbital hóa trị của kim loại và trong trường hợp chung, đối với năng lượng của các orbital hóa trị của kim loại chuyển tiếp ta có thứ tự $nd < (n + 1)s < (n - 1)p$.

Giản đồ các mức năng lượng cũng được trình bày trong hình 10-35.

Mỗi orbital hóa trị của phối tử H_2O tham gia liên kết có hai điện tử và ion Ti^{3+} có một điện tử (d^1). Do đó ta có tất cả 13 điện tử phân bố trên các MO chung. Từ giản đồ năng lượng ta thấy, ở trạng thái cơ bản, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có cấu hình:



như vậy phân tử có một điện tử độc thân trên mức $\pi(d)$.



Vì orbital hóa trị σ_{H_2O} bền vững hơn các orbital của kim loại nên các điện tử trên những orbital liên kết σ cư trú chủ yếu ở các phân tử H_2O và ngược lại, các điện tử trên các orbital phản liên kết và không liên kết cư trú chủ yếu ở ion trung tâm.

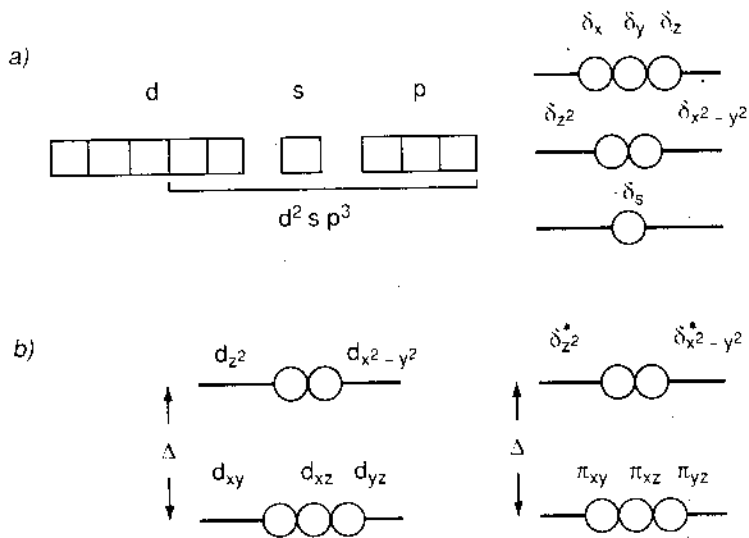
Từ cấu hình điện tử của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ta thấy, ở trạng thái cơ bản mức năng lượng cao nhất có điện tử là mức $\pi(d)$ và mức năng lượng thấp nhất không có điện tử là mức $\sigma^*(d)$. Trong thuyết MO , hiệu hai mức năng lượng trên cùng được ký hiệu là Δ hay $10D_q$. Sự kích thích điện tử từ $\pi(d)$ lên $\sigma^*(d)$ (sự chuyển dịch "d - d") đòi hỏi sự hấp thụ ánh sáng có bước sóng thuộc miền khả kiến (cực đại hấp thụ nằm tại $\lambda = 492 \text{ nm}$ hay tại $\nu = 20300 \text{ cm}^{-1}$). Phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ do đó có màu (tím đỏ).

Đến đây, ta có thể xét quan hệ giữa các thuyết MO , liên kết hóa trị và trường phối tử về phức.

Từ giản đồ năng lượng trên ta thấy các MO liên kết tương ứng với các orbital liên kết d^2sp^3 của thuyết liên kết hóa trị. Tuy nhiên, thuyết liên kết hóa trị không nói đến các orbital phản liên kết và do đó không giải thích được các đám hấp thụ của phức.

Cùng từ giản đồ năng lượng trên ta thấy các mức t_{2g} và e_g của thuyết trường phối tử ứng với các orbital phân tử $\pi(d)$ và $\sigma^*(d)$ trong thuyết MO .

Quan hệ giữa ba thuyết trên được tóm tắt trong hình 10-36.



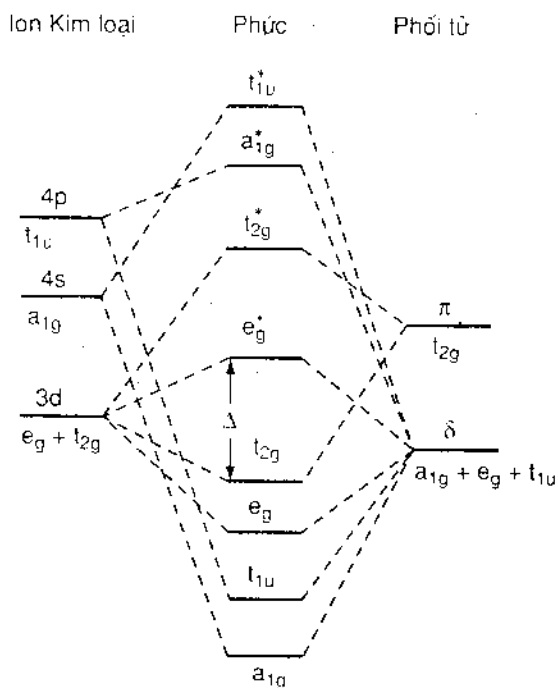
Hình 10-36. a) Quan hệ giữa các orbital d^2sp^3 của thuyết liên kết hóa trị và các MO liên kết của thuyết MO.
 b) Quan hệ giữa các mức e_g và t_{2g} của thuyết trường phối tử và các MO: $\sigma^*(d)$, $\pi(d)$ trong thuyết MO.

III – PHỨC CÓ LIÊN KẾT π

– Như chúng ta đã biết, các orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g}) của ion trung tâm có thể tham gia liên kết π trong những phức bất diện. Trong trường hợp mà các phối tử có các orbital π (tự do hay có điện tử) thì sự tương tác giữa những orbital này và các orbital d_{π} của kim loại tạo thành những liên kết π (các orbital π của các phối tử được tổ hợp thành những orbital "đối xứng" sao cho chúng có khả năng xen phủ với các orbital d_{π} của kim loại và từ sự xen phủ này ta được các MO (π) liên kết và phản liên kết).

Trong trường hợp đơn giản, mỗi phối tử có một cặp orbital π đứng thẳng góc với nhau. Theo lý thuyết nhóm, 12 orbital trên thuộc bốn lớp đối xứng suy biến bậc ba (t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} và t_{2u}). Tuy nhiên, những orbital thuộc các lớp t_{1g} và t_{2u} vẫn là những orbital không liên kết (đối với tương tác kim loại – phối tử) vì ion kim loại không có orbital thuộc lớp đối xứng trên có thể tương tác với chúng. Những orbital t_{1u} có thể tổ hợp với các orbital p của ion kim loại (cùng thuộc lớp đối xứng t_{1u}).

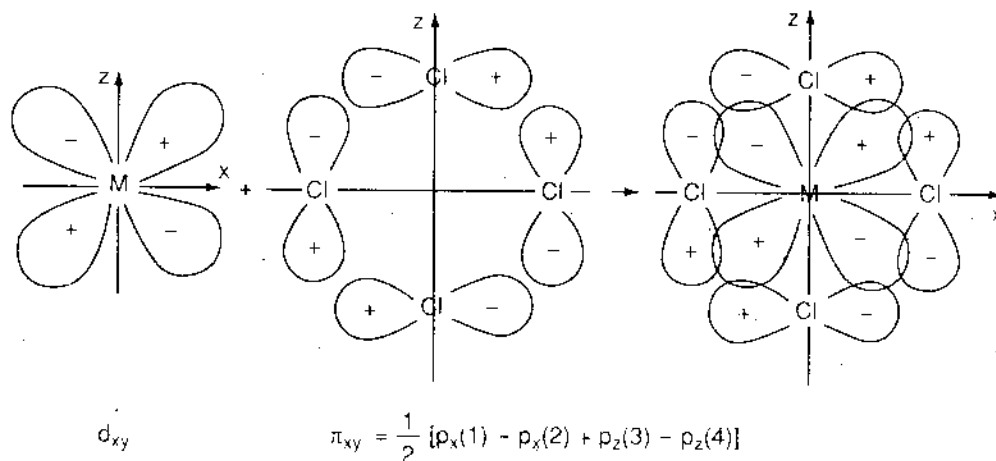
Tuy nhiên, trong sự khảo sát định tính, ta có thể không cần chú ý đến liên kết π tạo bởi các hàm t_{1u} vì các orbital p của ion kim loại đã tham gia các liên kết σ và từ đó các orbital t_{1u} trên có tính chất không liên kết. Tóm lại, chúng ta chỉ còn các orbital t_{2g} của kim loại. Giản đồ năng lượng của phức bất diện có liên kết π được trình bày trong hình 10-37.



Hình 10-37. Giản đồ năng lượng của phức bất điện có liên kết π .

Trong quá trình này, năng lượng của các orbital d_{π} tăng và các orbital này trở nên phản liên kết.

Trong những điều kiện xác định, thí dụ trong trường hợp mà các phối tử là ion CN^- có thể có hai loại liên kết π . Chúng ta nhớ lại rằng (mức phân tử hai nguyên tử) ion CN^- có các orbital liên kết π đầy điện tử và các orbital phản liên kết π^* tự do (cấu hình $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y}^*)^0, (\sigma_z^*)^0$).



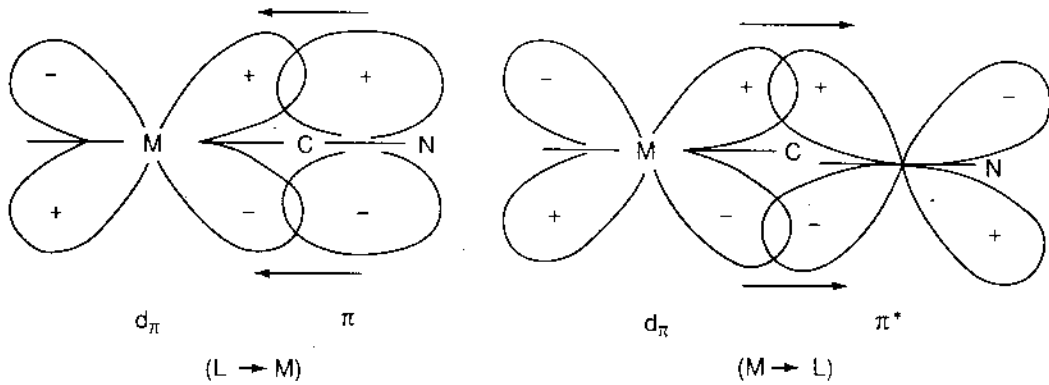
Hình 10-38. Sự hình thành orbital liên kết π từ sự xen phủ orbital d_{xy} của kim loại và orbital "đối xứng" p_{xz} của các phối tử thành lập từ các orbital p của các phối tử với tính chất đối xứng thích hợp có tương tác cực đại với orbital d_{xz} .

Những orbital π của các phối tử có thể là những orbital p_{π} đơn giản như trong ion Cl^- , những orbital d_{π} đơn giản như trong PH_3 , AsH_3 hay là những MO của các phối tử nhiều nguyên tử như trong CO , CN^- .

Trong phức bất điện với các phối tử là những ion Cl^- thì mỗi orbital d_{π} sẽ xen phủ với các orbital p_{π} của bốn phối tử. Một thí dụ về sự xen phủ orbital d_{xz} của kim loại và các orbital p_{π} của bốn ion Cl^- được trình bày trong hình 10-38. (Đối với các orbital d_{xy} , d_{yz} và các orbital đối xứng π_{xy} , π_{yz} ta cũng có sự xen phủ tương tự).

Trên các orbital liên kết, có sự chuyển dịch mật độ điện tử từ clo về kim loại. Người ta gọi loại liên kết này là liên kết π từ phối tử đến kim loại ($L \rightarrow M$).

Các orbital π có điện tử xen phủ với các orbital còn trống của kim loại hình thành liên kết π loại $L \rightarrow M$. Ngoài ra còn có thể có sự xen phủ các orbital có điện tử của kim loại với các orbital phản liên kết π^* còn trống của CN^- tạo thành liên kết π loại $M \rightarrow L$. Vì ở đây có sự chuyển ngược mật độ điện tử từ kim loại trở về các phối tử nên người ta gọi liên kết π này là liên kết π từ kim loại đến phối tử (ký hiệu là $M \rightarrow L$). Cũng vì lý do trên, loại liên kết này còn được gọi là liên kết trở lại (back bonding, Rückbindung) hay liên kết cho nhận ngược^(*) (back donation). Sự chuyển dịch điện tử trở lại làm bền vững hóa mức $\pi(d)$ và làm giảm tính phản liên kết của mức này. Hai loại liên kết π giữa một orbital d_π và các orbital π và π^* của CN^- được trình bày trong hình 10-39.



Hình 10-39. Hai loại liên kết π giữa một orbital d_π của kim loại và phối tử CN^- .

IV – PHỨC VUÔNG PHẪNG

Thí dụ điển hình về phức vuông phẳng là $PtCl_4^{2-}$.

Trong hệ thống tọa độ ta chọn trục z là trục thẳng góc với mặt phẳng của phức.

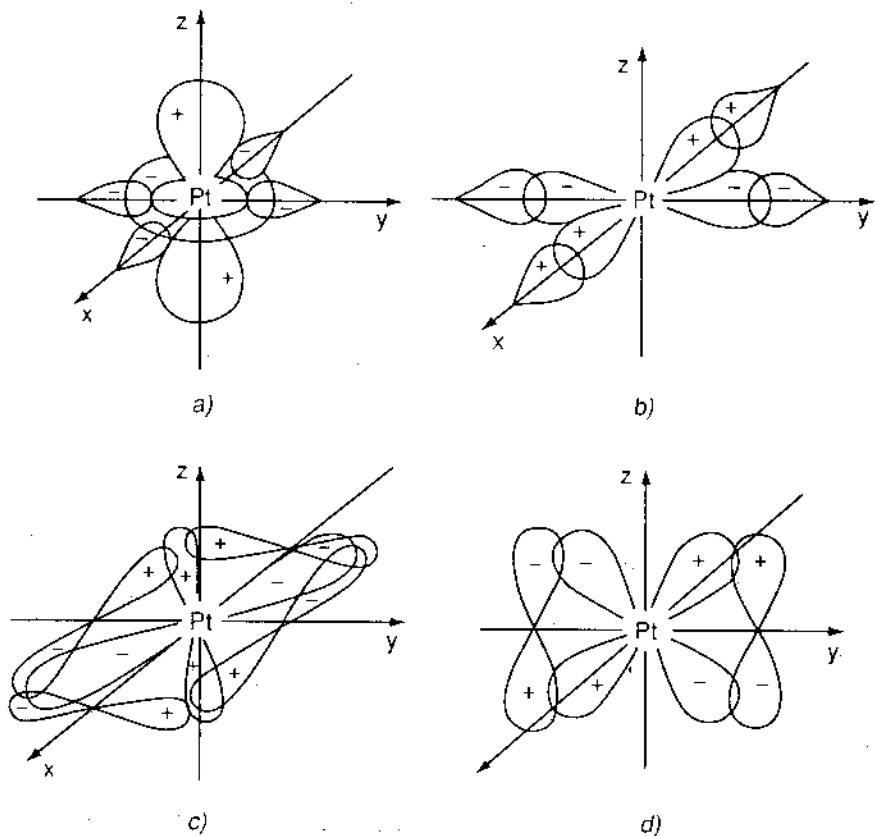
Những orbital hóa trị của kim loại có thể tham gia hình thành các orbital σ là:

$$5d_{z^2}, 5d_{x^2-y^2}, 6s, 6p_x \text{ và } 6p_y$$

Trong hai orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ thì orbital d_{z^2} tương tác với bốn orbital hóa trị σ của các phối tử yếu hơn là orbital $d_{x^2-y^2}$ vì phần lớn của d_{z^2} hướng theo trục z (hình 10-40a, b).

Các orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} chỉ có thể tham gia hình thành những liên kết π . Trong ba orbital này thì orbital d_{xy} có thể tương tác với các orbital hóa trị π của bốn phối tử (hình 10-40c); trong khi đó, hai orbital d_{xz} và d_{yz} tương đương với nhau và chỉ tương tác với hai phối tử (hình 10-40d).

(*) Có tác giả gọi liên kết cho nhận ngược là liên kết đa-típ, nhưng cùng có tác giả dùng thuật ngữ đa-típ để chỉ liên kết cho nhận nói chung.



Hình 10-40. Sự xen phủ của orbital d_{z^2} (a); $d_{x^2-y^2}$ (b); d_{xy} (c) và d_{xz} (d) hay d_{yz} với các orbital hóa trị của các phối tử.

Những mức năng lượng quan trọng được trình bày trong giản đồ 10-41.

Các orbital có năng lượng thấp nhất là các orbital liên kết σ (bốn orbital). Những orbital này tập trung chủ yếu ở các nguyên tử clo.

Tiếp theo là những orbital liên kết π (8 orbital).

Những orbital phân liên kết xuất phát từ các orbital d chiếm cứ phần giữa của giản đồ. Trong các orbital này thì orbital có năng lượng cao nhất là orbital phân liên kết mạnh $\sigma_{x^2-y^2}^*$. Ngoài ra, orbital π_{xy}^* có năng lượng cao hơn các orbital π_{yz}^* , π_{xz}^* vì orbital d_{xy} tương tác với cả bốn phối tử. Orbital $\sigma_{z^2}^*$ có tính chất phân liên kết yếu được coi là sẽ chiếm vị trí trung gian giữa π_{xy}^* và π_{yz}^* , π_{xz}^* .

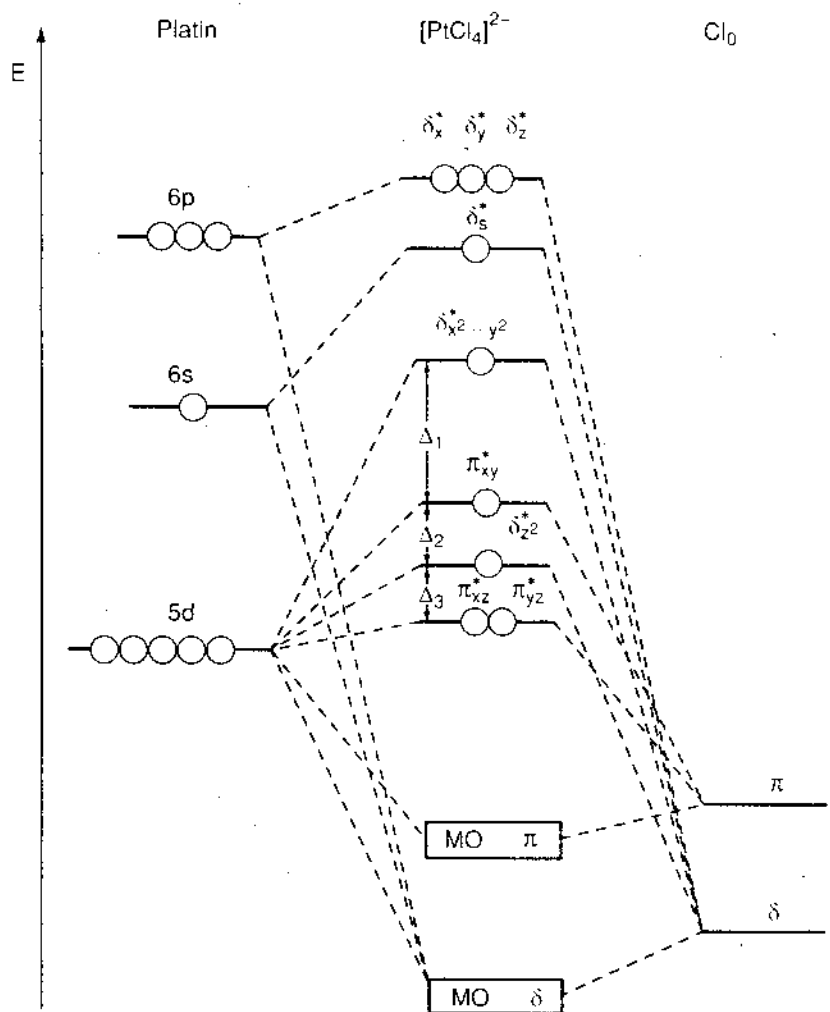
Đặc điểm quan trọng của phức vuông phẳng là sự tồn tại một mức năng lượng d cao đặc biệt so với các orbital khác.

Ion Pt^{2+} có cấu hình $5d^8$ và vì bốn nguyên tử clo cung cấp 8 điện tử σ và 16 điện tử π nên ở trạng thái cơ bản $PtCl_4^{2-}$ có cấu hình :

$$(\sigma)^8 (\pi)^{16} (\pi_{xz}^*)^2 (\pi_{yz}^*)^2 (\sigma_{z^2}^*)^2 (\pi_{xy}^*)^2 \text{ với } S = 0$$

Từ giản đồ năng lượng ta dễ dàng thấy rằng cấu hình điện tử thuận lợi đối với một cấu tạo vuông phẳng là cấu hình d^8 . Trên thực tế, những ion kim loại có cấu hình d^8

9.988.



Hình 10-41. Giản đồ năng lượng của các MO trong phức $[PtCl_4]^{2-}$.

như Ni^{2+} , Pd^{2+} và Au^{3+} tạo thành một số lớn phức vuông phẳng.

Giá trị của Δ đối với một số phức vuông phẳng điển hình được ghi trong bảng 10-6.

Bảng 10-6.

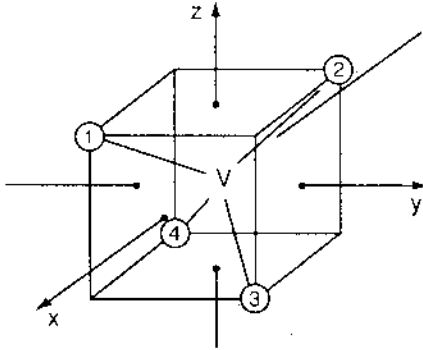
Giá trị của Δ đối với một số phức vuông phẳng điển hình

Phức	Δ_1	Δ_2	Δ_3	$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 [cm^{-1}]$
$PdCl_4^{2-}$	19 150	6 200	1 450	26 800
$PtCl_4^{2-}$	23 450	5 900	4 350	33 700
$PdBr_4^{2-}$	18 450	5 400	1 350	25 200
$PtBr_4^{2-}$	22 150	6 000	3 550	31 700
$Ni(CN)_4^{2-}$	24 950	9 900	650	35 500

V - PHỨC TỬ ĐIỆN

Thí dụ đơn giản về phức tử điện là VCl_4 .

Hệ thống tọa độ sử dụng ở đây được trình bày trong hình 10-42.



Hình 10-42. Hệ thống tọa độ sử dụng cho phức tử điện.

Orbital $4s$, các orbital $4p$ (xem phân tử CH_4) và các orbital $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ có thể tham gia hình thành các orbital σ . Hai orbital $3d_{x^2-y^2}$ và $3d_{z^2}$ tham gia hình thành các orbital π .

Các mức năng lượng quan trọng được trình bày trong giản đồ 10-43. Những orbital liên kết σ chiếm cứ các mức năng lượng thấp nhất. Tiếp theo đó là các orbital liên kết π (tập trung chủ yếu tại các nguyên tử clo). Các orbital phân liên kết, xuất phát từ các orbital hóa trị $3d$, được phân ra làm hai nhóm: nhóm orbital xuất phát từ các orbital $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$ có năng lượng cao hơn các

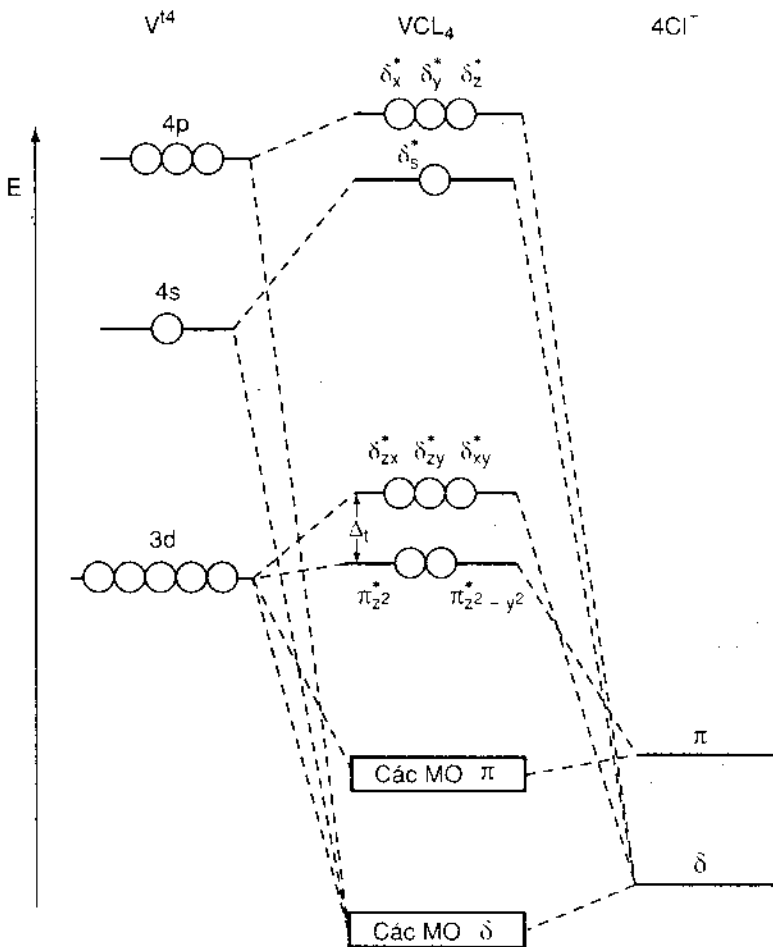
orbital xuất phát từ các orbital $3d_{x^2-y^2}$ và $3d_{z^2}$. Hiệu hai mức năng lượng $\sigma^*(d)$ và $\pi^*(d)$ trong phức tử điện ứng với năng lượng tách Δ_t .

Ion V^{4+} có cấu hình $3d^1$. Bốn ion Cl^- cung cấp 8 điện tử σ và 16 điện tử π . Với 25 điện tử hóa trị trên, ở trạng thái cơ bản VCl_4 có cấu hình:

$$(\sigma)^8 (\pi)^{16} (\pi_d^*)^1 \text{ với } S = \frac{1}{2}$$

Sự kích thích điện tử từ orbital $\pi^*(d)$ lên orbital $\sigma^*(d)$ đòi hỏi sự hấp thụ năng lượng bức xạ với cực đại nằm tại 9000 cm^{-1} . ($\Delta_t = 9000 \text{ cm}^{-1}$).

Giá trị Δ_t của một số phức tử điện điển hình được ghi trong bảng 10-7.



Hình 10-43. Giản đồ năng lượng trong phức VCl_4 .

3.888.8.888.8

Bảng 10-7.

Phức tứ diện	Δ [cm^{-1}]
VCl_4	9 000
$CoCl_4^{2-}$	3 300
$CoBr_4^{2-}$	2 900
CoI_4^{2-}	2 700
$Co(NCS)_4^{2-}$	4 700

VI - THUYẾT MO VÀ GIÁ TRỊ CỦA Δ

Trong thuyết MO, nhìn chung, sự tách mức năng lượng d biểu thị hiệu năng lượng của các orbital σ^* và π (hay π^*). Giá trị của Δ phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau đặc biệt là phụ thuộc vào cấu tạo hình học của phức và vào bản chất các phối tử. Vì vậy, từ giá trị của Δ người ta có thể biện luận về cấu tạo điện tử của các phức kim loại.

Như đã được nói ở trên, trong những điều kiện khác như nhau, giá trị của Δ đối với phức tứ diện chỉ bằng $\frac{4}{9}$ hay bằng 0,45 giá trị của Δ đối với phức bát diện. Ngược lại, đối với phức vuông phẳng, Δ lại có giá trị lớn hơn giá trị của Δ đối với phức bát diện: $\Delta \approx 1,3\Delta_o$.

Vì sự tách mức năng lượng d biểu thị hiệu năng lượng của các orbital δ^* và π (hay π^*) nên Δ có thể được coi là đại lượng đặc trưng cho sự khác nhau giữa lực liên kết σ và lực liên kết π . Vì vậy, giá trị nhỏ của Δ đối với phức tứ diện có thể được giải thích bằng sự không tham gia một liên kết σ mạnh của các orbital d . Trong các phức bát diện và các phức vuông phẳng các orbital d đều tham gia tạo thành một liên kết σ mạnh nhưng vì trong một phức vuông phẳng các orbital d_{xz} và d_{yz} chỉ tương tác với hai phối tử (trong khi đó, các orbital này tương tác với bốn phối tử trong một phức bát diện) nên giá trị tổng cộng của Δ ($\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$) đối với phức vuông phẳng luôn luôn lớn hơn giá trị của Δ_o .

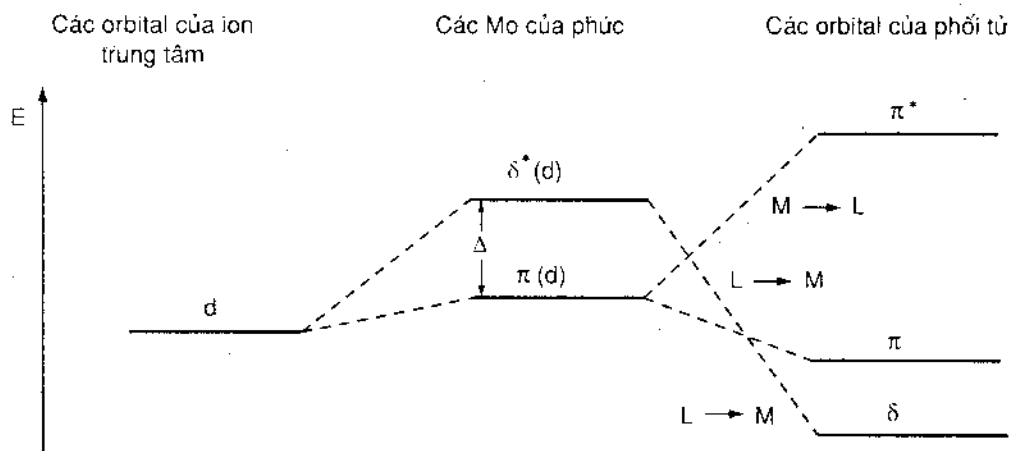
Trong thuyết trường phối tử đã nói đến dây hóa học quang phổ. Theo quan điểm của thuyết MO, dây hóa học quang phổ sắp xếp các phối tử theo khả năng của chúng làm tách các orbital phân tử $\sigma^*(d)$ và $\pi(d)$.

Chúng ta đã xét các loại liên kết kim loại - phối tử quan trọng trong những phức kim loại chuyển tiếp. Ảnh hưởng của từng loại liên kết trên đến giá trị của Δ được diễn tả trong hình 10-44.

Từ giản đồ trên ta thấy một tương tác σ loại $L \rightarrow M$ mạnh làm tăng năng lượng của orbital $\sigma^*(d)$ và do đó có tác dụng làm tăng giá trị của Δ .

1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100

Đối với những liên kết π , nếu những phối tử là những phần tử là những phần tử nhận mạnh (có khả năng hình thành liên kết π loại $M \rightarrow L$ mạnh), chúng sẽ gây nên sự tách năng lượng lớn và ngược lại, nếu những phối tử là những phần tử cho mạnh (có khả năng hình thành liên kết π loại $L \rightarrow M$ mạnh), chúng sẽ gây nên sự tách năng lượng yếu. Trong trường hợp trung gian, nếu những phối tử tham gia yếu hay không tham gia vào liên kết π , chúng sẽ cho những giá trị Δ trung bình.



Hình 10-44. Ảnh hưởng của sự tương tác các orbital σ , π và π^* của phối tử đến giá trị của Δ .

Trong dãy hóa học quang phổ, các phối tử I^- , Br^- , Cl^- , SCN^- là những phần tử cho (π) mạnh; các phối tử F^- , OH^- là những phần tử cho yếu; các phối tử H_2O , NH_3 không tham gia liên kết π ; các phối tử NO_2^- , CN^- , CO là những phần tử nhận mạnh.

$I^- < Br^- < Cl^-$,	$SCN^- < F^-$,	$OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^-, CO$
Những phần tử cho mạnh	Những phần tử cho yếu	Các phối tử không tham gia liên kết π
		Những phần tử nhận mạnh

Trong những phức chứa các phối tử không phải là những phần tử nhận mạnh, giá trị của Δ sẽ tăng khi điện tích dương của ion trung tâm tăng. Thí dụ, đối với phức $V(H_2O)_6^{2+}$ ta có $\Delta = 11800 \text{ cm}^{-1}$ và đối với phức $V(H_2O)_6^{3+}$ ta có $\Delta = 17850 \text{ cm}^{-1}$.

Đối với loại phức này, sự tăng giá trị của Δ có thể được giả thiết là do sự tăng cường liên kết σ (cùng với sự tăng điện tích dương của ion kim loại) và từ đó dẫn đến sự tăng hiệu năng lượng giữa các mức $\sigma^*(d)$ và $\pi(d)$.

Trong những phức chứa các phối tử là những phần tử nhận mạnh, sự tăng điện tích dương của ion kim loại hầu như không dẫn đến sự tăng đáng kể giá trị của Δ . Thí dụ, đối với các phức $Fe(CN)_6^{4-}$ và $Fe(CN)_6^{3-}$, Δ đều có giá trị vào khoảng 34000 cm^{-1} . Như vậy, khi đi từ $Fe(CN)_6^{4-}$ đến $Fe(CN)_6^{3-}$ mức $\pi(d)$ cũng tăng giống như mức $\sigma^*(d)$. Điều đó có thể là do kết quả của sự yếu liên kết π loại $M \rightarrow L$ khi điện tích dương của ion trung tâm tăng.

186

Cuối cùng, người ta cũng nhận thấy là, trong một dãy các phức tương tự, giá trị của Δ tăng cùng với giá trị của số lượng tử chính n , đặc trưng cho các orbital hóa trị d ($3d < 4d < 5d$). Thí dụ, đối với các phức $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ và $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ta có các giá trị tương ứng của Δ : 22 900, 34 100, 40 000 cm^{-1} . Ở đây, người ta có thể giả thiết là các orbital d , đặc trưng bởi số lượng tử n lớn, có thể tạo với các phối tử những liên kết σ mạnh hơn là trường hợp các orbital, đặc trưng bởi số lượng tử n nhỏ.

VII - THUYẾT MO VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA PHỨC

Trên cơ sở của thuyết MO, đối với một phức bát diện chẳng hạn với các ion d^4 , d^5 , d^6 và d^7 , tính chất từ của phức cũng phụ thuộc vào tương quan giữa giá trị của Δ và giá trị của P (năng lượng ghép đôi điện tử).

Đối với những ion kim loại có 1, 2 hay 3 điện tử, ở trạng thái cơ bản, phức có các cấu hình tương ứng sau: $[\pi(d)]^1$ với $S = \frac{1}{2}$ (thí dụ: $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), $[\pi(d)]^2$ với $S = \frac{3}{2}$ (thí dụ $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), $[\pi(d)]^3$ với $S = \frac{3}{2}$ (thí dụ: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$).

Đối với những ion có 4, 5, 6, 7 điện tử, tùy theo tương quan giữa Δ và P ta có thể có hai cấu hình khác nhau:

$\Delta > P$, thí dụ : $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ với cấu hình $[\pi(d)]^1$, $S = 1$;

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ với cấu hình $[\pi(d)]^5$, $S = \frac{1}{2}$;

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ với cấu hình $[\pi(d)]^6$, $S = 0$.

Khi đó ta có phức spin thấp.

$\Delta < P$, thí dụ : $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ với cấu hình $[\pi(d)]^3 [\sigma^*(d)]^1$, $S = 2$;

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ với cấu hình $[\pi(d)]^3 [\sigma^*(d)]^2$, $S = \frac{5}{2}$;

CoF_6^{3-} với cấu hình $[\pi(d)]^4 [\sigma^*(d)]^2$, $S = 2$;

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ với cấu hình $[\pi(d)]^5 [\sigma^*(d)]^2$, $S = \frac{3}{2}$;

Khi đó ta có phức spin cao.

Giống như trường hợp các ion có 1, 2, 3 điện tử, đối với những ion kim loại d^8 , d^9 , d^{10} , cấu hình điện tử của phức không phụ thuộc vào giá trị của Δ .

§ 6. PHỨC CACBONYL, PHỨC ÔLÉFIN VÀ CÁC HỢP CHẤT "SANDWICH"

I - PHỨC CACBONYL

Các kim loại chuyển tiếp có thể tạo với phân tử CO thành một loại hợp chất đặc biệt được gọi là cacbonyl kim loại. Hợp chất loại này được điều chế đầu tiên là $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (dẫn CO qua Ni ở dạng phân tán). Đối với các kim loại chuyển tiếp thuộc dãy IV ta còn phải kể đến những cacbonyl loại $\text{M}(\text{CO})_n$ quan trọng như $\text{Fe}(\text{CO})_5$ và $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Nhìn chung, nhiều hợp chất cacbonyl có ý nghĩa quan trọng trong các quá trình công nghệ và trong các phản ứng xúc tác.

$(\text{Fe}(\text{CO})_5$ và $\text{Ni}(\text{CO})_4$ là những chất lỏng rất độc, hơi của chúng có thể tạo với không khí thành những hỗn hợp nổ; $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dễ phân hủy và cho niken nguyên chất).

Về phương diện tính chất, đây là những hợp chất cộng hóa trị điển hình. Thực nghiệm cho biết $\text{Ni}(\text{CO})_4$ có cấu trúc tứ diện và đối với mỗi nhóm CO ta có một cấu tạo thẳng: Ni - C - O. Phức $\text{Fe}(\text{CO})_5$ có cấu trúc lưỡng tháp tam giác và $\text{Cr}(\text{CO})_6$ có cấu trúc bát diện.

Ở đây, ta thấy các nguyên tử trung hòa Cr, Fe, Ni (ứng với cấu hình $3d^5 4s^1$; $3d^6 4s^2$; $3d^8 4d^2$) đều có số chẵn điện tử và có ít hơn khí trơ Kr đứng cuối dãy là 12, 10 và 8 điện tử, như vậy, nếu ta giả dụ mỗi phân tử CO liên kết với nguyên tử trung tâm bằng liên kết cộng hóa trị cho nhận thì trong các phức trên các nguyên tử kim loại đều đạt được cấu hình điện tử của Kr. Khi đó, niken chẳng hạn sẽ có 10 điện tử ở trên năm orbital $3d$ trong khi đó các orbital $4s$ và $4p$ có thể tổ hợp thành các orbital lai hóa tứ diện tham gia hình thành các liên kết với các phân tử CO. Tuy nhiên, với quan niệm về liên kết cho nhận đơn thuần người ta không giải thích được một số quan điểm của phức. Thứ nhất, nếu các liên kết Ni - CO chỉ là liên kết cho nhận đơn thuần thì nguyên tử Ni phải có điện tích hiệu dụng âm. Tuy nhiên, trên thực tế người ta lại thấy hầu như có sự trung hòa điện.

Thứ hai, thực nghiệm cho thấy là độ dài liên kết Ni - C đo được nhỏ hơn nhiều so với giá trị chờ đợi đối với một liên kết đơn giữa các nguyên tử trên.

Trên cơ sở của thuyết MO, liên kết giữa niken và phân tử CO được giải thích bằng sự xen phủ orbital có điện tử của nguyên tố C với orbital còn trống của niken với sự hình thành liên kết σ : kim loại \leftarrow cacbon (liên kết cho nhận với cặp điện tử tự do của C) và bằng sự xen phủ orbital d_{π} (hay $d_{p_{\pi}}$) có điện tử của kim loại với orbital π phản liên kết không có điện tử của CO với sự hình thành liên kết π kim loại \rightarrow cacbon (liên kết cho nhận ngược).

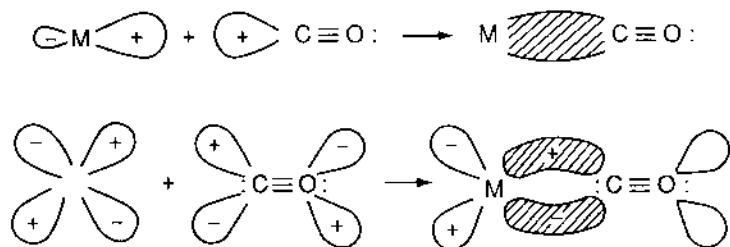
Với sự thừa nhận sự tồn tại của liên kết cho nhận ngược trên người ta có thể giải thích được độ dài liên kết Ni - C và sự phân bố điện tích thực tế trong phân tử.

Sự hình thành liên kết σ và liên kết π được mô tả trong hình 10-45.

Sự tạo thành liên kết cho nhận ngược làm mạnh thêm liên kết M - C và làm yếu

10-958.1

liên kết $C \equiv O$. Điều này được thể hiện ở sự giảm khoảng cách $M - C$ (giảm khoảng $0,15 - 0,30 \text{ \AA}$) và sự tăng khoảng cách $C - O$ (trong phân tử CO khoảng cách trên bằng $1,128 \text{ \AA}$ và trong phức cacbonyl khoảng cách trên có giá trị khoảng $1,15 \text{ \AA}$). Sự yếu liên kết giữa C và O còn được thể hiện rõ ràng trên phổ dao động của nhóm này. Trong khi phân tử CO có tần số hóa trị bằng 2143 cm^{-1} thì trong phân tử $Ni(CO)_4$ chẳng hạn tần số hóa trị CO có giá trị khoảng 2060 cm^{-1} .

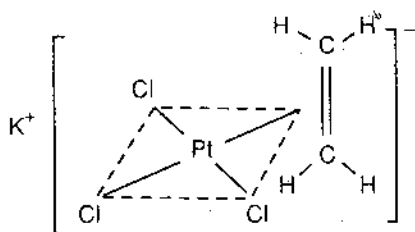


Hình 10-45. a) Sự hình thành liên kết σ ($C \rightarrow M$)
b) Sự hình thành liên kết π ($M \rightarrow C$).

II - PHỨC ÔLÊFIN

Phức ôlêfin được hình thành do sự liên kết giữa kim loại chuyển tiếp và hợp chất ôlêfin. Thí dụ điển hình về phức ôlêfin là muối xai-de (Zeise) $K[C_2H_4PtCl_3]$ do Zeise, dược sĩ Đan Mạch, điều chế được năm 1830.

Sự nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ rơngơn về muối xai-de cho thấy phân tử êtylen $CH_2 = CH_2$ được phân bố thẳng góc với mặt phẳng tạo bởi các nguyên tử clo và đặc biệt là hai nguyên tử C đều đứng cách nguyên tử Pt một khoảng cách như nhau. Điều đó cho phép ta khẳng định là ở đây không tồn tại liên kết định cư σ hai tâm giữa nguyên tử Pt và nguyên tử C (hình 10-46a).



a)



b)

Hình 10-46. Cấu tạo và liên kết của muối xai-de.

Trên cơ sở của thuyết MO , sự liên kết giữa nguyên tử Pt (kim loại chuyển tiếp) và phân tử C_2H_4 được giải thích bằng:

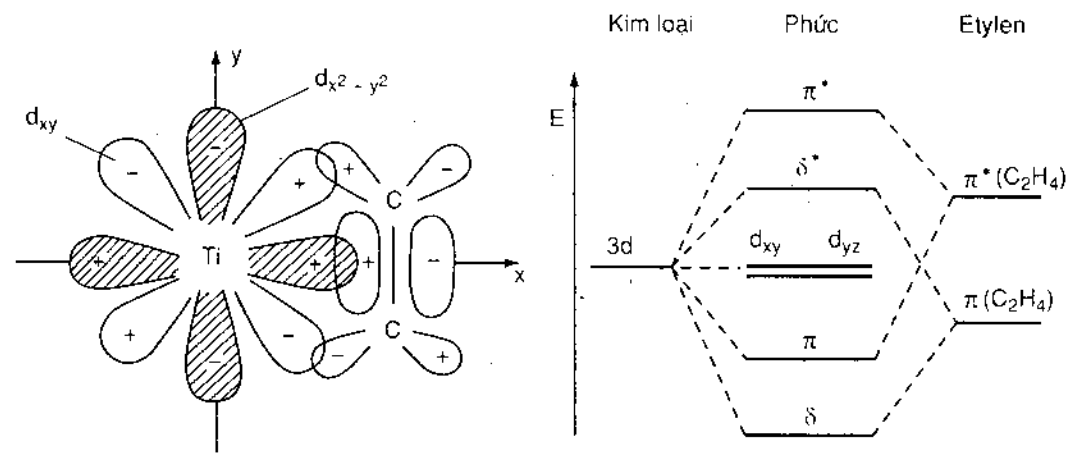
a) sự xen phủ của orbital π có điện tử của êtylen với một orbital tự do loại σ ($6p$) của Pt tạo thành một liên kết σ (đối xứng quay).

b) sự xen phủ (với một mức độ nào đó) của orbital phản liên kết π^* tự do của êtylen với orbital có điện tử $5d(t_{2g})$ của Pt ứng với sự hình thành liên kết cho nhận ngược.

Ta thấy, về nguyên tắc giữa một kim loại chuyển tiếp và một ôlêfin có thể hình thành một

loại liên kết đôi và trong đó $MO - \sigma$ có năng lượng thấp hơn là năng lượng của $MO - \pi$.

Hình 10-47 là sơ đồ biểu diễn sự hình thành orbital phân tử σ và orbital phân tử π cũng như giản đồ năng lượng các MO trong một phức ôlêfin bất diện của titan.



Hình 10-47. Sự hình thành liên kết σ và liên kết π cũng như giản đồ năng lượng đối với liên kết giữa một ôlêfin (C_2H_4) với một kim loại chuyển tiếp (Ti) trong một phức bất diện.

Lẽ tất nhiên, ngoài các MO liên kết ta còn các MO phản liên kết σ^* và π^* . Sự bền vững của liên kết trên phụ thuộc chủ yếu vào hai yếu tố :

Năng lượng tương đối của orbital kim loại và các orbital ôlêfin.

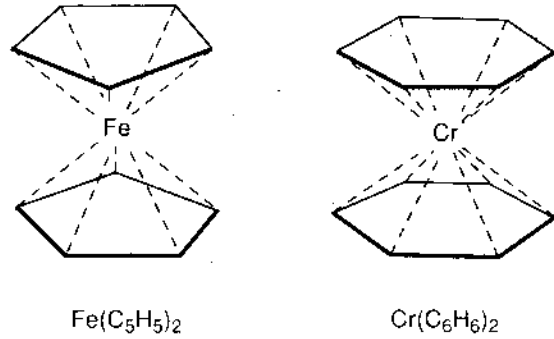
Số điện tử được phân bố trên các MO .

Vì MO liên kết của ôlêfin đóng góp 2 điện tử và MO phản liên kết là orbital tự do (còn trống) nên số điện tử được phân bố trên các MO chung phụ thuộc vào số điện tử d của kim loại. Trên thực tế người ta có thể tổng hợp được nhiều phức ôlêfin bền vững có thể tách được ở dạng kết tinh. Tuy nhiên, sự ứng dụng của phức ôlêfin trong lĩnh vực xúc tác lại đòi hỏi ôlêfin dễ dàng được giải phóng ra khỏi phức và tham gia phản ứng tiếp theo. Phức ôlêfin của paladi (giống muối xai-de) là một phức không bền. Phức này dễ phân hủy và giải phóng ra phân tử êtylen hoạt hóa có khả năng tương tác với ôxy của không khí tạo thành axêtaldehyt. Đó là cơ sở của phương pháp điều chế axêtaldehyt bằng cách ôxy hóa trực tiếp êtylen qua sản phẩm trung gian là phức ôlêfin mà hiện nay được coi là phương pháp tinh tế nhất.

III - CÁC HỢP CHẤT "SANDWICH"

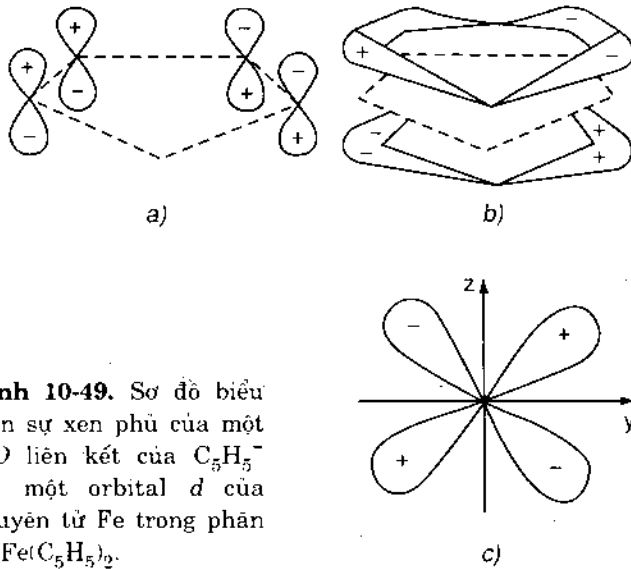
Do những tính chất đặc biệt của các orbital d , ngoài phức ôlêfin, các kim loại chuyển tiếp còn có khả năng tạo với những hệ liên hợp vòng thành những phức có liên kết nhiều tâm không định cư. Thí dụ điển hình nhất về loại phức này ferôxen $Fe(C_5H_5)_2$ và crômđibenzen $Cr(C_6H_6)_2$.

Sự xác định cấu trúc bằng phương pháp rơngơn cho biết là trong các hợp chất trên, những phối tử vòng hữu cơ C_5H_5 hay C_6H_6 được phân bố trên những mặt phẳng song song, còn các nguyên tử kim loại Fe hay Cr chiếm vị trí ở giữa hai mặt phẳng đó và đứng cách đều các nguyên tử C (hình 10-48). Vì lý do này, các hợp chất thuộc loại trên có tên là các hợp chất "sandwich".



Hình 10-48. Cấu tạo hình học của ferôxen và của crômđibenzen.

Trong phân tử, tất cả các liên kết kim loại - cacbon đều hoàn toàn đẳng giá và do đó chúng không thể là những liên kết định cư hai tâm. (Vì nếu như vậy, sắt có hóa trị 10 và crôm có hóa trị 12). Điều đó cũng cho ta thấy là các quan niệm về liên kết hai tâm rõ ràng là không thể áp dụng được. Quan hệ về liên kết trong phân tử cũng như những tính chất của phức chỉ có thể được giải thích trên cơ sở của thuyết MO.



Hình 10-49. Sơ đồ biểu diễn sự xen phủ của một MO liên kết của $C_5H_5^-$ với một orbital d của nguyên tử Fe trong phân tử $Fe(C_5H_5)_2$.

Phân tử ferôxen có thể được coi là tổ hợp của một ion Fe^{2+} và hai ion $C_5H_5^-$ hay của một nguyên tử Fe và hai gốc C_5H_5 . Tuy nhiên, quan niệm thứ nhất có thể hợp lý hơn kể cả về mặt phương pháp điều chế. Ion $C_5H_5^-$ có dạng phẳng và đối xứng ngũ phương. Mỗi nguyên tử cacbon của vòng có một orbital p_z (hay $p\pi$) thẳng góc với mặt phẳng của vòng. Như chúng ta đã biết, những orbital này tổ hợp thành 5 orbital phân tử π . Ba cặp điện tử được phân bố trên ba MO có năng lượng thấp nhất (MO liên kết). Ở đây, sự liên kết của

các phối tử với ion Fe^{2+} được giải thích bằng sự xen phủ của những MO có điện tử trên với những orbital tự do của Fe^{2+} và bằng sự xen phủ của những MO tự do của $C_5H_5^-$ với các orbital có điện tử của Fe^{2+} . Một thí dụ về sự xen phủ của một MO - π có điện tử của vòng $C_5H_5^-$ với một orbital d tự do của Fe^{2+} được biểu diễn trong hình 10-49.

Ở đây, sự tổ hợp các orbital p_z của bốn nguyên tử C thuộc một vòng $C_5H_5^-$ tạo thành một orbital phân tử có dạng như được biểu diễn trong hình 10-49b. Với hai điện tử, orbital này xen phủ với orbital d_{yz} (tự do) của sắt tạo thành một liên kết.

Một cách tương tự ta có sự xen phủ của orbital d_{xz} tự do của sắt với một orbital π

có điện tử thuộc vòng $C_5H_5^-$ thứ hai. Từ đó xuất hiện sự phân bố kiểu hình nón kép của $Fe(C_5H_5)_2$.

Muốn xét chi tiết về cấu tạo của phân tử người ta phải chú ý đến tất cả các tương tác (xen phủ) có thể có. Một cách đơn giản người ta có thể hình dung sự liên kết ở đây được hình thành từ sự xen phủ của đám điện tử π hình vành khăn tròn của ion $C_5H_5^-$ với một tổ hợp các orbital của kim loại có đối xứng trụ.

- Dưới đây là một số hợp chất kim loại bis (π - xylôpentadien) :

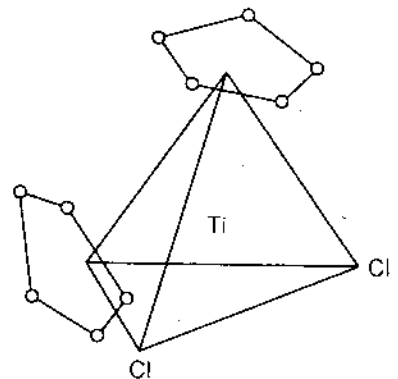
- $Fe(C_5H_5)_2$ (tinh thể màu da cam)
- $Cr(C_5H_5)_2$ (tinh thể màu đỏ)
- $Ni(C_5H_5)_2$ (tinh thể màu xanh lá cây)
- $Co^+(C_5H_5)_2$ (ion màu vàng trong dung dịch nước)
- $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (tinh thể màu đỏ chói)

- Phân tử $(C_5H_5)_2TiCl_2$ có cấu tạo tứ diện như sơ đồ vẽ trong hình 10-50.

- Trên cơ sở của lý thuyết hiện đại về phức, trong thời gian vừa qua người ta tổng hợp được rất nhiều loại phức hữu cơ của các kim loại chuyển tiếp.

- Các phức hữu cơ hiện tại là vô cùng phong phú. Điều này là một trong những nguyên nhân làm cho ranh giới giữa các hợp chất hữu cơ và vô cơ không còn tồn tại.

- Qua phần tìm hiểu về các phân tử phức, ta thấy sự liên kết trong lĩnh vực phức chất có tính chất rất đa dạng. Sự cố gắng giải thích các quan hệ về liên kết phức tạp trong các loại phức khác nhau đã thúc đẩy sự phát triển của lý thuyết về liên kết cũng như về cấu tạo phân tử.



Hình 10-50. Cp_2TiCl_2 .

Phần thứ ba

CÁC HỆ THỐNG NGUNG TỰ

Chương 11

CÁC TRẠNG THÁI TẬP HỢP CỦA VẬT CHẤT

Vật chất tồn tại dưới ba trạng thái: **Rắn, lỏng và khí.**

Sự tồn tại vật chất ở trạng thái này hay trạng thái khác phụ thuộc vào các tương tác giữa các hạt (phân tử, nguyên tử hay ion) và trạng thái chuyển động nhiệt của chúng.

Tác dụng tương hỗ giữa các hạt (bao gồm các liên kết hoá học và các lực đẩy tương hỗ) có tác dụng dẫn đến sự phân bố các hạt theo một trật tự xác định và chuyển động nhiệt có tác dụng ngược lại với tác dụng trên.

Ở trạng thái khí, mật độ các hạt nhỏ, khoảng cách giữa các hạt lớn. Tác dụng tương hỗ giữa các hạt nhỏ và chuyển động nhiệt của các hạt chiếm ưu thế. Động năng trung bình của các hạt lớn hơn nhiều so với thế năng trung bình của chúng. Các phân tử khí chuyển động tự do, hỗn loạn theo đủ mọi phương (chuyển động Brown). Vì vậy, chất khí không có hình dạng nhất định và thể tích thay đổi dễ dàng cùng với sự biến thiên của nhiệt độ và áp suất.

Tại một áp suất rất nhỏ và tại một nhiệt độ đủ lớn, các hạt có thể được coi như không có tác dụng tương hỗ với nhau và thể tích riêng của các hạt có thể bỏ qua so với thể tích toàn bộ của khối khí. Khi đó, tính chất vĩ mô của hệ thống chỉ do chuyển động nhiệt của các hạt quyết định và người ta nói đến một *khí lý tưởng*. Trạng thái này là một trạng thái giới hạn của vật chất.

Đối với khí lý tưởng, phương trình trạng thái nhiệt có dạng: $pV = RT$.

(V thể tích mol, p áp suất khí, R hằng số khí, T nhiệt độ).

Ở những điều kiện bình thường (25°C , 1 atm), tác dụng tương hỗ giữa các hạt không thể bỏ qua và được đưa vào phương trình trạng thái nhiệt bằng những số hạng hiệu chỉnh. Một trong những phương trình trạng thái nhiệt của các khí thực được nói đến nhiều là phương trình Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

trong đó a và b là những hằng số được xác định bằng thực nghiệm và có giá trị khác nhau đối với các chất khí khác nhau. (Khi được đưa lên nhiệt độ cao, các phân tử khí

có thể được ion hoá và do sự ion hoá nhiệt, môi trường trở nên dẫn điện và ta có **trạng thái plasma**).

Ở trạng thái lỏng, khoảng cách giữa các hạt tương đối nhỏ lực tương tác giữa các hạt tương đối mạnh. Các chất lỏng do đó có tỷ khối lớn, độ chịu nén và hệ số giãn nở nhiệt nhỏ. Vì vậy, thể tích của chất lỏng thay đổi ít theo nhiệt độ và áp suất. Trong một khu vực nhỏ, ở trạng thái lỏng các hạt cũng có một sự phân bố hình học xác định. Tuy nhiên, (khác với trạng thái rắn) các hạt vẫn có khả năng lưu động và như vậy giống như trạng thái khí, ở trạng thái lỏng vẫn còn có chuyển động tịnh tiến của các hạt. Do đó, các chất lỏng không có một hình dạng nhất định.

Ở trạng thái rắn, tác dụng tương hỗ giữa các hạt lớn, khoảng cách giữa các phân tử, nguyên tử hay ion nhỏ (mật độ các hạt lớn), độ chịu nén và hệ số giãn nở nhiệt nhỏ. Những tính chất này cũng là những tính chất của các chất lỏng. Vì vậy trạng thái rắn và trạng thái lỏng được gọi chung là **trạng thái ngưng tụ**. Nói chung, ở trạng thái ngưng tụ, tương tác giữa các hạt chiếm ưu thế (so với chuyển động nhiệt).

Khi làm nguội từ từ một dung dịch bão hòa hay một chất lỏng, chuyển động nhiệt của các hạt giảm, những phân tử, nguyên tử hay ion tập hợp lại và được phân bố một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành một mạng lưới không gian đều đặn. Khi đó ta có những *tinh thể*.

Trong tinh thể, các phân tử, nguyên tử hay ion hầu như không chuyển dịch tịnh tiến mà chỉ dao động chung quanh những vị trí cân bằng.

Khác với các chất khí và lỏng, với một cấu trúc mạng lưới không gian, tinh thể là một môi trường *dị hướng* nghĩa là tính chất của tinh thể phụ thuộc vào các phương trong tinh thể.

Đặc trưng cho trạng thái rắn là tinh thể và những tính chất trên là những tính chất đặc trưng của trạng thái rắn.

Khi ta làm lạnh một chất lỏng, nhiệt độ của nó giảm, nhưng tới một lúc nào đó thì sẽ ngừng lại, vật chất bắt đầu kết tinh. Trong quá trình kết tinh, các phân tử, nguyên tử hay ion từ trạng thái hỗn loạn được phân bố, sắp xếp thành mạng lưới không gian với một cấu trúc xác định. Vì quá trình kết tinh là quá trình tỏa nhiệt nên suốt trong thời gian kết tinh nhiệt độ không thay đổi.

Ngược lại, khi đun nóng một vật kết tinh, nhiệt độ tăng dần, nhưng khi tinh thể bắt đầu chảy lỏng thì nhiệt độ dừng lại và không thay đổi trong suốt thời gian chảy lỏng. Nhiệt cung cấp lúc ấy không dùng để làm tăng nhiệt độ mà dùng để phá hủy mạng lưới tinh thể.

Nhiệt hấp thụ khi tinh thể chảy lỏng được gọi là nhiệt chảy lỏng và nhiệt tỏa ra trong quá trình kết tinh được gọi là nhiệt kết tinh. Vì nhiệt lượng thu vào hay tỏa ra không làm tăng giảm nhiệt độ nên cũng như nhiệt bốc hơi hay nhiệt ngưng tụ, nhiệt chảy lỏng hay nhiệt kết tinh được gọi là *ẩn nhiệt*.

Như đã được nói ở trên, cũng như quá trình ngưng tụ, quá trình kết tinh là một quá trình tỏa nhiệt. Điều đó có nghĩa là, khi vật chất chuyển từ một trạng thái hỗn loạn sang một trạng thái trật tự có sự giảm nội năng. So với các trạng thái khác (của cùng

một chất) tinh thể là trạng thái có nội năng nhỏ nhất. Ứng với một nội năng cực tiểu, tinh thể là trạng thái bền vững nhất của vật chất.

Trường hợp giới hạn thứ hai của vật chất được đặc trưng bằng những tương tác mạnh của các hạt và với sự chuyển động nhiệt bằng không. Đó là trường hợp **chất rắn lý tưởng**. Trong những điều kiện trên, tính chất của chất rắn lý tưởng phải không phụ thuộc vào nhiệt độ và sự phân bố các hạt phải hoàn toàn đều đặn. Điều đó có nghĩa là thể tích mol chỉ phụ thuộc vào áp suất: $V = V(p)$. Tuy nhiên, trên thực tế, trường hợp giới hạn này không bao giờ đạt được vì sự phân bố đều đặn của các hạt luôn luôn bị vi phạm và ngay cả tại điểm không tuyệt đối, hệ thống luôn luôn có một năng lượng dao động xác định được gọi là năng lượng điểm không (nguyên lý bất định Heisenberg).

Trong những điều kiện đặc biệt (sự kết tinh bị cản trở), đối với nhiều chất lỏng ở điều kiện quá lạnh, khi được làm lạnh dưới một nhiệt độ nào đó, do độ nhớt tăng mạnh, chuyển động tịnh tiến của các hạt giảm quá nhanh và chất lỏng trở nên rắn (khi không có tác dụng của ngoại lực, vị trí tương đối của các hạt hầu như không thay đổi) nhưng không kết tinh, nghĩa là không có sự phân bố đều đặn của các cấu tử cơ bản trong toàn khối chất rắn. Khi ấy ta có **chất rắn vô định hình**.

Vì thiếu một cấu trúc mạng lưới không gian, chất rắn vô định hình không có nhiệt độ nóng chảy xác định và không có ẩn nhiệt. Khi nhiệt độ tăng, tính lưu động của các hạt tăng theo và chất rắn vô định hình chuyển dần sang trạng thái lỏng. Trong quá trình đó nhiệt độ luôn luôn thay đổi.

Như đã được nói ở trên, đặc trưng của trạng thái rắn là tinh thể, còn chất rắn vô định hình có thể được coi là một chất lỏng quá lạnh đã mất tính chất lưu động.

Một số loại hợp chất hữu cơ, khi nóng chảy, trở thành một chất lỏng đục có tính chất chiết quang kép, một tính chất đặc trưng cho nhiều tinh thể. Trạng thái đặc biệt này được gọi là trạng thái **tinh thể lỏng**. Ở trạng thái kết tinh, những phân tử của các hợp chất này được định hướng song song đối với nhau và khi chảy lỏng, phân tử có khả năng chuyển động tự do nhưng trong phạm vi những khu vực nhỏ, sự định hướng song song của các phân tử vẫn tồn tại, mặc dù ở đây không có sự phân bố các phân tử một cách đều đặn có quy luật như ở trạng thái tinh thể. Trạng thái tinh thể lỏng có thể được coi là trạng thái trung gian giữa trạng thái tinh thể và trạng thái lỏng.

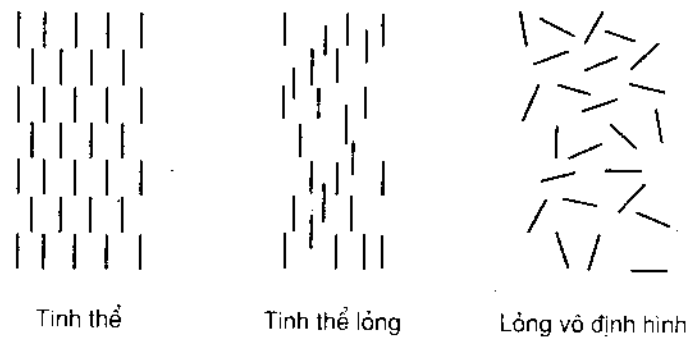
Bảng 11-1 tóm tắt những tính chất đặc trưng vi mô và vĩ mô của tinh thể, của chất lỏng cũng như của chất vô định hình và của chất lỏng tinh thể. Hình 11-1 là sơ đồ biểu diễn mức độ trật tự của các chất ngưng tụ trên.

Bảng 11-1.

Những tính chất đặc trưng vi mô và vĩ mô của các chất ngưng tụ

Những tính chất vi mô	Những tính chất vĩ mô	
	Đẳng hướng	Bất đẳng hướng
Chuyển động tịnh tiến của các đơn vị cấu tạo	Lỏng	Tinh thể lỏng
Cấu tạo không gian cố định	Vô định hình	Tinh thể

Như chúng ta đã biết, ở trạng thái khí các phân tử chuyển động hỗn loạn theo đủ mọi phương. Chuyển động nhiệt của các hạt chiếm ưu thế. Lực tương tác giữa các phân tử khí rất nhỏ và chủ yếu là lực lượng tương tác Van der Waals mà ta đã nói tới trong phần trên. Về phương diện cấu trúc, đối với trạng thái khí ta không cần xét kỹ hơn. Trong những chương sau đây ta sẽ đi sâu vào quan hệ về liên kết, cấu trúc và tính chất của tinh thể cũng như của các hệ ngưng tụ khác với độ trật tự thấp (chất lỏng, chất rắn vô định hình và tinh thể lỏng).



Hình 11-1. Sơ đồ biểu diễn sự khác nhau về mức độ trật tự của các chất ngưng tụ.

Chương 12

ĐẠI CƯƠNG VỀ TINH THỂ

§ 1. NHỮNG TÍNH CHẤT QUAN TRỌNG CỦA TINH THỂ

Sự phân bố các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, ion hay phân tử) trong tinh thể một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành một mạng lưới không gian đều đặn là tính chất đặc trưng về cấu trúc nội tại của tinh thể. Đặc điểm này dẫn đến một số tính chất quan trọng khác của tinh thể.

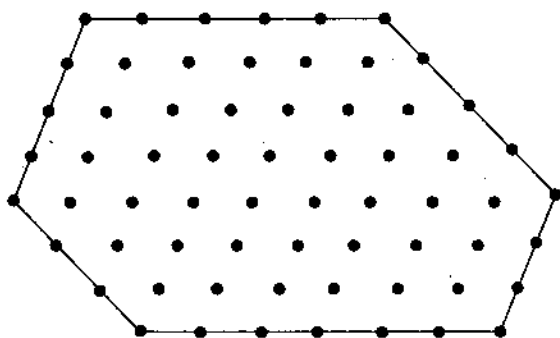
Như đã được nói ở trên, tinh thể là một môi trường *đồng nhất*. Các tính chất của tinh thể không thay đổi dọc theo bất cứ một phương nào. Tính chất này không phải là một tính chất riêng cho tinh thể; một khối khí, một chất lỏng, một chất rắn vô định hình, một dung dịch trong suốt cùng là những môi trường đồng nhất. Đối với tinh thể, tính chất đồng nhất là một hệ quả tất yếu của sự phân bố một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định của các đơn vị cấu trúc trong tinh thể.

Một vật có tính chất đẳng hướng khi vật thể này có các tính chất vật lý như nhau theo các phương khác nhau. Một khối khí, một chất lỏng, một dung dịch và thường một chất rắn vô định hình là những môi trường đẳng hướng. Trái lại, một vật thể có tính

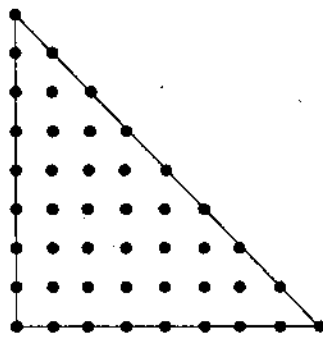
chất dị hướng khi vật thể có các tính chất khác nhau theo các phương khác nhau. Thí dụ nhìn vào tinh thể coocdiêrit^(*) theo ba phương khác nhau ta thấy có những màu sắc khác nhau. Một tinh thể bao giờ cũng là *dị hướng*, mặc dù có thể là đẳng hướng đối với một vài tính chất nào đó.

Thí dụ, tinh thể muối dạng lập phương đẳng hướng về tính chất quang học và tính chất dẫn điện song dị hướng về nhiều tính chất khác như các tính chất cơ học, tốc độ tăng trưởng v.v... Tính chất dị hướng cũng là hệ quả tất yếu của cấu trúc mạng lưới của tinh thể. Ta dễ dàng thấy rằng, trong mạng lưới tinh thể, trên những phương khác nhau thì khoảng cách giữa các cấu tử khác nhau. Nếu xét khả năng chịu nén chẳng hạn của tinh thể, ta cũng dễ dàng thấy rằng tính chất này phụ thuộc vào sự phân bố thưa dày của các đơn vị cấu trúc. Khả năng chịu nén theo một phương nào đó sẽ lớn nếu trên phương này khoảng cách giữa các cấu tử lớn. Ngược lại, trên phương nào mà khoảng cách giữa các hạt nhỏ thì khả năng chịu nén của tinh thể theo phương này sẽ nhỏ (lực đẩy lớn).

Một đặc điểm khác của tinh thể là tính chất *có hình dạng của một đa diện* giới hạn bởi những mặt phẳng. Thí dụ, tinh thể muối ăn thường có dạng lập phương hay có khi có dạng bát diện, (một tinh thể, nếu được gọt thành một hình cầu chẳng hạn, rồi được đặt trong một môi trường nuôi dưỡng thích nghi thì sau một thời gian lại phát triển tạo nên dạng một đa diện hình học như cũ). Một lần nữa, ta lại thấy tính chất này cũng là một hệ quả tất yếu của cấu trúc mạng lưới của tinh thể. Những mặt ngoài của tinh thể chính là những mặt ứng với những mặt lưới trong tinh thể. Hình 12-1 là sơ đồ biểu diễn sự giới hạn của một đa diện tinh thể bằng các mặt lưới.



Hình 12-1. Sơ đồ biểu diễn sự giới hạn của đa diện tinh thể bằng các mặt lưới.



Hình 12-2. Quan hệ giữa mạng lưới và mặt ngoài của tinh thể: Sự phân bố vuông (hai chiều) dẫn đến góc ngoài bằng 90° hay 45°.

Tính chất có hình dạng đa diện của tinh thể là một biểu hiện cụ thể của tính chất bất đẳng hướng của tinh thể: nếu sự phát triển (sự tăng trưởng) của tinh thể được giả dụ là đẳng hướng thì tinh thể phải luôn luôn có dạng của một hình cầu.

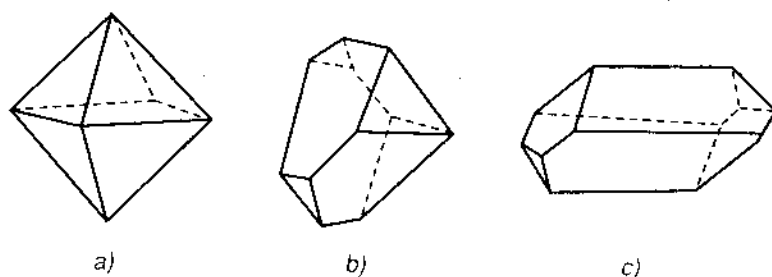
Dạng ngoài của một tinh thể có quan hệ chặt chẽ với cấu trúc nội tại của tinh thể. Theo một nguyên lý thì mặt phẳng có mật độ nguyên tử (hay phân tử và ion) lớn nhất

(*) Một loại khoáng silicat của magiê: $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$

sẽ có xác suất lớn nhất là mặt giới hạn của tinh thể. Thi dụ, trong tinh thể lập phương, những mặt có mật độ lớn đứng vuông góc với nhau nên tinh thể cũng thường có mặt giới hạn vuông góc với nhau và cũng có đối xứng lập phương. Những mặt phẳng tạo với mặt phẳng chính một góc bằng 45° cũng có mật độ nguyên tử tương đối lớn nên các cạnh và các góc của lập phương có thể bị cắt chéo và từ đó xuất hiện một bát diện hay một dạng tương tự.

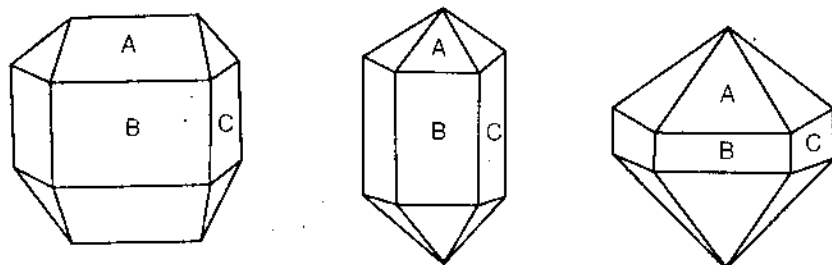
Khoa học nghiên cứu về hình dạng của tinh thể cũng như về sự xuất hiện các dạng tinh thể được gọi là **hình thái học tinh thể**^(*) và khoa học nghiên cứu về cấu trúc mạng lưới của tinh thể được gọi là **khoa học cấu trúc tinh thể**. (Sự tương quan giữa hình thái và cấu trúc của tinh thể cũng được gọi là nguyên lý tương ứng).

Trên thực tế, ít khi có những tinh thể được hình thành một cách hoàn toàn lý tưởng, ví dụ dưới dạng một bát diện đều (hình 12-3a). Trong những điều kiện kết tinh khác nhau, một loại tinh thể có thể có hình dạng bên ngoài khác nhau, sai lệch ít nhiều so với mô hình lý tưởng (hình 12-3b và c). Những hình dạng sai lệch này được gọi là những biến dạng.



Hình 12-3. Bát diện đều và những biến dạng.

Mặc dù có những biến dạng khác nhau nhưng khi đo góc của các tinh thể cùng loại, Nicolaus Steno (1669) và Romé de l'Isle thấy rằng trong những điều kiện (nhiệt độ áp suất) giống nhau, *góc tạo bởi hai mặt tương ứng của những tinh thể cùng loại đều bằng nhau*. Đó là nội dung của *định luật bảo toàn góc*. Một số dạng của tinh thể thạch anh được trình bày trong hình 12-4. Mặc dù có những dạng khác nhau nhưng những góc tạo bởi các mặt tương ứng đều có giá trị như nhau: góc (A, B) = $114^\circ 47'$, góc (A, C) = $113^\circ 08'$, góc (B, C) = 120° . Trong ngành thạch học và địa chất học người ta ứng dụng định luật này để xác định các loại tinh thể khác nhau trên cơ sở của sự đo các góc của tinh thể.

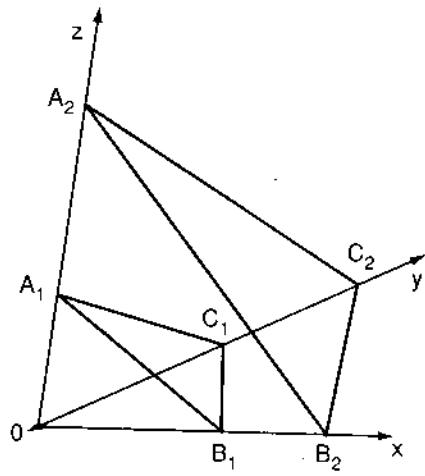


Hình 12-4. Một số dạng khác nhau của tinh thể thạch anh.

(*) Morphologie.

90.000
90.000

Định luật bảo toàn góc có thể được giải thích một cách dễ dàng trên quan điểm của lý thuyết mạng lưới tinh thể: những mặt tinh thể như nhau, luôn luôn ứng với cùng một dây mặt lưới trong mạng lưới tinh thể và trong cùng một mạng lưới, những dây mặt lưới xác định phải luôn luôn tạo với nhau những góc xác định.



Hình 12-5. Định luật về tỷ số hữu tỷ giữa các thông số.

Trong lĩnh vực hình học tinh thể, ngoài định luật bảo toàn góc, năm 1784 Hauy (Ha-uy, Pháp) còn tìm ra định luật quan trọng được gọi là định luật *tỷ số hữu tỷ giữa các thông số hay định luật Hauy*.

Theo định luật Hauy:

Tỷ số giữa các thông số do hai mặt tinh thể cắt trên 3 trục là những số hữu tỷ và đơn giản.

Ta thí dụ, hai mặt tinh thể $A_1B_1C_1$ và $A_2B_2C_2$ cắt các cạnh tinh thể tại các điểm $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$ thì theo định luật Hauy, các tỷ số:

$$\frac{OA_1}{OA_2} : \frac{OB_1}{OB_2} : \frac{OC_1}{OC_2} = m : n : p$$

là những số hữu tỷ và đơn giản.

Định luật Hauy là hệ quả tất yếu của cấu trúc mạng lưới của tinh thể. Sự khám phá ra định luật về tỷ số hữu tỷ giữa các thông số cũng có ý nghĩa là sự khám phá ra cấu tạo gián đoạn của vật chất và do đó chắc chắn đã có ảnh hưởng nhất định đến quá trình phát triển lý thuyết về nguyên tử, phân tử vì định luật này được tìm ra trước khi có giả thuyết nguyên tử của Dalton (1807).

§ 2. TÁC DỤNG TƯƠNG HỒ GIỮA CÁC CẤU TỬ CƠ BẢN TRONG TINH THỂ

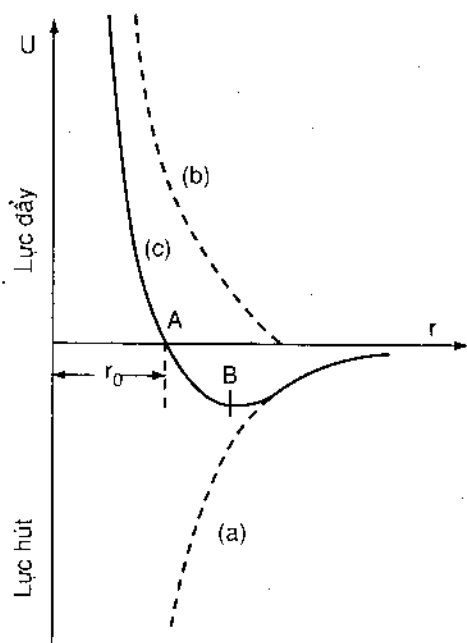
Như ta đã biết, trong tinh thể, các phân tử, nguyên tử hay ion được phân bố một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành một mạng lưới đều đặn. Sở dĩ các hạt đó được liên kết với nhau một cách chặt chẽ và được phân bố một cách đều đặn trong một cấu trúc bền vững là vì giữa các cấu tử có những lực hút tương hỗ. Mặt khác, như chúng ta đã biết, khả năng chịu nén của tinh thể nhỏ, muốn đưa những hạt từ vị trí bình thường tới gần nhau hơn thì phải sử dụng một lực rất lớn. Điều đó có nghĩa là, ngoài lực hút, giữa các cấu tử còn có lực đẩy tương hỗ. Lực hút và lực đẩy tương hỗ biến thiên theo khoảng cách giữa các cấu tử. Sự phụ thuộc của hai lực trên theo khoảng cách được biểu diễn bằng hai đường cong (---) trong hình 12-6 và sự biến thiên của lực tổng hợp được biểu diễn bằng đường cong đậm nét. (Trên trục tung, lực

đẩy hướng về phía trên và lực hút hướng về phía dưới). Tại điểm A, ứng với khoảng cách r_0 , lực hút và lực đẩy triệt tiêu lẫn nhau, lực tổng hợp khi ấy bằng không. Khoảng cách r_0 được gọi là khoảng cách cân bằng của các hạt. Khi khoảng cách của các cầu từ nhỏ hơn khoảng cách cân bằng r_0 ($r < r_0$), lực đẩy chiếm ưu thế và tăng nhanh với sự giảm khoảng cách. Lực tổng hợp khi ấy là lực đẩy. Ngược lại khi $r > r_0$, lực tổng hợp sẽ là lực hút. Lực này bắt đầu tăng khi khoảng cách tăng nhưng khi qua điểm B thì bắt đầu giảm (chất rắn bị phá vỡ).

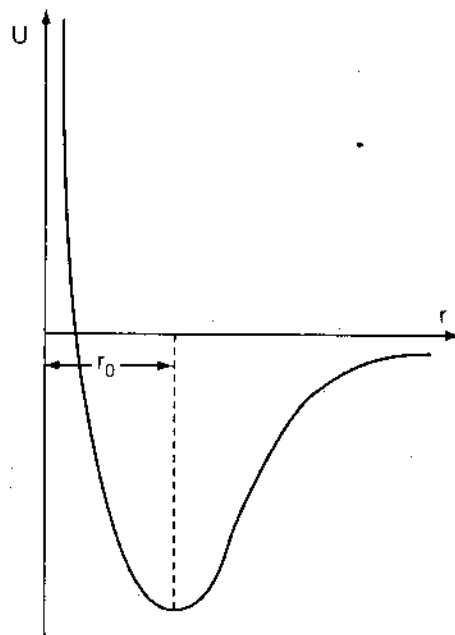
Đường cong trong hình 12-7 biểu diễn sự biến thiên của thế năng theo khoảng cách của các hạt.

Thế năng của một hạt tại vị trí r biểu thị công trung bình cần thiết để đưa hạt đó từ khoảng cách vô cùng lớn về vị trí trên.

Đặc điểm của đường cong thế năng là có một cực tiểu và cực tiểu này ứng với khoảng cách $r = r_0$. Tại khoảng cách cân bằng, các hạt cơ bản trong tinh thể như vậy có một thế năng cực tiểu.

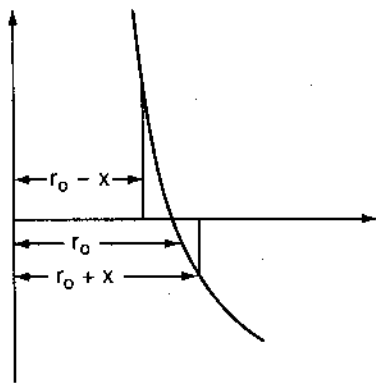


Hình 12-6. Đường cong biểu diễn sự biến thiên của lực hút (a), lực đẩy (b) và lực tổng hợp (c) theo khoảng cách của các hạt.



Hình 12-7. Đường cong biểu diễn sự biến thiên của thế năng theo khoảng cách của các hạt.

Như chúng ta đã biết, đặc điểm của trạng thái rắn là thế năng tương tác lớn hơn nhiều so với động năng. Ở trạng thái này, các hạt không chuyển động tự do mà chỉ dao động chung quanh những vị trí cân bằng xác định. Vì tính chất bất đối xứng của đường cong tổng hợp lực (hình 12-6) nên lực tác dụng (lực triệt hồi) không tỷ lệ với khoảng cách của hạt tới vị trí cân bằng. Nếu khoảng cách cân bằng r_0 giảm đi một đoạn là x thì hạt chịu một lực tác dụng lớn hơn là lực tác dụng khi khoảng cách tăng thêm cũng một đoạn là x (hình 12-8). Vì vậy các hạt không dao động một cách đối xứng chung



Hình 12-8. Tính chất bất đối xứng của đường cong tổng hợp lực.

quanh điểm A và trung tâm dao động được chuyển dịch ít nhiều về phía mà lực triệu hồi nhỏ. Khi nhiệt độ tăng, biên độ dao động tăng và vì lý do trên, có sự tăng khoảng cách của các hạt. Điều đó có nghĩa là sự giãn nở nhiệt của một vật rắn được tìm thấy nguyên nhân ở tính chất bất đối xứng của đường cong tổng hợp lực. (Nếu các hạt được giả dụ là dao động hoàn toàn đối xứng thì khi cung cấp nhiệt, biên độ dao động tăng nhưng trung tâm dao động sẽ không thay đổi và do đó sẽ không có sự giãn nở nhiệt).

§ 3. NHỮNG LOẠI GIỚI HẠN VỀ LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG TINH THỂ

Như chúng ta đã biết, các vật thể rắn được cấu tạo từ những phân tử, nguyên tử hay ion và ở trạng thái rắn, giữa các cấu tử cơ bản trên có những tương tác rất mạnh. Nếu những tương tác này dẫn đến sự phân bố các hạt một cách tuần hoàn theo ba chiều ta sẽ có trạng thái tinh thể.

Nếu khảo sát những tính chất của bốn chất như nêon (ở trạng thái rắn), đồng (kim loại), natri clorua và kim cương ta sẽ thấy chúng có nhiều điểm rất khác nhau. Những sự khác nhau này không thể được giải thích chỉ trên cơ sở của yếu tố cấu trúc vì mặc dù có những tính chất khác nhau nhưng nêon (rắn) và đồng đều có cùng cấu trúc tinh thể như nhau (lập phương khối nhất). Những sự khác nhau về tính chất của các chất trên có thể tìm thấy nguyên nhân nhiều hơn ở sự khác nhau về những tương tác hoá học giữa các hạt trong tinh thể. Lý thuyết về liên kết trong tinh thể có nhiệm vụ cơ bản là từ kiến thức về các tương tác hoá học trong tinh thể giải thích và tiên đoán về cấu trúc và tính chất của tinh thể cần xét. Một sự giải thích chính xác vấn đề này hiện nay chưa thể thực hiện được. Tuy nhiên, người ta có thể tìm những lời giải gần đúng cho bài toán trên bằng cách phân loại các tương tác trong tinh thể và dựa trên sự sử dụng các mô hình giới hạn về các loại liên kết để biện luận về cấu trúc và tính chất của tinh thể.

Một số đặc trưng của bốn mô hình giới hạn về các tương tác hoá học trong tinh thể, mà đại diện của chúng là các chất kể trên, được tóm tắt trong bảng 12-1.

Hình 12-9 biểu diễn sự phân bố mật độ điện tử giữa các cấu tử xác định từ thực nghiệm (phương pháp nhiễu xạ rơngơn), ứng với bốn loại giới hạn của liên kết hoá học trong tinh thể.

Đối với loại liên kết ion, mật độ điện tử giữa các ion giảm xuống không vì có sự chuyển điện tử liên kết về nguyên tử có độ âm điện lớn.

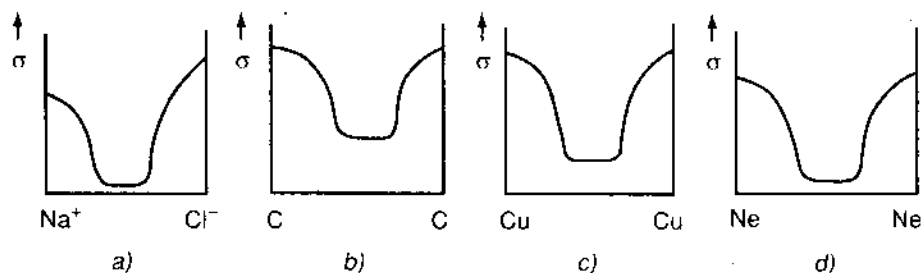
Bảng 12-1.

Bốn loại giới hạn của liên kết hoá học trong tinh thể

Loại liên kết	Cấu tử	Thí dụ	Cấu trúc tinh thể	Những tính chất đặc trưng
<p><i>Ion</i></p> <p>Tương tác tĩnh điện.</p> <p>Liên kết không định hướng.</p>	Ion dương hay âm (hình cầu)	NaCl	<p>Những loại cấu trúc có đối xứng lập phương.</p> <p>Các yếu tố quyết định: độ lớn ion, tỷ lượng.</p> <p>Số phối trí: 6, 8.</p>	Rắn, giòn, nhiệt độ nóng chảy cao, nếu hòa tan thì chỉ hòa tan trong các dung môi phân cực. Cách điện. Dẫn điện ở trạng thái nóng chảy.
<p><i>Cộng hóa trị</i></p> <p>Nối kết cộng hóa trị ba chiều.</p> <p>Liên kết định hướng.</p>	Nguyên tử (thuộc nhóm IV).	Kim cương Ge.	Một loại cấu trúc duy nhất: mạng lưới kim cương lập phương.	Rắn, nhiệt độ nóng chảy cao, không tan trong hầu hết các dung môi. Cách điện, bán dẫn.
<p><i>Kim loại</i></p> <p>Liên kết giữa các ion kim loại dương với các điện tử tự do.</p> <p>Liên kết không định hướng.</p>	Nguyên tử với một đến ba điện tử ngoài cùng	Cu	<p>Ba loại cấu trúc:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lập phương khối nhất (lập phương mặt tâm). - Lập phương nội tâm. - Lục phương khối nhất. <p>Số phối trí 12, 8.</p>	Rắn, nhiệt độ nóng chảy cao, dễ kéo sợi, dễ dát mỏng, dễ dẫn điện. Ánh kim. Chỉ tan trong kim loại lỏng.
<p><i>Tương tác giữa các phân tử</i></p>	Phân tử, nguyên tử (khí hiếm)	CO ₂ Ne (rắn)	<p>Cấu trúc phụ thuộc vào cấu tạo phân tử:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Các nguyên tử khí trơ hình cầu: lập phương khối nhất. - Phân tử hai nguyên tử: trực thoi; - Các phân tử lớn thường là đơn tà (naphtalen). 	Mềm, nhiệt độ nóng chảy thấp. Tan trong dung môi phân cực và không phân cực

Ứng với loại liên kết cộng hoá trị, các điện tử có xác suất khu trú lớn ở khoảng giữa các nguyên tử, vì vậy mật độ điện tử ở đây lớn.

Đối với loại liên kết kim loại, trong tinh thể các ion kim loại tạo thành mạng lưới không gian trong khi đó các điện tử hoá trị được "tập thể hoá" và chuyển động tương đối tự do trong mạng lưới tinh thể. Vì vậy, giữa các cấu tử, mật độ điện tử có một giá trị xác định nào đó.



Hình 12-9. Sơ đồ biểu diễn sự phân bố mật độ điện tử giữa hai cấu tử đứng gần nhau nhất trong tinh thể ion (a), tinh thể cộng hoá trị (b), tinh thể kim loại (c) và tinh thể phân tử (d).

Tương tác giữa các phân tử đã bão hoà hoá trị là một tương tác yếu, không định hướng. Trong tinh thể, khoảng cách các cấu tử lớn hơn nhiều so với các loại liên kết khác. Mật độ điện tử ở khoảng giữa các phân tử giảm xuống không.

Ta cần chú ý rằng những mô hình về các loại liên kết được nói đến ở trên là những mô hình giới hạn. Quan hệ liên kết trong nhiều tinh thể không trùng với một trong các loại giới hạn trên và được coi là các dạng chuyển tiếp hay các dạng trung gian của các loại liên kết này.

Chương 13

MẠNG LƯỚI TINH THỂ VÀ ĐỐI XỨNG TINH THỂ

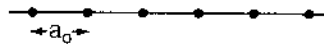
§ 1. MẠNG LƯỚI TINH THỂ

Như ta đã biết, sự phân bố các phân tử, nguyên tử hay ion trong tinh thể một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành mạng lưới không gian đều đặn là tính chất đặc trưng về cấu trúc nội tại của tinh thể.

Sự giải thích và mô tả cấu trúc của tinh thể là nhiệm vụ của lý thuyết cấu trúc tinh thể, một lĩnh vực quan trọng của tinh thể học.

Trong phần này ta sẽ đi sâu hơn về lý thuyết mạng lưới tinh thể.

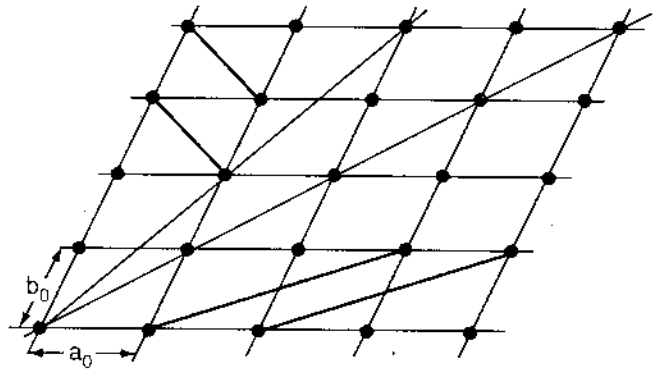
Nếu ta xuất phát từ một điểm nào đó và liên tiếp tịnh tiến điểm này đi một đoạn thẳng a_0 xác định, dọc theo một đường thẳng nào đó, ta sẽ có một **dây điểm** (hình 13-1), a_0 biểu thị giá trị tuyệt đối của vectơ tịnh tiến \vec{a} , có phương được xác định bởi sự định hướng của đường thẳng trên.



$a_0 = |\vec{a}|$ được gọi là **chu kỳ tịnh tiến, chu kỳ đồng nhất hay khoảng cách đồng nhất**.

Nếu những điểm thuộc dây điểm trên lại được tịnh tiến liên tiếp theo một vectơ \vec{b} có phương không trùng với phương của vectơ \vec{a} ta sẽ có một **lưới điểm, một mặt lưới hay một mạng điểm hai chiều**.

Từ hình 13-2 ta thấy, trên một lưới điểm có vô số dây điểm và một mạng điểm hai chiều có thể coi như được hình thành từ sự tịnh tiến liên tiếp một hình bình hành theo những vectơ tạo ra nó.



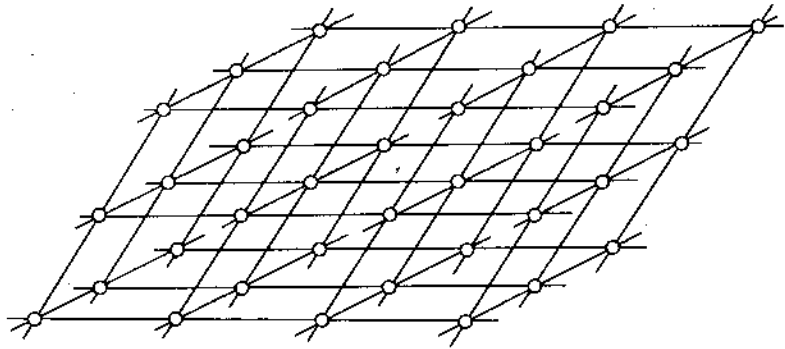
Một cách tương tự như trên, với ba vectơ độc lập tuyến tính \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} thì từ một điểm ta có một mạng điểm ba chiều hay một **mạng lưới không gian**.

Hình 13-2. Sự tịnh tiến hai chiều và lưới điểm (mặt lưới).

Mạng lưới không gian là một trừu tượng toán học. Từ một mạng lưới không gian ta có một mạng lưới tinh thể khi các nút (điểm mạng) của mạng lưới không gian được chiếm cứ bởi các phân tử, nguyên tử hay ion.

Một mạng lưới không gian có thể coi như được cấu tạo bởi những hình hộp được tạo thành bởi các vectơ tịnh tiến. Từ hình 13-3 ta dễ dàng thấy rằng những hình hộp này có nhiều dạng khác nhau. Trong việc mô tả giải tích mạng lưới tinh thể, đặc biệt là đối

với việc xác định các điểm mạng, các dây điểm hay các mặt lưới người ta sử dụng một hệ tọa độ. Về nguyên tắc, hệ tọa độ này có thể được chọn một cách tùy ý. Tuy nhiên, phù hợp với cấu tạo của mạng lưới không gian, trong tinh thể học người ta chọn hệ tọa độ mà ba trục đi qua một điểm



Hình 13-3. Mạng lưới không gian.

mạng và trùng với phương của các cạnh của hình hộp. Một hình hộp cơ sở đặc biệt gọi là **tế bào cơ bản** được xác định bằng sự kết hợp của một số điều kiện khả dĩ sau đây:

- Tế bào cơ bản phải có đối xứng cao nhất;
- Số góc vuông phải tối đa;
- Thể tích phải nhỏ nhất.

Ta cần chú ý rằng, các điều kiện trên chỉ là những điều kiện khả dĩ (cho phép). Trong nhiều trường hợp không phải tất cả các điều kiện trên đều được thoả mãn và sự lựa chọn tế bào cơ bản không phải luôn luôn có tính chất đơn giá.

Từ những đặc điểm của cấu trúc mạng lưới tinh thể được trình bày ở trên ta thấy tinh thể được cấu tạo một cách đồng nhất nghĩa là được hình thành từ sự lặp lại một cách tuần hoàn và vô tận các tế bào cơ bản. Điều này cho phép ta dễ dàng giải thích tính chất đồng nhất của tinh thể. Mặt khác ta cũng thấy cấu trúc hình học của mạng lưới cũng như của tinh thể có tính chất dị hướng. Khoảng cách của các điểm mạng hay của các nguyên tử trong tinh thể theo các phương khác nhau thì khác nhau. Điều này giải thích tính chất dị hướng của tinh thể.

§ 2. CÁC HỆ TINH THỂ VÀ CÁC MẠNG LƯỚI BRAVAIS

Như đã được nói ở trên, ba trục tinh thể được chọn là những trục đi qua một điểm mạng và trùng với phương của ba cạnh của tế bào cơ bản. Ứng với các vectơ tinh tiến \vec{a} , \vec{b} , và \vec{c} , các trục được ký hiệu là a , b và c . Người ta thường quy ước: trục a là trục hướng từ phía sau ra phía trước, trục b là trục hướng từ trái sang phải và trục c là trục hướng từ dưới lên trên. Các góc tạo bởi các trục được ký hiệu là α , β , và γ , ứng với các góc tạo bởi các trục b và c , a và c , a và b . Chiều dài của các vectơ tinh tiến a_0 , b_0 , c_0 và các góc α , β , γ được gọi là các **hằng số mạng**.

Tùy theo tương quan giữa các cạnh của tế bào cơ bản và các góc α , β , γ người ta phân biệt 7 **hệ tinh thể** (hay 7 hệ trục):

1. **Hệ tam tà (ba xiên):** Các cạnh a_0 , b_0 , c_0 đều khác nhau và các góc α , β , γ cũng đều khác nhau và khác 90° .

2. **Hệ đơn tà (một xiên):** Các cạnh đều khác nhau và trong ba góc thì chỉ có hai góc bằng 90° ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) còn góc thứ ba ($\beta \neq 90^\circ$) không phải là góc vuông.

3. **Hệ trực thoi:** Ba cạnh đều khác nhau nhưng các góc giữa các cạnh đều bằng 90° .

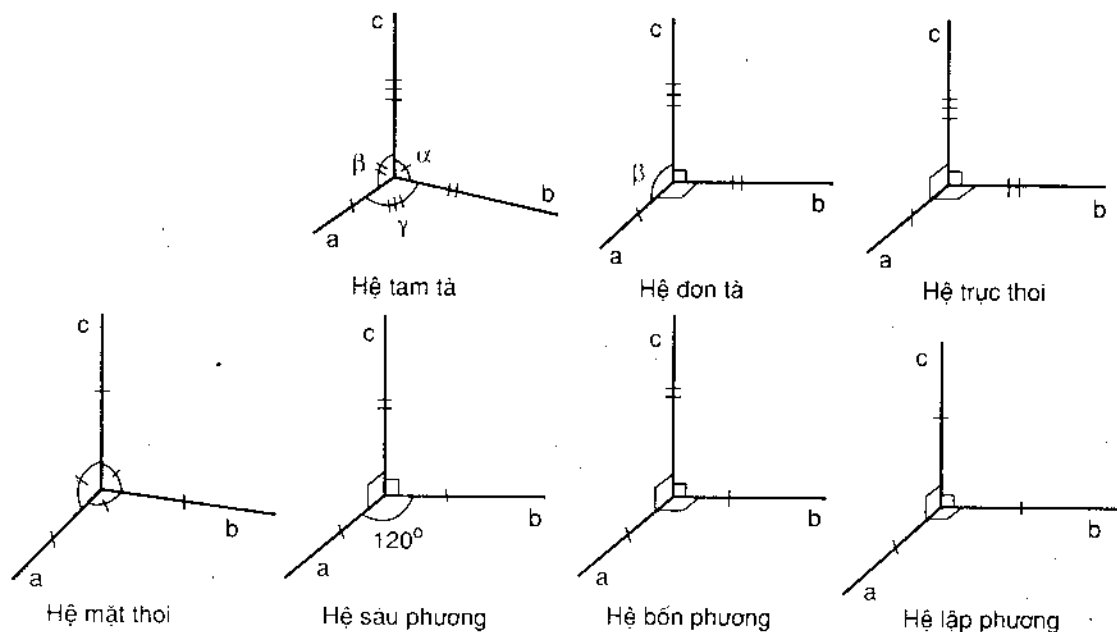
4. **Hệ mặt thoi:** Ba cạnh đều bằng nhau và ba góc cũng đều bằng nhau nhưng không phải là những góc vuông.

5. **Hệ sáu phương (hay ba phương):** Chỉ có hai cạnh bằng nhau ($a_0 = b_0$) và góc giữa hai cạnh này bằng 120° ($\gamma = 120^\circ$) còn cạnh thứ ba (c_0) lớn hay nhỏ hơn và đứng thẳng góc với hai cạnh kia.

6. **Hệ bốn phương:** Cả ba cạnh đều đứng thẳng góc với nhau, trong đó chỉ có hai cạnh bằng nhau ($a_0 = b_0$), còn cạnh thứ ba thì dài hơn hay ngắn hơn.

7. **Hệ lập phương:** Các cạnh đều bằng nhau và đứng thẳng góc với nhau.

Các hệ tinh thể được tóm tắt trong bảng 13-1.



Hình 13-4. Các hệ tinh thể.

Bảng 13-1.

Bảng tóm tắt các hệ tinh thể

Số thứ tự	Hệ tinh thể	Các cạnh của tế bào cơ bản	Các góc
1	Tam tà	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2	Đơn tà	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
3	Trực thoi	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	Mặt thoi	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
5	Sáu phương	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
6	Bốn phương	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7	Lập phương	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Đối với mạng lưới được vẽ trong hình 13-3, vì các chu kỳ tịnh tiến a_0, b_0, c_0 và các góc α, β, γ đều khác nhau nên ta có một mạng lưới tịnh tiến tam tà. Từ hình 13-3 ta thấy mỗi đỉnh của tế bào là một điểm mạng, tế bào có 8 đỉnh nhưng mỗi điểm mạng tại mỗi đỉnh thuộc cả 8 tế bào nên kết quả là mỗi tế bào chỉ chứa một điểm mạng, những mạng lưới thuộc loại này (mỗi tế bào chỉ chứa một điểm mạng) được gọi là những *mạng lưới tịnh tiến Bravais đơn giản*. Ứng với 7 hệ tinh thể trên ta có 7 mạng lưới Bravais đơn giản. Ngoài những mạng lưới Bravais đơn giản còn có những mạng lưới tịnh tiến mà ở tâm của thể bào, ở tâm của mỗi mặt hay ở tâm của hai mặt đáy còn có thêm một điểm mạng. Những mạng lưới này được gọi là mạng lưới nội tâm, mạng lưới mặt tâm và mạng lưới đáy tâm. Vì trong những trường hợp này, mỗi tế bào chứa hai (đối với mạng lưới nội tâm hay đáy tâm) hay bốn điểm mạng (đối với mạng lưới mặt tâm) nên ta có mạng lưới Bravais đơn giản nhiều lần. Đối với những mạng lưới Bravais trên, số điểm mạng được chứa trong mỗi tế bào cơ bản lớn hơn 1. (2 đối với tế bào nội tâm hay đáy tâm, 4 đối với tế bào mặt tâm).

Người ta thường sử dụng các ký hiệu :

P cho các tế bào cơ bản đơn giản ;

A, B, C cho các tế bào cơ bản đáy tâm (ứng với các mặt b, c ; c, a hay a, b) ;

I cho các tế bào cơ bản nội tâm ;

F cho các tế bào cơ bản mặt tâm ;

R cho tế bào cơ bản mặt thoi.

Năm 1850, Bravais đã xác định được sự tồn tại của tất cả 14 mạng lưới tịnh tiến khác nhau (vì vậy các mạng lưới tịnh tiến được gọi là những mạng lưới Bravais). 14 mạng lưới Bravais được trình bày trong hình 13-5.

Ngoài 14 mạng lưới Bravais trên thì không còn có mạng lưới Bravais nào khác.

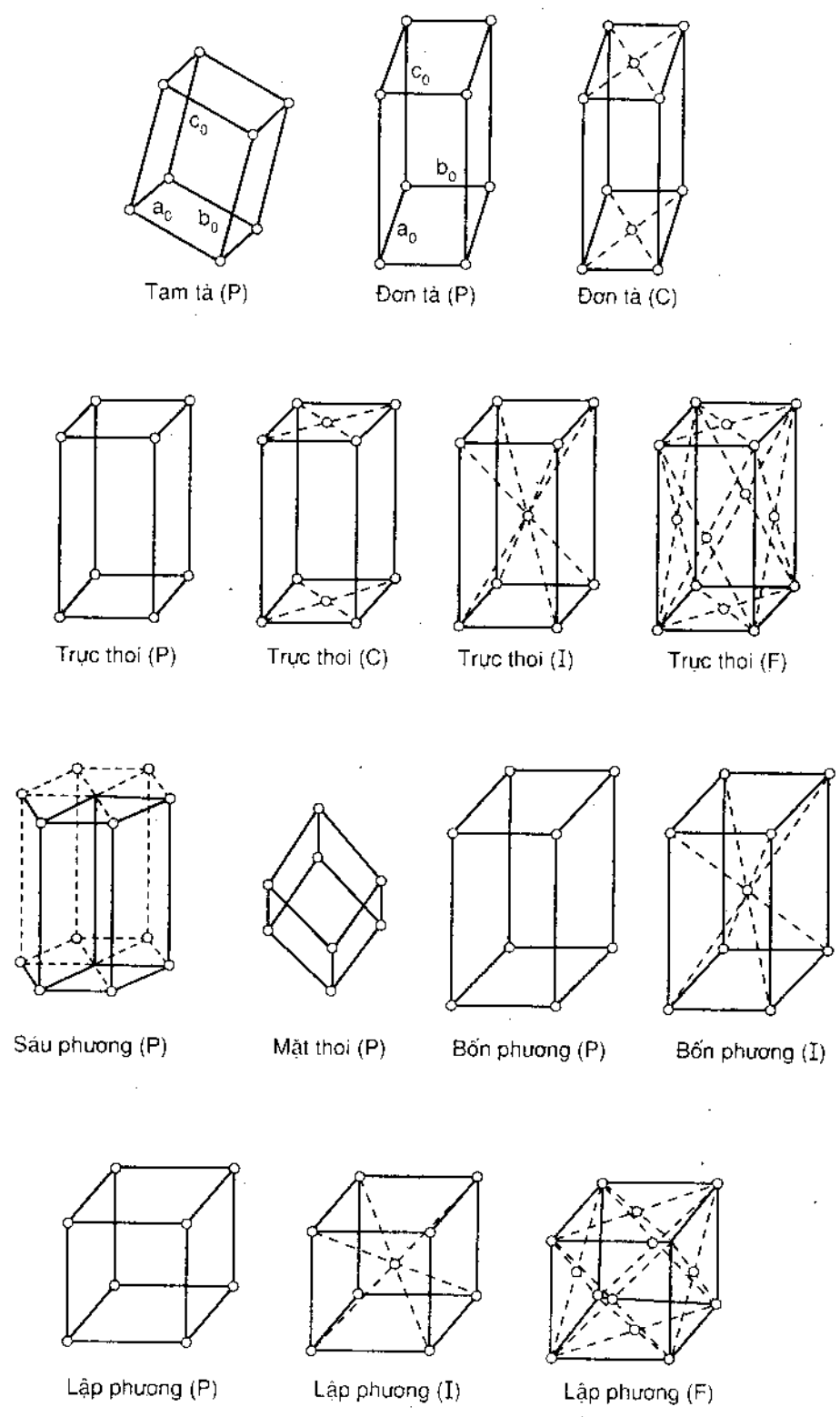
Đối với mạng lưới bốn phương chỉ có thể có các tế bào cơ bản đơn giản (P) và nội tâm (I).

Từ hình 13-6 ta thấy ngay là một tế bào cơ bản bốn phương đáy tâm có thể được chuyển thành (đồng nhất với) một tế bào cơ bản bốn phương đơn giản.

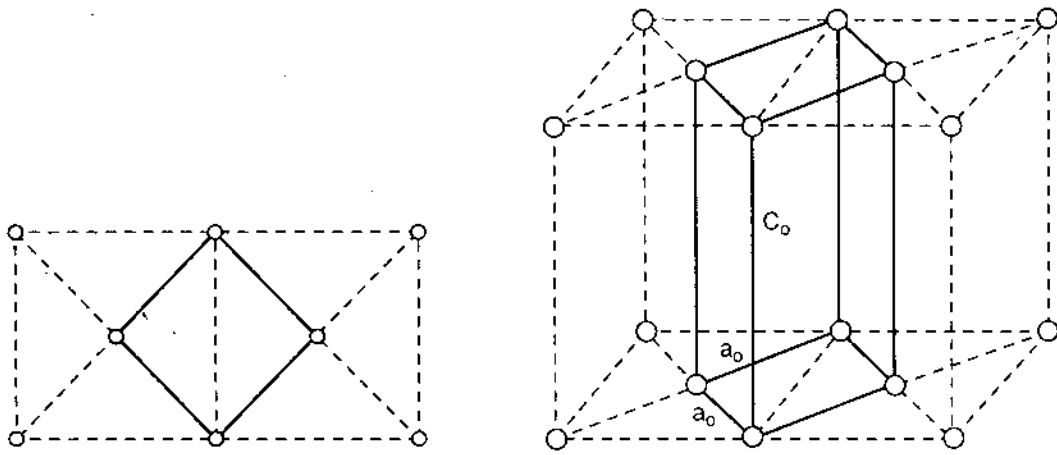
Đối với mạng lưới đơn tà chỉ có thể hình thành các tế bào cơ bản đơn giản và đáy tâm (C).

Hình 13-7 cho ta thấy là một tế bào cơ bản đơn tà đáy tâm (B) có thể được chuyển thành tế bào cơ bản đơn tà đơn giản (P).

Như được biểu diễn trong hình 13-5, các mạng lưới tam tà, mặt thoi và bốn phương chỉ có thể tạo thành các tế bào cơ bản đơn giản ; mạng lưới đơn tà có thể tạo thành tế bào cơ bản đơn giản (P) và tế bào cơ bản đáy tâm (C) ; đối với mạng lưới trực thoi ta có các tế bào cơ bản đơn giản (P), đáy tâm (C), mặt tâm (F) và nội tâm (I) ; đối với mạng lưới bốn phương ta có tế bào cơ bản đơn giản (P) và nội tâm (I) ; đối với mạng lưới lập phương ta có các tế bào cơ bản đơn giản (P), mặt tâm (F) và nội tâm (I).

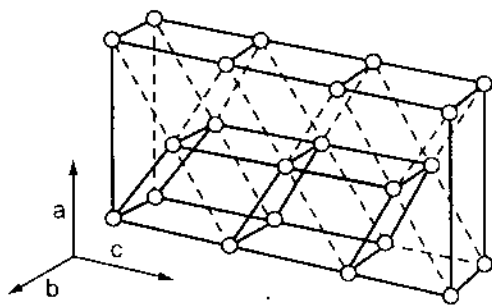


Hình 13-5. 14 Mạng lưới Bravais.

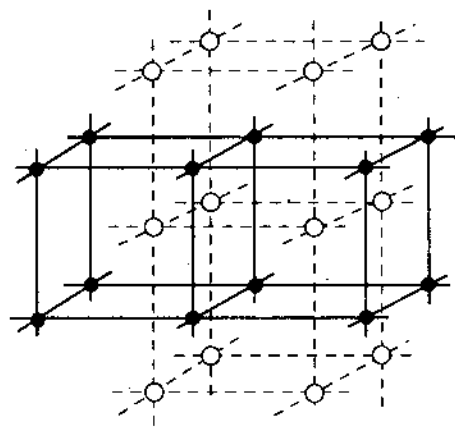


Hình 13-6. Tế bào cơ bản bốn phương đáy tâm đồng nhất với tế bào cơ bản bốn phương đơn giản.

Vì mạng lưới Bravais xuất hiện do sự tịnh tiến một điểm theo ba phương khác nhau nên tất cả các điểm mạng đều đồng nhất. Nếu tinh thể chỉ chứa một loại nguyên tử A (thí dụ: tinh thể kim loại) thì mỗi nguyên tử này có thể được coi là một điểm mạng của mạng lưới Bravais tương ứng. Nếu tinh thể chứa nhiều nguyên tử A, B, C... khác nhau thì ứng với mỗi loại nguyên tử có một mạng lưới Bravais và những mạng lưới này lồng vào nhau tạo thành mạng lưới tinh thể chung (mạng lưới Bravais kép). Trong tinh thể CsCl chẳng hạn (hình 13-8) mỗi loại ion Cs^+ và Cl^- tạo thành một mạng lưới Bravais lập phương đơn giản và hai mạng lưới này lồng vào nhau sao cho đỉnh của các tế bào do cùng một loại ion tạo nên nằm ở trọng tâm các tế bào tạo bởi loại ion khác dấu. Trong tinh thể NaCl mỗi loại ion tạo thành một mạng lưới Bravais lập phương mặt tâm. Hai mạng lưới này lồng vào nhau và nếu tịnh tiến một mạng lưới đi một đoạn $\frac{a_0}{2}$ (a_0 là chiều dài mỗi cạnh) theo một trục tinh thể thì mạng lưới này sẽ nằm

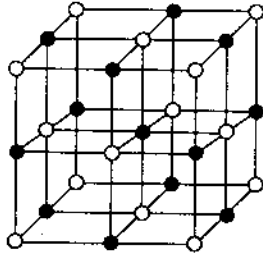


Hình 13-7. Tế bào cơ bản đơn tà đáy tâm B đồng nhất với tế bào cơ bản đơn tà đơn giản.

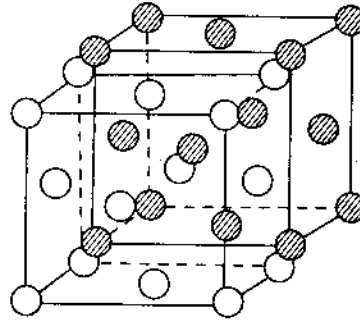


Hình 13-8. Hai mạng lưới lập phương đơn giản tạo bởi các ion Cs^+ và Cl^- ở trong tinh thể CsCl.

trùng với mạng lưới tạo bởi loại ion khác dấu (hình 13-9). Trong tinh thể ZnS (hình 13-10) mỗi loại ion cũng tạo thành một mạng lưới Bravais lập phương mặt tâm nhưng cách bố trí (vị trí tương đối) hai mạng lưới tạo bởi các ion Zn^{2+} và S^{2-} khác cách bố trí của hai mạng lưới tạo bởi các ion Na^+ và Cl^- trong tinh thể NaCl.



Hình 13-9. Hai mạng lưới lập phương mặt tâm tạo bởi các ion Na^+ ● và Cl^- ○ trong tinh thể NaCl.



Hình 13-10. Hai mạng lưới lập phương mặt tâm tạo bởi các ion Zn^{2+} ○ và S^{2-} ● trong tinh thể ZnS.

§ 3. TỌA ĐỘ VÀ CHỈ SỐ MILLER

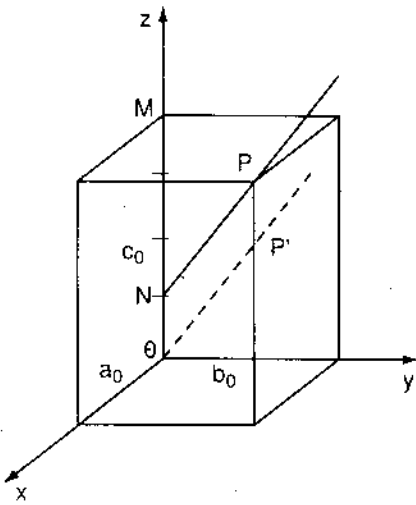
I - TỌA ĐỘ

Vị trí của một nguyên tử trong tế bào cơ bản được xác định bởi cặp ba tọa độ (x, y, z) của trọng tâm nguyên tử. Như đã được nói ở trên, trong tinh thể học các trục tọa độ x, y, z được thiết lập bằng cách kéo dài ba cạnh của tế bào cơ bản xuất phát từ một đỉnh của tế bào, được chọn làm gốc của hệ thống tọa độ. Người ta thường gọi trục song song với cạnh a_0 là trục x , trục song song với cạnh b_0 là trục y và trục song song với cạnh c_0 là trục z . Ở đây, chiều dài các cạnh a_0, b_0, c_0 của tế bào cơ bản được coi là đơn vị (trên các trục tọa độ tương ứng).

Trong hình 13-11 : tọa độ của điểm O là 000 ; tọa độ của điểm M là 001 ; tọa độ của điểm N là $00\frac{1}{4}$ tọa độ của điểm P là 111.

Đối với mạng lưới tinh thể CsCl, nếu ta chọn trọng tâm của ion Cs^+ làm gốc tọa độ thì tọa độ của Cs^+ là 000 và của Cl^- là $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (hình 13-8).

Đối với tinh thể NaCl, nếu trọng tâm của một ion Na^+ được chọn là điểm gốc của hệ thống tọa độ thì ta sẽ có tọa độ của các ion Na^+ và Cl^- như sau:



Hình 13-11. Tọa độ điểm và chỉ số của đường thẳng.

$$\text{Na}^+: 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$\text{Cl}^-: \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2}$$

Như ta đã biết, trong tinh thể NaCl, các ion Na^+ (cũng như các ion Cl^-) tạo thành mạng lưới lập phương mặt tâm. Trong trường hợp chung, bốn điểm mạng thuộc cùng một tế bào cơ bản lập phương mặt tâm đều có tọa độ:

$$0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

II - KÝ HIỆU VỀ PHƯƠNG

Một đường thẳng được xác định một cách đơn giản bằng tọa độ của hai điểm nằm trên đường thẳng đó. Vì trong một cấu trúc mạng, các phương song song hoàn toàn đồng nhất với nhau nên bất cứ đường thẳng nào cũng có thể tịnh tiến đưa về gốc tọa độ: Thí dụ đường thẳng NP có thể đưa về vị trí tương đương OP'. Vì vậy, phương của một đường thẳng được xác định một cách đơn giản khi biết tọa độ của một điểm nằm trên đường thẳng đã được tịnh tiến và không trùng với điểm gốc tọa độ. Trên hình

13-11, điểm P' có tọa độ là $1 \ 1 \ \frac{3}{4}$. Vì tỷ số những tọa độ của tất cả các điểm trên cùng

một đường thẳng đều bằng nhau nên các chỉ số trên có thể biến đổi thành những số nguyên nhỏ nhất 4, 4, 3 hay nói một cách khác, một điểm có tọa độ là 4, 4, 3 cũng nằm trên đường thẳng OP'. Vì vậy, phương OP' (cũng chính là NP) thường được ký hiệu là: $[4 \ 4 \ 3]$. Đối với các trục tinh thể ta sẽ có các chỉ số:

$$[100] = \text{trục } a; [010] = \text{trục } b; [001] = \text{trục } c.$$

III - CHỈ SỐ MILLER

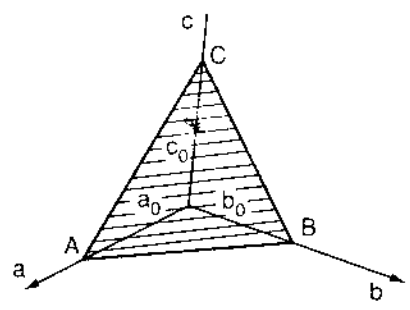
Để mô tả vị trí các mặt lưới trong tinh thể người ta sử dụng các chỉ số Miller (hkl).

Như đã được nói ở trên, đối với hệ tọa độ được sử dụng trong tinh thể học, các cạnh a_0, b_0, c_0 của tế bào cơ bản được chọn làm đơn vị cho các trục tọa độ tương ứng.

Ta thí dụ mặt phẳng ABC cắt trục a tại a_0 , cắt trục b tại b_0 và cắt trục c tại $2c_0$. Vì a_0, b_0, c_0 được chọn làm đơn vị nên mặt phẳng này cắt các trục a, b, c trên các đoạn 1,

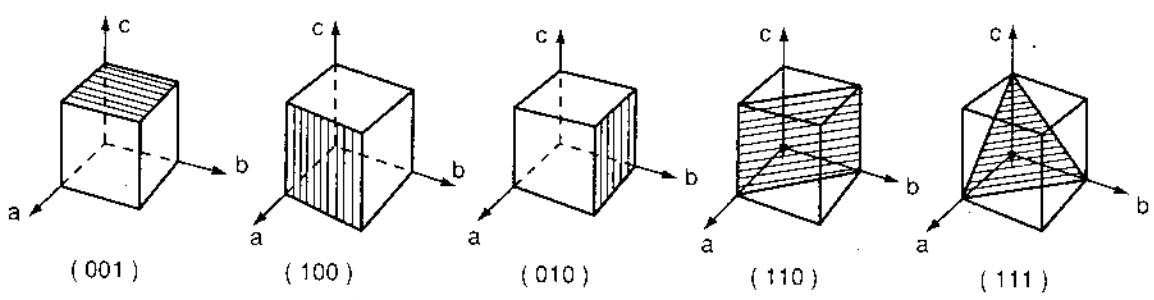
1, 2. Trước hết ta thành lập trị số nghịch đảo của các hệ số trên và ta có: $\frac{1}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2}$.

Tiếp theo ta nhân những phân số thu được với bội số chung nhỏ nhất của các mẫu số và sẽ được các số nguyên 2, 2, 1. Mặt phẳng ABC trên được gọi là mặt (221). $(hkl) = (221)$ là chỉ số Miller của mặt phẳng ABC. Trong trường hợp tổng quát, chỉ số ứng với trục a được ký hiệu là h , chỉ số ứng với trục b được ký hiệu là k và chỉ số ứng với trục c được ký hiệu là l .

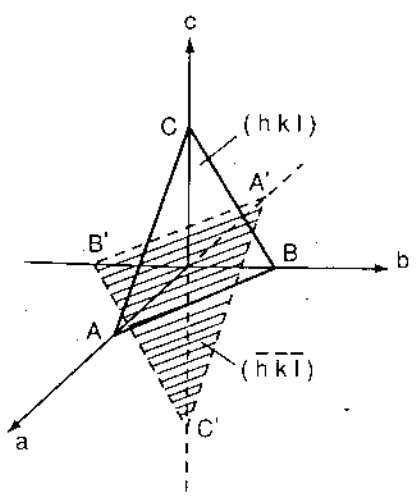


Hình 13-12. Chỉ số Miller (hkl) của mặt lưới trong tinh thể.

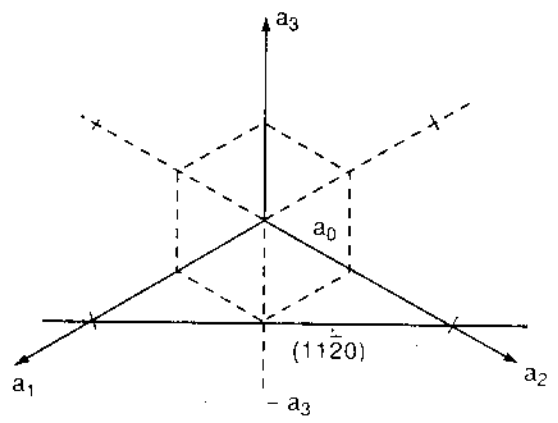
Nếu điểm cắt tại một trục nào đó nằm ở vô cực, nghĩa là mặt phẳng nằm song song với trục trên thì chỉ số tương ứng sẽ là 0. Những chỉ số Miller của một số mặt phẳng quan trọng của mạng lưới lập phương được trình bày trong hình 13-13. Nếu mặt phẳng cắt trục tọa độ về phần âm sẽ có chỉ số âm. Chỉ số âm được ký hiệu là \bar{h} , \bar{k} hay \bar{l} (hình 13-14).



Hình 13-13. Những chỉ số Miller của một số mặt lưới quan trọng trong mạng lưới lập phương.



Hình 13-14. Chỉ số Miller âm $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$.



Hình 13-15. Mặt lưới $(11\bar{2}0)$ trong mạng lưới sáu phương.

Sự ghi chỉ số của mặt lưới trong hệ sáu phương thực hiện một cách hơi khác. Ở đây trong mặt phẳng vòng sáu (hình 13-15) theo chiều của các đường chéo ta có các trục a_1, a_2, a_3 với cùng kỳ tịnh tiến a_0 và thẳng góc với các trục trên là trục c với chu kỳ

tính tiến c_0 . Ứng với các trục trên ta có chỉ số Miller (hkl) . Mặt phẳng được vẽ trong hình 13-15 cắt trục a_1 tại $2a_0$, cắt trục a_2 tại $2a_0$, cắt trục a_3 tại $-1a_0$, và cắt trục c tại vô cực. Đối với mặt phẳng này ta có:

$$h : k : i : l = \frac{1}{1} : \frac{1}{1} : -\frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} = 1 : 1 : -2 : 0$$

và do đó: $(hki) = (11\bar{2}0)$

giữa h , k và i ta có hệ thức: $h + k = -i$.

Mặt phẳng song song với mặt đáy sáu phương và cắt trục c sẽ có chỉ số (0001) .

§ 4. TÍNH CHẤT ĐỐI XỨNG CỦA TINH THỂ

Nếu không đi sâu vào cấu trúc nội tại của tinh thể mà chỉ xét hình dạng bề ngoài thì tinh thể được coi là một hệ có một kích thước không gian hữu hạn.

Như chúng ta đã biết, đối với những hệ hữu hạn có hai loại cơ bản về các phép biến đổi đối xứng: *phép quay* hệ chung quanh một trục xác định với một góc quay xác định và *phép phản chiếu* hệ tại một mặt phẳng xác định. Mỗi phép biến đổi đối xứng khác có thể được biểu diễn là sự tổ hợp của các loại đối xứng cơ bản trên. Đối với tinh thể, ngoài hai phép đối xứng cơ bản trên còn hai phép đối xứng khác là phép đảo chuyển và phép quay đảo chuyển.

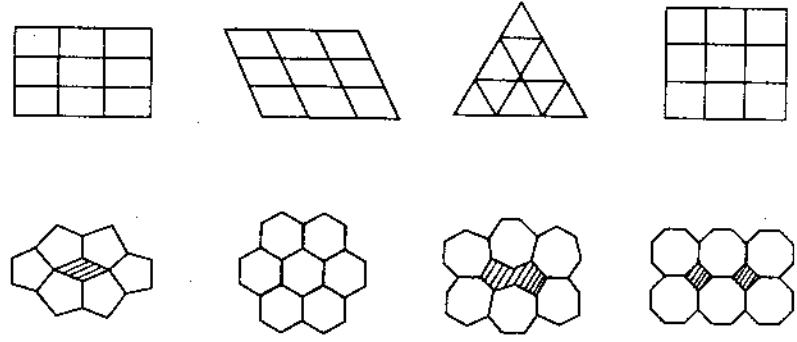
Phép đảo chuyển qua một tâm là sự tổ hợp của phép quay bậc 2 và phép phản chiếu qua mặt phẳng góc với trục quay trên. Điều đó có nghĩa là một điểm của hệ thống được phản chiếu qua giao điểm của trục đối xứng và mặt đối xứng. Một hệ sẽ có một tâm đối xứng nếu hệ có tính chất đối xứng đối với phép biến đổi trên.

Phép quay đảo chuyển là sự tổ hợp của phép quay và phép đảo chuyển. Phép quay đảo chuyển bậc 2 tương đương với một phép phản chiếu qua mặt phẳng thẳng góc với trục quay trên.

Choenfiles (Xon-ơ-li-xơ) không dùng phép quay đảo chuyển mà thay bằng phép phản chiếu quay. *Phép phản chiếu quay* là sự tổ hợp của phép quay và phép phản chiếu qua mặt phẳng thẳng góc với trục quay. Phép quay đảo chuyển và phản chiếu quay dẫn đến cùng một kết quả. Phép phản chiếu quay bậc 2 có tác dụng như một phép đảo chuyển qua tâm hay một phép quay đảo chuyển bậc 1. Phép phản chiếu quay bậc 1 có tác dụng như một phép quay đảo chuyển bậc 2 hay một phép phản chiếu đơn thuần qua mặt phẳng thẳng góc với trục quay ($S_2 = \bar{1} =$ đảo chuyển, $S_1 = \bar{2} = m$). Ký hiệu quốc tế đối với mặt phản chiếu là m (do tiếng Pháp "miroir" và các ký hiệu quốc tế đối với các trục quay đảo chuyển bậc 1, bậc 2, bậc 3, bậc 4, bậc 6 là

$\overline{1}, \overline{2}, \overline{3}, \overline{4}, \overline{6}$

Đối với một tinh thể, số yếu tố đối xứng có thể có ít hơn nhiều so với phân tử. Một mặt, vì hình dạng của tinh thể có quan hệ chặt chẽ với cấu trúc nội tại của tinh thể (các mặt ngoài của tinh thể ứng với các mặt lưới của mạng lưới không gian) và mặt khác, do đặc điểm về cấu trúc nội tại của tinh thể (sự phân bố của cấu tử trong tinh thể có tính chất tuần hoàn thành mạng lưới) nên đối với tinh thể chỉ có thể có các trục đối xứng bậc 1, bậc 2, bậc 3, bậc 4 và bậc 6 mà không có thể có trục đối xứng bậc 5 hay bậc cao hơn 6. Từ hình 13-16 ta thấy một mặt phẳng không thể được lấp đầy (không còn chỗ trống) bằng những hình 5 cạnh đều hay những đa giác n cạnh đều với $n > 6$. Các trục đối xứng này không thể tồn tại cùng với tính chất tuần hoàn của cấu trúc



Hình 13-16. Sự lấp đầy mặt phẳng bằng những đa giác đồng nhất n cạnh.

tinh thể.




Những ký hiệu của các trục quay đảo chuyển được tóm tắt trong bảng 13-2 và bảng 13-3.

Bảng 13-2.

Ký hiệu trong hình vẽ	Bậc của trục quay	Ký hiệu quốc tế (Hermann - Mauguin)	Ký hiệu Schoenflies
◆	1	1	C_1
▲	2	2	C_2
▲	3	3	C_3
■	4	4	C_4
⬡	6	6	C_6

Ký hiệu của các trục quay

Bảng 13-3.

Ký hiệu trong hình vẽ	Trục quay đảo chuyển	Ký hiệu quốc tế	Ký hiệu Schoenflies
	Trục quay đảo chuyển bậc 1 đồng nhất với tâm đối xứng	$\bar{1}$	$C_1 = S_2$
	Trục quay đảo chuyển bậc 1 đồng nhất với mặt đối xứng	$\bar{2}$ hay m	$C_s = S_1$
	Trục quay đảo chuyển bậc 3	$\bar{3}$	$C_{3i} = S_6$
	Trục quay đảo chuyển bậc 4	$\bar{4}$	S_4
	Trục quay đảo chuyển bậc 6	$\bar{6}$	$C_{3h} = S_3$

Ký hiệu của các trục quay đảo chiều

Như chúng ta đã biết, những tổ hợp khả dĩ của các yếu tố đối xứng trên được gọi là những *nhóm điểm*. Những loại tinh thể có một đối xứng nhóm xác định được coi là thuộc vào một *họ tinh thể* (hay một lớp tinh thể) xác định. Điều đó có nghĩa là những loại tinh thể với đối xứng nhóm như nhau thuộc cùng một họ tinh thể. Sự tổ hợp của các yếu tố đối xứng khả dĩ cho ta tất cả *32 họ tinh thể*.

Trong phép tổ hợp, người ta xuất phát từ những họ tinh thể có đối xứng đơn giản nhất (thí dụ họ tinh thể có trục đối xứng bậc 1, bậc 2, bậc 3, bậc 4, bậc 6) rồi lần lượt thêm vào những yếu tố đối xứng khác (chẳng hạn từ họ 2 với một trục quay bậc 2 ta sẽ có họ $2/m$ bằng cách đưa thêm một mặt phản chiếu thẳng góc với trục trên).

Ta cần nhớ rằng, có những yếu tố đối xứng không độc lập với nhau và do đó sự tồn tại của một yếu tố đối xứng này là hệ quả tất yếu của sự tồn tại các yếu tố đối xứng khác. Trong những trường hợp này, nhiều tổ hợp đều cùng dẫn đến một kết quả, nghĩa là chỉ ứng với một họ tinh thể (vì vậy số họ tinh thể không quá lớn). Dưới đây ta xét một thí dụ. Theo một định lý về sự tổ hợp các yếu tố đối xứng thì nếu trong một tinh thể đã có hai trong ba yếu tố đối xứng sau đây:

- tâm đối xứng,
- trục đối xứng bậc chẵn,
- mặt đối xứng thẳng góc với trục đối xứng

thì phải có yếu tố đối xứng thứ ba.

Ta giả thiết trong một tinh thể có trục đối xứng bậc chẵn TT' và tâm đối xứng I (hình 13-17). Ta cần chứng minh là tinh thể này cũng phải có mặt đối xứng thẳng góc với trục đối xứng trên.

Ta vẽ một mặt phẳng P thẳng góc với trục đối xứng T . Một trục đối xứng bậc chẵn bao giờ cũng chứa đựng trong nó một trục đối xứng bậc 2. Do đó, từ điểm A_1 ta có thể suy ra A_2 . Mặt khác, vì I là tâm đối xứng nên từ A_2 ta có thể suy ra A_3 bằng cách cho A_2 đảo chuyển qua tâm I .

Từ đó ta có:

$$\hat{I}_1 = \hat{I}_2 = \hat{I}_5 \tag{1}$$

$$\text{và } IA_1 = IA_2 = IA_5 \tag{2}$$

Ta gọi H là giao điểm của đường thẳng A_1A_3 và mặt phẳng P .

Vì IH nằm trong mặt phẳng P nên $IH \perp TT'$ và do đó:

$$\hat{I}_2 + \hat{I}_3 = \hat{I}_4 + \hat{I}_5 \tag{3}$$

Từ (1) và (3) ta có: $\hat{I}_3 = \hat{I}_4$.

Hai tam giác IA_1H và IA_3H bằng nhau vì:

$$IA_1 = IA_3; \hat{I}_3 = \hat{I}_4; IH \text{ chung.}$$

Do đó, ta có $\hat{H}_1 = \hat{H}_2 = 90^\circ$ và $A_1H = A_3H$.

Điều đó có nghĩa là P phải là mặt đối xứng và từ A_1 ta cũng có được A_3 bằng cách cho phản chiếu qua mặt P .

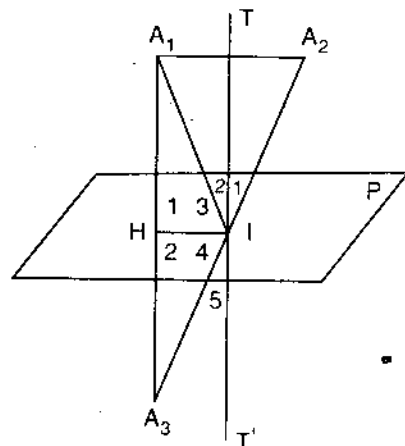
Một cách tương tự, ta chứng minh cho hai trường hợp còn lại.

Từ định lý trên, ta thấy 4 tổ hợp: (tâm đối xứng, mặt đối xứng) (tâm đối xứng, trục đối xứng) (trục đối xứng, mặt đối xứng) (tâm đối xứng, trục đối xứng, mặt đối xứng) đều cũng dẫn đến một kết quả, nghĩa là 4 tổ hợp khác nhau trên chỉ có một họ tinh thể, (nếu là trục đối xứng bậc 2 ta sẽ có họ $2/m$).

Để cụ thể hóa ta xét một số nhóm điểm và trước hết là những nhóm điểm đơn giản nhất.

Ứng với các trục đối xứng bậc 1, 2, 3, 4, 6 ta có các nhóm 1, 2, 3, 4 và 6 (các nhóm này chỉ có một trục quay X). Tiếp theo là các nhóm chỉ có một trục quay đảo chuyển \bar{X} . Đó là những nhóm $\bar{1}, \bar{2} = m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ (nhóm có một và chỉ có một mặt đối xứng được ký hiệu là m).

Sau đó ta xét tổ hợp: trục quay + mặt đối xứng thẳng góc với trục quay (ký hiệu



Hình 13-17. Tinh thể có tâm đối xứng I , trục đối xứng bậc chẵn TT' thì sẽ có mặt đối xứng P .

chung là X/m). Ở đây ta có: ($1/m = \bar{2}$), $2/m$, ($3/m = 6$), $4/m$, $6/m$. (Những nhóm $1/m$ và $3/m$ đã được nói đến ở trên).

Khả năng tổ hợp khác là: trục quay + mặt đối xứng chứa trục quay (những mặt phẳng này được lập lại ứng với bậc của trục quay) với ký hiệu chung là Xm . Đó là những nhóm ($1m = \bar{2}$), $2m$ (ký hiệu quốc tế là $mm2$), $3m$, $4mm$, $6mm$.

Ứng với các tổ hợp: trục quay đảo chuyển + mặt đối xứng chứa trục quay ta có các nhóm $X\bar{m}$ như ($1\bar{m} = 2/m$), ($2\bar{m} = 2m$), $3\bar{m}$, $4\bar{m}$ (ký hiệu quốc tế là $42m$), $6\bar{m}$ (ký hiệu $6m2$).

Tiếp theo ta xét tổ hợp: trục quay X + các trục quay bậc 2 thẳng góc với trục X và được lập lại tương ứng với bậc của X (ký hiệu chung là $X2$). Đó là những nhóm: ($12 = 2$), 222 (từ hai trục quay xuất hiện trục quay thứ 3), 32 , 422 và 622 .

Ứng với các nhóm X/m còn có thể có thêm những mặt đối xứng chứa trục X (ký hiệu X/mm). Ở đây ta có các nhóm: ($1/mm = 2m$), $2/mm$ (ký hiệu quốc tế: mmm), ($3/mm = 6m$), $4/mm$ và $6/mm$.

Ký hiệu của 32 nhóm điểm (hệ tinh thể) thuộc 7 hệ tinh thể được ghi trong bảng 13-4.

Hệ tinh thể	Số thứ tự	Ký hiệu	
		Schoenflies	Quốc tế
Tam tà	1	C_1	1
	2	C_2	$\bar{1}$
Đơn tà	3	C_2	2
	4	C_s	m
	5	C_{2h}	$2/m$
Trục thoi	6	D_2	$2\ 2\ 2$
	7	C_{2v}	$m\ m\ 2$
	8	D_{2h}	$m\ m\ m$
	9	C_4	4
Bốn phương	10	S_4	$\bar{4}$
	11	C_{4h}	$4/m$
	12	D_4	$4\ 2\ 2$
	13	C_{4v}	$4\ m\ m$
	14	D_{2d}	$4\ 2\ m$
	15	D_{4h}	$4/m\ m\ m$

Hệ tinh thể	Số thứ tự	Ký hiệu	
		Schoenflies	Quốc tế
Mặt thoi	16	C_3	3
	17	C_{3i}	$\bar{3}$
	18	D_3	32
	19	C_{3v}	3 <i>m</i>
	20	D_{3d}	$\bar{3} m$
Sáu phương	21	C_6	6
	22	C_{3h}	$\bar{6}$
	23	C_{6h}	6/ <i>m</i>
	24	D_6	6 2 2
	25	C_{6v}	6 <i>m m</i>
	26	D_{3h}	$\bar{6} m 2$
	27	D_{6h}	6/ <i>m m m</i>
Lập phương	28	T	2 3
	29	T_h	<i>m</i> 3
	30	O	4 3 2
	31	T_d	$\bar{4} 3 m$
	32	O_h	<i>m</i> 3 <i>m</i>

Bảng 13-4.

32 họ tinh thể

32 nhóm điểm có thể được biểu diễn bằng phương pháp giải tích. Tác dụng của một phép đối xứng, thí dụ từ một điểm xyz đưa đến điểm $x'y'z'$ có thể được biểu diễn một cách tổng quát bằng hệ thống các phương trình biến đổi sau đây :

$$x' = s_{11}x + s_{12}y + s_{13}z$$

$$y' = s_{21}x + s_{22}y + s_{23}z$$

$$z' = s_{31}x + s_{32}y + s_{33}z$$

Từ đó, phương pháp đối xứng có thể đặc trưng một cách đơn giản bằng ma trận :

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \end{pmatrix}$$

$$s_{31} \quad s_{32} \quad s_{33}$$

Đối với phép biến đổi đồng nhất chẳng hạn ta có thể biểu diễn bằng ma trận sau :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Một cách tương tự ta có:

$$\bar{1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad 2 (\parallel \text{ trục } b) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$m [\text{ở mặt } (010)] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad 4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Đối với những phép biến đổi nối tiếp có thể biểu diễn dưới dạng nhân các ma trận tương ứng :

Thí dụ:

$$2/m = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \bar{1}$$

Trong đó phép nhân hai ma trận được định nghĩa như sau:

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix}$$

với

$$r_{kl} = \sum_{i=1}^3 s_{ki} t_{il}$$

Ta cũng dễ dàng thấy là định thức của một ma trận đối xứng luôn luôn bằng 1 đối với phép quay và bằng -1 đối với phép phản chiếu (bao gồm cả phép đảo chuyển).

Cách biểu diễn ma trận rất thuận lợi trong việc xác định vị trí các điểm hay các mặt tương đương đối xứng.

Thí dụ, đối với nhóm điểm $2/m$ thì từ những ma trận tương ứng ta có các hệ tọa độ sau:

$$2 : xyz ; \bar{x} \ y \ \bar{z}$$

và

$$m : x \ \bar{y} \ z ; \bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z}$$

Từ đó ta thấy ngay là 4 điểm trên, từng đôi một có quan hệ nghịch đảo đối với nhau. Nếu chuyển sang nhóm mmm thì ta còn phải thêm một phép đối xứng khác, thí dụ:

$$m [|| (001) | = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Như vậy, ngoài các điểm của nhóm $2/m$ ta còn có các hệ tọa độ:

$$\begin{aligned} x & \ y \ \bar{z} & ; & \ \bar{x} \ y \ z \\ x & \ \bar{y} \ \bar{z} & ; & \ \bar{x} \ \bar{y} \ z \end{aligned}$$

Ở đây ta cũng thấy các điểm trên, từng đôi một có một tâm đảo chuyển.

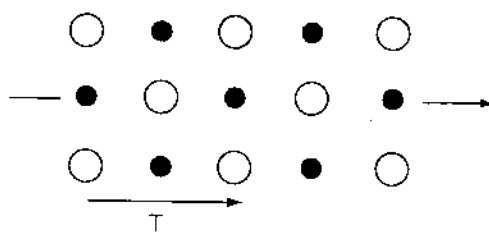
Đối với các chỉ số Miller ta cũng có quan hệ tương tự. Thí dụ, đối với nhóm mmm ta sẽ có 8 mặt phẳng với dạng sau đây:

$$\begin{aligned} h \ k \ l & ; \ \bar{h} \ k \ l & ; \ h \ \bar{k} \ l & ; \ h \ k \ \bar{l} \\ \bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l} & ; \ h \ \bar{k} \ \bar{l} & ; \ \bar{h} \ k \ \bar{l} & ; \ \bar{h} \ \bar{k} \ l \end{aligned}$$

Như ta đã biết, có sự tương ứng giữa cấu trúc nội tại và hình dạng bên ngoài của tinh thể và trước hết là sự tương ứng về mặt đối xứng. Tính đối xứng của hình dạng tinh thể bên ngoài phản ánh tính đối xứng của cấu trúc nội tại tinh thể.

Chúng ta cũng đã biết, trong tinh thể, các phân tử, nguyên tử hay ion được phân bố một cách tuần hoàn tạo thành những tế bào cơ bản đồng nhất. Nếu đi sâu vào cấu trúc nội tại của tinh thể thì tinh thể được coi là một môi trường bất liên tục. Ứng với một yếu tố đối xứng xác định có vô số những yếu tố đối xứng cùng loại song song với nó. Thí dụ, đối với tinh thể NaCl, thẳng góc với một mặt lập phương có trục đối xứng bậc 4 và nếu đi sâu vào kiến trúc bên trong của tinh thể thì qua mỗi ion Cl^- hay Na^+ ta cũng có một trục đối xứng bậc 4 và như vậy trong tinh thể có vô số trục đối xứng song song. Do tính chất tuần hoàn của cấu trúc tinh thể nên nếu tịnh tiến mạng lưới theo một phương xác định thì sau một chu kỳ T các nguyên tử lại đến nằm trùng với các nguyên tử cùng loại. Phương tịnh tiến trên gọi là trục tịnh tiến. Ngoài các phép biến đổi đối xứng cơ bản của hệ hữu hạn là phép quay và phép phản chiếu thì đối với tinh thể còn phép biến đổi đối xứng cơ bản khác là **phép tịnh tiến**. Ngoài ra, sự tổ hợp của phép tịnh tiến với các phép quay và phép phản chiếu ta còn có phép quay tịnh tiến (phép xoắn ốc) và phép phản chiếu trượt.

Như đã nói ở trên, sự tác dụng đồng thời của một phép quay và phép tịnh tiến cho ta **phép quay tịnh tiến** hay phép xoắn ốc.



Trục quay khi đó được gọi là **trục xoắn ốc**. Ứng với bậc của trục quay bằng 2, 3, 4 và 6 ta có các trục xoắn ốc bậc 2, 3, 4 và 6, ứng với những góc quay bằng 180° , 120° , 90° và 60° .

Trong hình 13-19 điểm A_1 sẽ đến nằm trùng với điểm A_2 khi ta thực hiện một phép 360°

Hình 13-18. Phép tịnh tiến trong tinh thể.

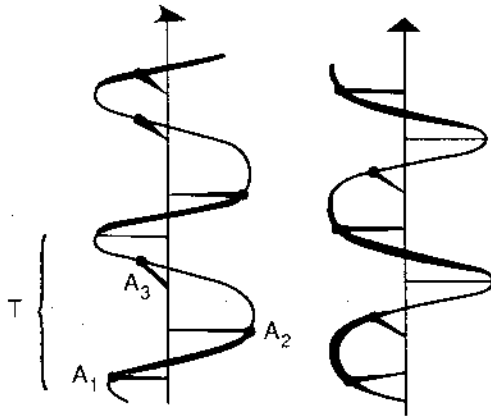
quay bằng $\frac{2\pi}{3} = 120^\circ$ và đồng thời một phép

tịnh tiến một đoạn bằng $\frac{c_0}{3}$. Trục quay trên

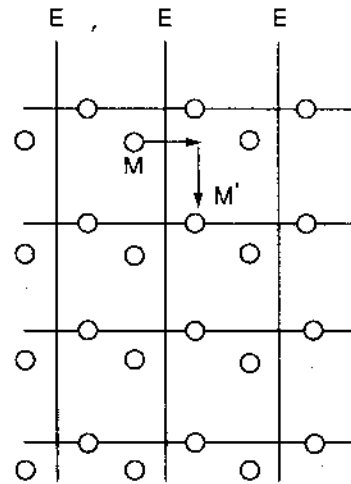
là trục xoắn ốc bậc 3.

Ứng với hai chiều khác nhau (quay phải, quay trái), trục xoắn ốc trên có ký hiệu khác nhau.

Khi kết hợp một phép phản chiếu qua một mặt phẳng và một phép tịnh tiến theo phương song song với mặt đối xứng trên ta có **phép phản chiếu trượt** và mặt phẳng khi đó được gọi là **mặt ảnh trượt** hay **mặt phản chiếu trượt**.



Hình 13-19. Trục xoắn ốc bậc 3
(quay phải)
(quay trái)



Hình 13-20. Phép phản chiếu trượt trong tinh thể.

Trong hình 13-20, ta có một dãy mặt phản chiếu trượt E nằm thẳng góc với mặt lưới P của một mạng lưới tinh thể. Điểm M sẽ đến nằm trùng với điểm M' khi ta cho phản chiếu qua E và cho tịnh tiến trên phương song song với mặt đối xứng E.

Như ta đã thấy, đối với cấu trúc tinh thể thì ngoài các phép đối xứng điểm còn phép tịnh tiến và từ đó còn phép quay tịnh tiến cũng như phép phản chiếu trượt.

Như đã được nói ở trên, sự tổ hợp các yếu tố đối xứng điểm (đối với hệ hữu hạn) cho ta 32 nhóm điểm (họ tinh thể). Một cách tương tự, sự tổ hợp của các yếu tố đối xứng cấu trúc (các yếu tố đối xứng điểm, trục tịnh tiến, trục xoắn ốc, mặt ảnh trượt) cho ta tất cả 230 khả năng được gọi là những **nhóm không gian**^(*).

(*) Xem "International Tables for X - ray Crystallography", tập I, 1952.

Chương 14

SỰ SẮP XẾP CÁC QUẢ CẦU KHÍT NHẤT

§ 1. SỰ SẮP XẾP CÁC QUẢ CẦU ĐỒNG NHẤT

Trong chương sau chúng ta sẽ đi sâu hơn vào vấn đề liên kết và cấu trúc tinh thể. Trong nhiều trường hợp, tinh thể được cấu tạo bằng những cấu tử được coi như là những quả cầu đồng nhất có bán kính xác định (thí dụ: tinh thể kim loại) nằm tiếp xúc với một số nhất định các quả cầu láng giềng được gọi là **số phối trí**.

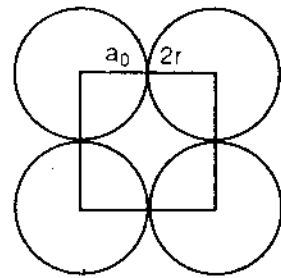
Người ta thường gọi tỷ số giữa thể tích chiếm bởi các quả cầu trong một tế bào cơ bản và thể tích của toàn bộ tế bào cơ bản là **mật độ sắp xếp tương đối P**.

$$P = \frac{V_c}{V_{t.b}}$$

Nếu ta giả dụ các quả cầu với bán kính là r được phân bố trong một mạng lưới lập phương đơn giản với hằng số mạng là a_0 thì ta sẽ có:

$$P = \frac{4\pi r^3}{3(2r)^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52$$

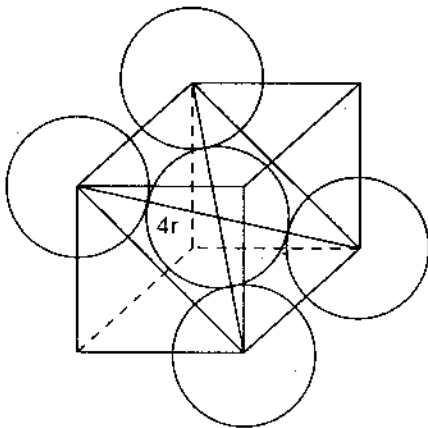
(xem hình 14-1). Trong trường hợp này, khoảng không gian tự do chiếm 48% thể tích toàn bộ. Số phối trí ở đây là 6.



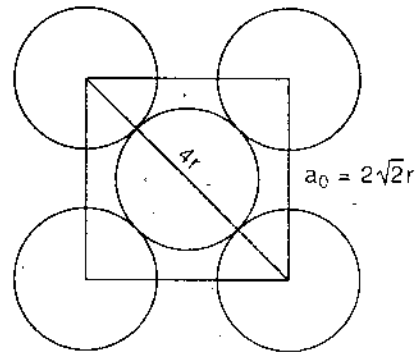
Hình 14-1. Mặt (100) của mạng lưới lập phương đơn giản

Đối với mạng lưới lập phương nội tâm, mỗi tế bào chứa 2 quả cầu. Từ hình 14-2 ta có:

$$P = \frac{2 \cdot 4\pi r^3 \cdot 3\sqrt{3}}{3(4r)^3} = 0,68$$



Hình 14-2. Mặt (110) của mạng lưới lập phương nội tâm



Hình 14-3. Mặt (100) của mạng lưới lập phương mặt tâm

Với số phối trí là 8 giá trị của P tăng lên 68% và khoảng không gian tự do giảm xuống 32% thể tích toàn bộ.

Trong trường hợp các quả cầu được phân bố trong một mạng lưới lập phương mặt tâm thì mỗi tế bào cơ bản chứa 4 quả cầu.

Từ sự khảo sát mặt lưới (100) như được vẽ trong hình 14-3 ta dễ dàng xác định được quan hệ giữa bán kính quả cầu và hằng số mạng và từ đó tính được giá trị của P .

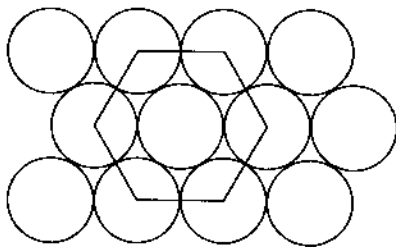
$$P = \frac{4 \cdot 4\pi r^3}{3 \cdot 8 \cdot 2\sqrt{2} r^3} = 0,74 \quad (a_0 = 2\sqrt{2} r)$$

Với số phối trí là 12 giá trị của P tăng lên 74%. Khi đó các quả cầu chiếm cứ một thể tích khá di lớn nhất. Vì vậy người ta nói đến **sự sắp xếp các quả cầu khít nhất**.

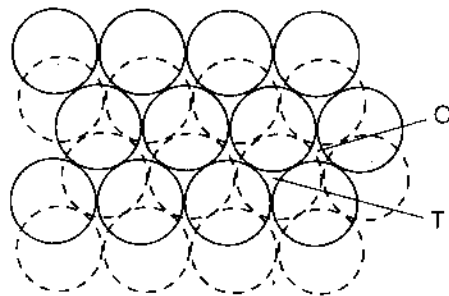
§ 2. SỰ SẮP XẾP CÁC QUẢ CẦU SÁU PHƯƠNG VÀ LẬP PHƯƠNG KHÍT NHẤT

Theo một nguyên lý được gọi là nguyên lý sắp xếp khít nhất thì khi không có điều kiện định hướng của lực liên kết, các cấu tử của tinh thể có khuynh hướng sắp xếp sao cho khoảng không gian tự do có thể tích nhỏ nhất. Nếu các cấu tử được coi là những quả cầu đồng nhất có một bán kính xác định thì có thể có hai cách sắp xếp khít nhất. Cách thứ nhất được gọi là cách sắp xếp các quả cầu sáu phương khít nhất và cách sắp xếp thứ hai được gọi là cách sắp xếp các quả cầu lập phương khít nhất.

Ứng với sự sắp xếp khít nhất, đối với cả hai loại sắp xếp được nói ở trên, các quả cầu trên mỗi lớp được phân bố sao cho mỗi quả cầu tiếp xúc với 6 quả cầu khác như được trình bày trong hình 14-4. Một sự phân bố khít hơn là không thể có.



Hình 14-4. Sự phân bố các quả cầu trên mỗi lớp.

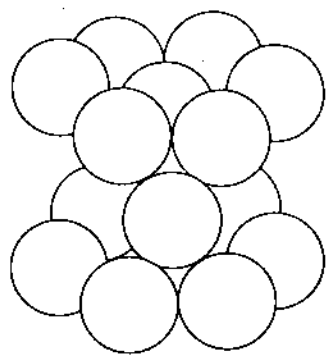


Hình 14-5. Sự sắp đặt lớp thứ hai trên lớp thứ nhất.

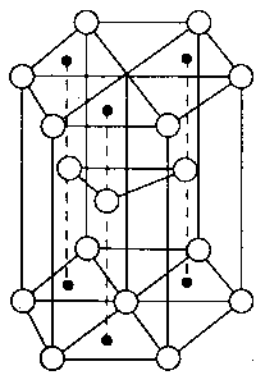
Cũng ứng với sự sắp xếp khít nhất, lớp thứ hai (lớp B) sẽ được đặt lên lớp thứ nhất (lớp A) sao cho các quả cầu của lớp trên đều nằm ở những vị trí lõm xuống ở giữa ba quả cầu thuộc lớp thứ nhất (hình 14-5). Với sự sắp xếp trên, ta thấy xuất hiện hai loại "hốc" (khoảng không gian trống), mà ta sẽ nói kỹ hơn ở dưới. Hốc thuộc loại thứ nhất được gọi là **hốc tứ diện T** và hốc thuộc loại thứ hai được gọi là **hốc bát diện O** :

Từ hình vẽ ta thấy là ứng với sự sắp xếp khít nhất, đối với sự phân bố của lớp thứ ba có thể có hai khả năng :

Các quả cầu thuộc lớp thứ ba chiếm vị trí các hốc T nghĩa là nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp thứ nhất (A) và cứ thế tiếp theo, các quả cầu thuộc lớp thứ tư nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp thứ hai (B), v.v... (hình 14-6). Thứ tự các lớp như vậy có thể được ký hiệu là ABABAB... Từ đó ta có một cấu trúc sáu phương và sự phân bố này được gọi là sự **sắp xếp quả cầu sáu phương khít nhất**. Tế bào cơ bản (hình 14-7) được hình thành bởi hai mạng lưới Bravais sáu phương.

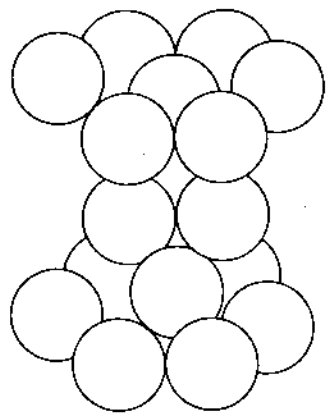


Hình 14-6. Sự sắp xếp các quả cầu sáu phương khít nhất.

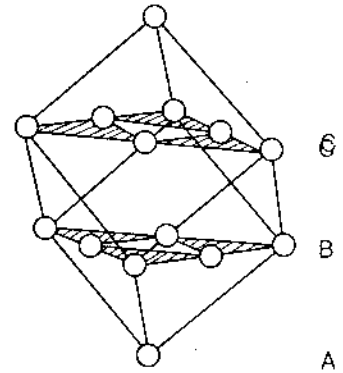


Hình 14-7. Tế bào cơ bản đối với sự sắp xếp sáu phương khít nhất.

- Đối với khả năng thứ hai, lớp thứ ba được chồng lên lớp thứ hai sao cho các quả cầu của lớp này (lớp thứ ba) không nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp thứ nhất mà nằm trên hốc của cả hai lớp A và B nghĩa là chiếm các vị trí O (hốc bát diện). Các quả cầu thuộc lớp tiếp theo tức là lớp thứ tư nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc lớp thứ nhất. Vì các quả cầu thuộc lớp thứ ba không nằm trực tiếp trên các quả cầu thuộc các lớp A và B nên lớp thứ ba được gọi là lớp C và thứ tự các lớp trong trường hợp này được ký hiệu là ABC ABC ABC... (hình 14-8). Ở đây trục thẳng góc với các mặt phẳng của các lớp ứng với trục đối xứng bậc 3. Đó là đường chéo không gian của tế bào thuộc mặt lưới lập phương mặt tâm (hình 14-9). Vì sự phân bố này đồng nhất với cách phân



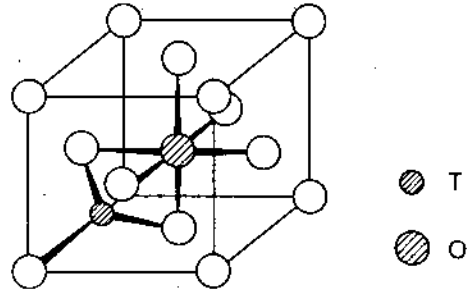
Hình 14-8. Sự sắp xếp các quả cầu lập phương khít nhất.



Hình 14-9. Vị trí các lớp trong tế bào cơ bản lập phương mặt tâm.

bố của mạng lưới lập phương mặt tâm nên được gọi là **sự sắp xếp quả cầu lập phương khí nhất**.

Như ta đã thấy (từ hình vẽ 14-5), đối với sự sắp xếp quả cầu sáu phương cũng như lập phương khí nhất có hai loại hốc: hốc bát diện, được bao quanh bởi 6 quả cầu (O) và hốc tứ diện, được bao quanh bởi 4 quả cầu (T). Những khoảng không gian trống này đặc biệt được quan sát một cách rõ ràng đối với mạng lưới lập phương mặt tâm (hình 14-10).



Hình 14-10. Hốc bát diện O và tứ diện T trong tế bào lập phương mặt tâm.

Những hốc bát diện nằm ở tâm của tế bào cơ bản tại vị trí $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ và ở giữa các cạnh tại các vị trí: $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$... Ứng với mỗi tế bào cơ bản như vậy có 4 hốc bát diện.

Các hốc tứ diện nằm ở tâm các hình lập phương nhỏ ($\frac{1}{8}$ tế bào cơ bản). Ứng với mỗi tế bào cơ bản như vậy có 8 hốc tứ diện.

Khái niệm về sự phân bố quả cầu khí nhất được sử dụng trong việc mô tả cấu trúc tinh thể của kim loại và của mạng lưới nguyên tử khí trơ cũng như trong sự giải thích cấu trúc của cả các tinh thể có các cấu tử khác nhau như các tinh thể ion.

311003-

Chương 15

TINH THỂ ION

1. MÔ HÌNH ION VÀ SỰ HÌNH THÀNH LIÊN KẾT ION

Nhiều hợp chất kết tinh có thể mô tả một cách gần đúng bằng mô hình ion.

Mô hình ion dựa trên cơ sở những sự thừa nhận sau đây:

- **Hợp chất được tạo thành bởi những anion và cation tích điện hình cầu có một bán kính xác định.**

- **Tương tác giữa các ion trên là lực tĩnh điện Coulomb không định hướng.**

Những hợp chất thích ứng với mô hình trên được hình thành từ những nguyên tử có hiệu độ âm điện lớn. Trong trường hợp giới hạn, những điện tử hóa trị của nguyên tử có độ âm điện nhỏ được chuyển hoàn toàn sang các orbital nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn và từ đó xuất hiện những ion khác dấu. Vì điện trường của các ion có đối xứng cầu nên các ion được bao quanh bởi các ion tích điện khác dấu và từ đó dẫn đến sự tập hợp các ion thành một tinh thể ion (ở điều kiện bình thường phân tử ion là hệ không bền).

Như đã được nói ở trên, trong trường hợp giới hạn, vì có sự chuyển hẳn các điện tử liên kết từ nguyên tử có độ âm điện nhỏ sang nguyên tử có độ âm điện lớn nên ở khoảng giữa các ion, mật độ điện tử phải giảm xuống không và các điện tử phải tập trung tại các ion. Bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử người ta chẳng những có thể xác định được vị trí của các hạt mà còn có thể xác định được mật độ điện tử tại các vị trí khác nhau trong tinh thể. Đối với tinh thể NaCl, kết quả thực nghiệm cho thấy là ở khoảng giữa các ion Na^+ và Cl^- mật độ điện tử hầu như bằng không và số điện tử tính được từ giản đồ nhiễu xạ rơngơn đối với ion Na^+ bằng 10, 05, đối với ion Cl^- bằng 17, 70 trong khi đó giá trị chờ đợi là 10 và 18. Điều đó chứng tỏ là trên thực tế có sự chuyển gần như hoàn toàn điện tử hóa trị từ nguyên tử natri sang nguyên tử clo và như vậy, trong trường hợp này mô hình ion trên hoàn toàn có thể chấp nhận được.

Vì giữa các nguyên tố halôgen và các kim loại kiềm có hiệu độ âm điện lớn nên mô hình ion cũng là mô hình gần đúng khá tốt cho các hợp chất halôgenua kiềm nói chung. Ngoài ra, mô hình ion cũng có thể sử dụng được cho nhiều hợp chất halôgenua, ôxyt và sunfua của các kim loại thuộc các nhóm chính I, II, III cũng như của các kim loại chuyển tiếp.

§ 2. NĂNG LƯỢNG MẠNG LƯỚI

Trong phần phân tử ta đã xét năng lượng liên kết đối với những phân tử ion riêng rẽ. Trên thực tế, ở điều kiện bình thường các hợp chất ion không tồn tại ở trạng thái phân tử độc lập mà tồn tại ở trạng thái tinh thể. Dưới đây ta khảo sát về năng lượng

liên kết toàn bộ đối với một mol tinh thể ion. Năng lượng này được gọi là năng lượng mạng lưới.

Năng lượng mạng lưới của một chất kết tinh là năng lượng được giải phóng trong quá trình hình thành một mol tinh thể từ những ion cách biệt nhau. (Ở trạng thái cơ bản).

Về trị số tuyệt đối, năng lượng này bằng năng lượng cần thiết để phá vỡ toàn bộ một mol tinh thể ion thành những ion tách biệt nhau (trạng thái khí). Đối với tinh thể NaCl chẳng hạn ta có năng lượng mạng lưới $U_{ml} = -183 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Giá trị năng lượng mạng lưới tinh thể quyết định độ bền, độ hòa tan và nhiều tính chất khác của tinh thể.

Năng lượng mạng lưới tinh thể có thể được xác định từ các dữ kiện thực nghiệm và bằng cách tính toán lý thuyết. Cơ sở lý thuyết về năng lượng mạng lưới được *Born* và *Landé* (Boóc và Lan-đê) xây dựng năm 1918 trên cơ sở của mô hình tinh điện trên.

Để thành lập các hệ thức định lượng về năng lượng mạng lưới ta có thể xuất phát từ thí dụ về tinh thể NaCl.

Như ta đã biết, đối với một phân tử ion NaCl riêng rẽ (hay nói chung là phân tử $A^+ B^-$) thì thế năng tương tác tinh điện được tính theo hệ thức:

$$U = - \frac{e^2}{r}$$

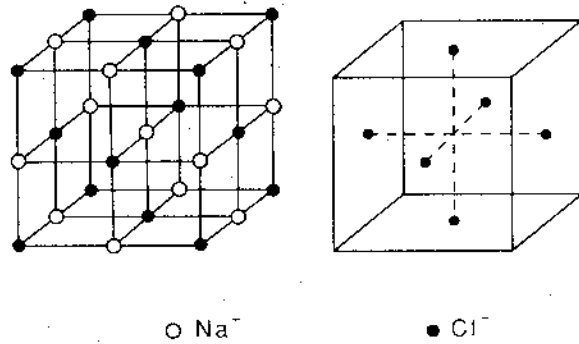
Khác với trường hợp phân tử ion riêng rẽ, trong mạng lưới tinh thể tất cả các ion đều có tương tác tinh điện đối với nhau và do đó thế năng tương tác Coulomb phụ thuộc vào cấu trúc của mạng lưới.

Để tính năng lượng mạng lưới ta xét một trong những ion Na^+ trong mạng lưới tinh thể NaCl. Từ hình 15-1 ta thấy mỗi ion Na^+ được bao quanh bởi 6 ion Cl^- với khoảng cách là r , 12 ion Na^+ với khoảng cách là $r\sqrt{2}$, 8 ion Cl^- với khoảng cách là $r\sqrt{3}$, 6 ion Na^+ với khoảng cách là $2r$, 24 ion Cl^- với khoảng cách là $r\sqrt{5}$ và những ion Na^+ và Cl^- khác ở xa hơn với những khoảng cách xác định. Do đó, năng lượng tương tác Coulomb của một ion với các ion khác trong mạng lưới NaCl được tính theo hệ thức :

$$U = - \frac{e^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right)$$

Biểu thức trong ngoặc là một chuỗi hội tụ và có giới hạn bằng 1,748.

Như vậy, đối với NaCl ta có:



Hình 15-1. Mạng lưới NaCl.

$$U = -1,748 \frac{e^2}{r}$$

Trong trường hợp chung, đối với những hợp chất ion dạng $A^{z+}B^{z-}$ (đối với NaCl $z = 1$) ta có:

$$U = - \frac{Az^2e^2}{r}$$

và ứng với một mol của hợp chất với N_A cation và N_A anion, thế năng tương tác Coulomb được tính theo hệ thức:

$$U = - \frac{N_A Az^2e^2}{r} \tag{1}$$

Hằng số A được gọi là *hằng số Madelung* (Ma-đơ-lung đã tính được hằng số này đầu tiên cho trường hợp NaCl, $A = 1,748$).

Hằng số Madelung chỉ phụ thuộc vào tính đối xứng của tinh thể và do đó có thể có giá trị như nhau đối với những hợp chất khác nhau. Từ hệ thức trên ta cũng thấy là hằng số Madelung (còn gọi là hệ số Madelung) biểu thị thừa số mà thế năng đã giảm khi những phân tử hai ion chuyển từ trạng thái hơi sang trạng thái rắn kết tinh (với giả thiết là khoảng cách r như nhau).

Bằng phương pháp phân tích cấu trúc rơngơn người ta có thể xác định được hằng số Madelung và khoảng cách hạt nhân trong các tinh thể ion.

Giá trị của hằng số Madelung đối với một số dạng cấu trúc tinh thể được ghi trong bảng 15-1.

Bảng 15-1.

Giá trị của hằng số Madelung A đối với một số dạng cấu trúc tinh thể

Dạng cấu trúc	Công thức	Số phối trí	A
Natri clorua	NaCl	Na : 6 ; Cl : 6	1,7475
Xêsi clorua	CsCl	Cs : 8 ; Cl : 8	1,763
Sphalêrit	ZnS	Zn : 4 ; S : 4	1,641
Canxi florua	CaF ₂	Ca : 8 ; F : 4	2,520
Rutil	TiO ₂	Ti : 6 ; O : 3	2,408

Như chúng ta đã biết, ở khoảng cách nhỏ, do tương tác giữa các lớp vỏ điện tử nên ngoài lực hút tĩnh điện, giữa các ion còn có lực đẩy tương hỗ. Vì lực đẩy giữa các ion giảm nhanh khi khoảng cách tăng nên khi tính năng lượng đẩy chỉ cần chú ý đến sự tương tác giữa một ion với những ion khác đứng sát bên cạnh. Theo Born và Landé (1918), một cách gần đúng, năng lượng đẩy có thể được tính theo hệ thức:

$$U_d = \frac{B}{r^n} \quad (2)$$

Trong đó hằng số B được xác định từ điều kiện cân bằng giữa lực hút và lực đẩy tại khoảng cách cân bằng r_0 , hằng số n phụ thuộc vào mật độ điện tử của các ion tương ứng và được gọi là hệ số Born. Giá trị của hệ số Born n có thể được xác định từ độ chịu nén của tinh thể ion hay từ sự tính toán lý thuyết. Một số giá trị của n được ghi trong bảng 15-2. Trong LiF chẳng hạn, ion Li^+ có cấu hình điện tử của He và ion F^- có cấu hình điện tử của Ne, vì vậy đối với LiF người ta có thể chờ đợi một giá trị trung bình là 6.

Bảng 15-2.

Một số giá trị của n (hệ số Born)

Hợp chất	n_{thng}	Cấu hình điện tử khí hiếm của ion	n_{th}
LiF	5,9	He	5
LiCl	8,0	Ne	7
LiBr	8,7	Ar	9
NaCl	9,1	Kr	10
NaBr	9,5	Xe	12

Từ các hệ thức (1) và (2) ta sẽ có:

$$U_{ml} = - \frac{N_A A z^2 e^2}{r} + \frac{N_A B}{r^n}$$

Ở trạng thái cân bằng của tinh thể (với $r = r_0$) lực hút và lực đẩy giữa các ion triệt tiêu lẫn nhau và từ đó năng lượng mạng lưới đạt được giá trị cực tiểu:

$$\left(\frac{dU_{ml}}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{N_A A z^2 e^2}{r_0^2} + \frac{n N_A B}{r_0^{n+1}} = 0$$

Từ đó ta có:

$$U_{ml} = \frac{N_A A z^2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Hệ thức này được gọi là *hệ thức Born - Landé*. Trong bảng 13-3 ghi giá trị năng lượng mạng lưới tính theo hệ thức Born - Landé trên và giá trị xác định bằng thực nghiệm theo chu trình Born - Haber (Boóc - Habe), của một số hợp chất ion.

Bảng 13-3.

Năng lượng mạng lưới, tính theo hệ thức Born - Landé và xác định bằng thực nghiệm theo chu trình Born - Haber.

Hợp chất	U_{ml} tính ra kcalmol ⁻¹	
	Tính	Thực nghiệm
LiF	- 238,9	- 243,6
LiCl	- 192,1	- 200,3
LiBr	- 181,9	- 190,8
LiJ	- 169,5	- 177,3
CsF	- 171,6	- 172,7
CsCl	- 147,6	- 155,1
CsBr	- 142,3	- 149,0
CsJ	- 134,9	- 140,4
CuCl	- 216	- 227
CuBr	- 208	- 222
CuJ	- 199	- 223
NaF	- 219	- 217
NaCl	- 184	- 183
NaBr	- 177	- 175

Từ bảng trên ta thấy, đối với các hợp chất halôgenua của các kim loại kiềm có sự phù hợp khá tốt giữa các giá trị lý thuyết và các giá trị thực nghiệm. Vì có sự phù hợp này nên người ta thường sử dụng giá trị của năng lượng mạng lưới tính được cùng với sự kết hợp với chu trình Born - Haber (sẽ nói ở dưới) để xác định ái lực điện tử của các nguyên tố, một đại lượng khó xác định từ thực nghiệm.

Cũng từ bảng trên ta thấy, đối với các halôgenua của đồng thì không có sự phù hợp tốt giữa giá trị lý thuyết và giá trị thực nghiệm. Các giá trị lý thuyết thường thấp hơn các giá trị thực nghiệm. Ở đây, do sự phân cực của các anion lớn bởi các cation nhỏ hơn nên những sự thừa nhận đối với mô hình ion trên không được thỏa mãn. Do sự biến dạng của các ion nên có sự tăng mật độ điện tử ở khoảng giữa các hạt.

Vì liên kết mang nhiều tính chất cộng hóa trị nên những hợp chất này không kết tinh theo dạng mạng lưới NaCl, mặc dù có sự phù hợp với điều kiện về tỷ số bán kính (sẽ nói tới ở phần dưới), mà kết tinh như những vật thể rắn cộng hóa trị thuần túy (kim cương, Si) trong những mạng lưới kiểu blendơ kèm giống kim cương, với cấu trúc tứ diện.

Đối với sự tính toán thực chính xác về năng lượng mạng lưới thì cần thiết phải có một số hiệu chỉnh nhỏ:

1. Sự chú ý đến tương tác Van der Waals giữa các ion (tính được từ khả năng phân cực hóa và thế ion hóa).

2. Sử dụng một số hạng chính xác hơn cho năng lượng đẩy. Theo kết quả của cơ học lượng tử thì biểu thức của Born về năng lượng đẩy là không hoàn toàn hợp lý. Tuy nhiên, biểu thức này cũng không đưa đến một sự sai lệch lớn trong kết quả. Trong những năm gần đây, *Born* và *Mayer* (Boóc, May-e) đã phát triển thuyết Born - Landé và đưa thêm số hạng đặc trưng cho hiệu ứng Van der Waals $\frac{a}{r^6}$ và thay số hạng đặc

trung cho năng lượng đẩy $\frac{B}{r^n}$ bằng số hạng be^{-cr} vào hệ thức Born - Landé :

$$U_{ml} = N_A \left(- \frac{Az^2 e^2}{r} - \frac{a}{r^6} + be^{-cr} \right)$$

trong đó a, b, r là những hằng số xác định bằng thực nghiệm. Hệ thức này được gọi là *hệ thức Born - Mayer*. Tuy nhiên, vì tương tác Van der Waals thường rất yếu nên sự khác nhau giữa trị số của năng lượng mạng lưới U_{ml} tính theo hệ thức Born - Landé và hệ thức Born - Mayer thường rất nhỏ.

Cuối cùng, người ta còn cần chú ý đến "năng lượng điểm không" của tinh thể tức là năng lượng dao động của các ion mà tinh thể có ở điểm không tuyệt đối. Năng lượng này có thể được tính từ tần số dao động mạng lưới.

Từ những dữ kiện được ghi trong bảng 15-4 ta có thể thấy ý nghĩa tương đối của các thành phần trên trong năng lượng mạng lưới.

Bảng 15-4.

Các thành phần năng lượng mạng lưới (tính ra eV)

Năng lượng	LiF	NaCl	CsJ
Coulomb	- 12,4	- 8,92	- 6,4
Đẩy	+ 1,9	+ 1,03	+ 0,63
Van der Waals	- 0,17	- 0,17	- 0,48
Điểm không	+ 0,17	+ 0,08	+ 0,3

Như chúng ta đã biết, để tính năng lượng mạng lưới hệ thức Born - Landé người ta phải xác định hệ số Born và hằng số Madelung. Muốn xác định hệ số n người ta phải đo độ chịu nén của tinh thể và muốn xác định hằng số Madelung người ta phải sử dụng phương pháp nhiễu xạ rơngơn, một công việc khá phức tạp. Vì vậy, người ta cố gắng, một cách gần đúng, tìm những biểu thức đơn giản hơn cho năng lượng mạng lưới.

Theo **Kapustinski** thì hằng số Madelung đối với các hợp chất khác nhau gần như tỷ lệ với số ion trong đơn vị công thức ("phân tử") của hợp chất. Kapustinski cũng đưa ra đề nghị coi hệ số Born n là như nhau đối với tất cả các hợp chất và thay thế khoảng

cách r_0 giữa các ion bằng tổng bán kính của cation và anion.

Từ đó, đối với năng lượng mạng lưới, Kapustinski đưa ra hệ thức gần đúng sau:

$$U_{ml} = 256,1 \frac{z_c z_a \Sigma v}{r_c + r_a} \text{ kcal.mol}^{-1}$$

trong đó Σv là số các ion đơn vị công thức (phân tử) của hợp chất (đối với CaCl_2 chẳng hạn ta có $\Sigma v = 3$); z_c, z_a là hóa trị của cation và anion; r_c, r_a là bán kính của cation và anion tính ra Å.

Mặc dù với sự đơn giản hóa trên, sự tính toán năng lượng mạng lưới theo hệ thức Kapustinski vẫn cho những kết quả khá chính xác và được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học.

Ngoài công thức trên, năm 1943, Kapustinski còn đưa ra công thức chi tiết sau:

$$U_{ml} = 287,2 \frac{z_c z_a \Sigma v}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_c + r_a} \right)$$

Tiếp theo, ta có thể kể đến công thức gần đúng khác do *Fersman* (Féc-man) đề nghị: Công thức này có ưu điểm là có thể áp dụng được cho mọi hợp chất. Theo *Fersman* thì năng lượng mạng lưới có thể coi là bằng tổng (có tính chất cộng) các đại lượng đặc trưng cho mỗi loại ion được gọi là hệ số năng lượng EK.

$$U_{ml} = 256,1 (n_1 EK_1 + n_2 EK_2 + \dots)$$

trong đó n_1, n_2 là số các loại ion khác nhau.

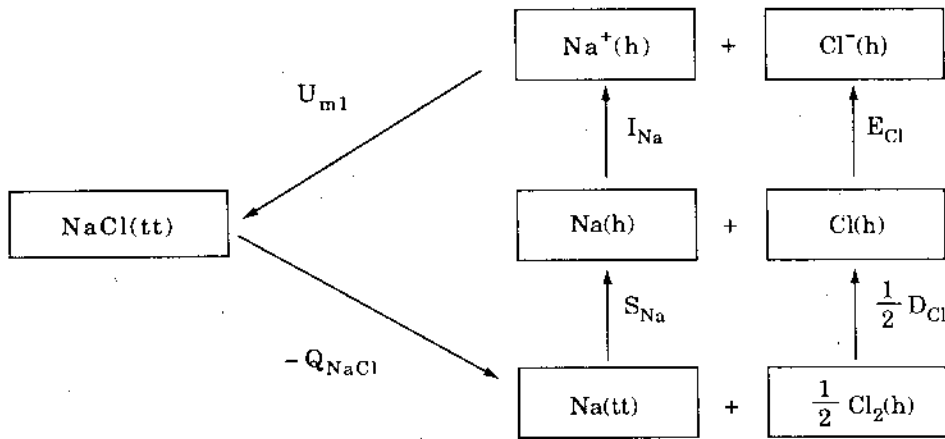
§ 3. CHU TRÌNH BORN - HABER

Như chúng ta đã biết, năng lượng mạng lưới của tinh thể ion là năng lượng liên kết đối với một mol tinh thể ion. Về trị số tuyệt đối, năng lượng này bằng năng lượng cần thiết để đưa một mol tinh thể ion thành những ion riêng rẽ tách rời nhau. Sự xác định trực tiếp năng lượng mạng lưới của tinh thể bằng cách đưa tinh thể sang dạng hơi những ion và cation tách biệt nhau là rất khó khăn.

Người ta không thể thay thế năng lượng này bằng năng lượng thăng hoa vì năng lượng thăng hoa là năng lượng cần thiết để đưa tinh thể sang dạng hơi phân tử. Năng lượng mạng lưới cũng không thể được đồng nhất với năng lượng hình thành hóa học vì năng lượng hình thành hóa học là năng lượng được giải phóng khi hình thành một mol tinh thể của một hợp chất từ những đơn chất. Tuy nhiên, người ta có thể liên hệ năng lượng mạng lưới với các dạng năng lượng trên và các đại lượng khác (xác định được bằng thực nghiệm) bằng một chu trình được gọi là *chu trình Born - Haber* do Born và Haber đưa ra năm 1919 và xác định năng lượng mạng lưới từ các dữ kiện thực nghiệm trên. Chúng ta xét trường hợp natri clorua làm ví dụ:

Ta xuất phát từ trạng thái tinh thể $\text{NaCl}(tt)$ và hình dung là sau một số quá trình

phản ứng tiếp diễn, natri clorua lại trở về trạng thái xuất phát. Sự tiếp diễn những phản ứng trên được gọi là chu trình Born - Haber và được biểu diễn như sơ đồ trình bày trong hình 15-2.



Hình 15-2. Chu trình Born - Haber đối với NaCl.

Như chúng ta đã biết, năng lượng được giải phóng trong quá trình hình thành tinh thể từ sự tương tác giữa clo và natri được gọi là năng lượng hình thành hóa học Q_{NaCl} . Đối với quá trình ngược lại, hiệu ứng năng lượng sẽ là $-Q_{NaCl}$.

Khi đưa một mol ion tinh thể $Na(tt)$ sang dạng hơi $Na(h)$ ta phải cung cấp một năng lượng bằng S_{Na} (S là năng lượng thăng hoa). Đối với clo, trong quá trình phân ly phân tử thành nguyên tử, năng lượng tiêu tốn đối với nửa mol sẽ là $\frac{1}{2} D_{Cl}$ (D là năng lượng phân ly).

Khi chuyển natri nguyên tử sang ion Na^+ cũng cần một năng lượng bằng I_{Na} (I là năng lượng ion hóa) và ngược lại, trong quá trình nhận điện tử để thành ion âm Cl^- , một mol nguyên tử clo giải phóng một năng lượng bằng E_{Cl} (E là ái lực điện tử).

Cuối cùng, như chúng ta đã biết, trong quá trình hình thành một mol $NaCl$ tinh thể từ những ion Na^+ và Cl^- ở thể hơi, hệ thống tỏa ra một năng lượng bằng U_{ml} .

Vì sau một chu trình, tổng các biến thiên năng lượng bằng không nên ta sẽ có:

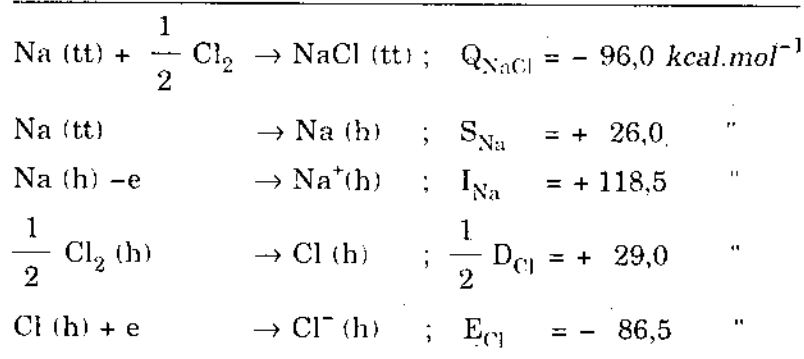
$$-Q_{NaCl} + S_{Na} + I_{Na} + \frac{1}{2} D_{Cl} + E_{Cl} + U_{ml} = 0$$

hay:

$$U_{ml} = Q_{NaCl} - S_{Na} - I_{Na} - \frac{1}{2} D_{Cl} - E_{Cl}$$

Hệ thức này cho ta thấy là từ sự xác định bằng thực nghiệm các biến thiên năng lượng Q, S, I, D và E ta có thể tính được năng lượng mạng lưới của tinh thể.

Đối với NaCl ta có các dữ kiện thực nghiệm sau đây :



Từ đó ta có:

$$U_{\text{ml}} = - 96,0 - 26,0 - 118,5 - 29,0 - (-86,5) = - 183 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Như đã được nói ở trên, đối với nhiều tinh thể ion có sự phù hợp khá tốt giữa giá trị của năng lượng mạng lưới tính theo hệ thức Born - Landé và giá trị thực nghiệm xác định bằng cách trên, dựa trên cơ sở của chu trình Born - Haber. Ta cũng cần chú ý rằng ái lực điện tử E là một đại lượng khó xác định được bằng thực nghiệm. Tuy nhiên, ngay cả với giả thiết là giá trị của ái lực điện tử E không được biết ta cũng có thể kiểm nghiệm hệ thức Born - Landé một cách gián tiếp. Thật vậy, đối với các hợp chất clorua của các kim loại kiềm (Me) chẳng hạn ta có thể viết phương trình trên dưới dạng:

$$\frac{1}{2} D_{\text{Cl}} + E_{\text{Cl}} = Q_{\text{MeCl}} - S_{\text{Me}} - I_{\text{Me}} - U_{\text{ml}}$$

Trong phương trình này, bên vế phải trừ đại lượng U_{ml} mà ta cần kiểm nghiệm còn tất cả các đại lượng khác đều đã biết (từ thực nghiệm). Ta thay các giá trị này cũng như giá trị của U_{ml} thu được từ hệ thức Born - Landé vào phương trình trên. Nếu hệ thức Born - Landé đúng thì giá trị của $\frac{1}{2} D_{\text{Cl}} + E_{\text{Cl}}$ thu được đối với tất cả các clorua của các kim loại kiềm đều phải phù hợp với nhau vì giá trị này chỉ đặc trưng cho tính chất của clo mà không phụ thuộc vào các ion của các kim loại kiềm khác nhau. Chính Born đã thực hiện phép kiểm nghiệm này và thấy các giá trị của $\frac{1}{2} D_{\text{X}} + E_{\text{X}}$ ($X = \text{halôgen}$) của từng halôgen đối với các kim loại kiềm khác nhau có sự phù hợp một cách thỏa mãn.

Vì trong nhiều trường hợp các giá trị của năng lượng mạng lưới tính được bằng hệ thức Born - Landé phù hợp khá tốt với các giá trị thực nghiệm nên người ta thường sử dụng giá trị lý thuyết của năng lượng mạng lưới thu được kết hợp với chu trình Born - Haber để xác định ái lực điện tử của các nguyên tố, một đại lượng khó xác định được trực tiếp từ thực nghiệm.

§ 4. BÁN KÍNH ION

Như chúng ta đã biết, xét về bản chất của hàm sóng đối với các nguyên tử và ion thì các điện tử không có một không gian khu trú với một ranh giới rõ ràng và do đó, một cách chặt chẽ người ta không thể nói đến bán kính nguyên tử hay bán kính ion. Tuy nhiên, trên cơ sở của mô hình gần đúng về tinh thể ion người ta coi các ion như là những quả cầu cứng chắc với một bán kính xác định.

Bằng phương pháp nhiễu xạ rơngơn hay nhiễu xạ điện tử người ta có thể xác định một cách chính xác khoảng cách ngắn nhất giữa các tâm điểm của các cấu tử cạnh nhau trong mạng lưới tinh thể được gọi là khoảng cách hạt nhân R . Với giả thiết là các cấu tử tiếp xúc nhau, khoảng cách hạt nhân R được coi là bằng tổng bán kính của hai cấu tử cạnh nhau.

$$R = r_A + r_B$$

Đối với các tinh thể cấu tạo bằng những hạt cùng loại, thí dụ như trường hợp tinh thể kim loại thì bán kính của cấu tử được coi là bằng nửa khoảng cách hạt nhân:

$$R = r_A + r_A = 2r_A \rightarrow r_A = \frac{R}{2}$$

Đối với tinh thể ion thì vấn đề trở nên phức tạp hơn vì các anion và cation có cấu hình điện tử và điện tích khác nhau và do đó không có bán kính như nhau. Ở đây vấn đề còn cần phải xét là khoảng cách hạt nhân R được phân chia thế nào cho các bán kính của các ion A và B .

Trước hết, để xét xem các ion trong tinh thể có thể được coi là có bán kính xác định không, ta khảo sát một số kết quả thực nghiệm về khoảng cách hạt nhân trong các tinh thể halôgenua của natri và kali:

$$\begin{aligned}r_{K^+} - r_{Na^+} &= R_{KF} - R_{NaF} = 0,35 \text{ \AA} \\r_{K^+} - r_{Na^+} &= R_{KCl} - R_{NaCl} = 0,33 \text{ \AA} \\r_{K^+} - r_{Na^+} &= R_{KBr} - R_{NaBr} = 0,32 \text{ \AA} \\r_{K^+} - r_{Na^+} &= R_{KI} - R_{NaI} = 0,30 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Ta thừa nhận là nếu $r_{K^+} - r_{Na^+}$ có giá trị không đổi thì bán kính của từng ion K^+ và Na^+ cũng có một giá trị xác định.

Trên thực tế, từ các kết quả trên ta thấy hiệu bán kính này không phải là hoàn toàn cố định. Tuy nhiên, ta cũng thấy là sự sai lệch này nằm trong một giới hạn nhỏ và cho phép chấp nhận mô hình gần đúng trên.

Bây giờ muốn xác định bán kính của các ion thì ít nhất phải biết bán kính của một ion nào đó rồi từ việc xác định khoảng cách hai ion lân cận trong các tinh thể khác nhau người ta suy ra bán kính của các ion khác và thành lập hệ bán kính ion.

Pauling (Pao-ling) đã thành lập hệ bán kính dựa trên sự thừa nhận là đối với những

ion đồng điện tử như Na^+ và F^- thì bán kính ion tỷ lệ nghịch với điện tích hiệu dụng Z^* tác dụng lên các điện tử ngoài cùng.

Điều thừa nhận này dựa vào hệ thức tính bán kính của Bohr: $r = n^2 \frac{a_0}{Z}$ và dựa vào kết quả tính giá trị của bán kính có xác suất lớn nhất từ hàm sóng.

Như chúng ta đã biết (phần nguyên tử) điện tích hiệu dụng có thể được xác định từ việc xét đoán hàng số chẵn b . Theo các quy tắc Slater, hàng số chẵn đối với một điện tử ngoài ($2s$ hay $2p$) của cấu hình neon có giá trị bằng 4,15. Từ đó ta có :

Đối với ion Na^+ ($Z = 11$), điện tích hiệu dụng Z^* tác dụng lên các điện tử thuộc lớp ngoài có giá trị bằng :

$$Z^* = 11 - 4,15 = 6,85$$

Đối với F^- ($Z = 9$) ta có :

$$Z^* = 9 - 4,15 = 4,85$$

Như vậy tỷ số bán kính của các ion trên có giá trị bằng :

$$\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{F}^-}} = \frac{4,85}{6,85} = 0,71$$

Với sự thừa nhận là khoảng cách $\text{Na}^+ - \text{F}^-$ ($2,31 \text{ \AA}$) bằng tổng bán kính của hai ion Na^+ và F^- ta sẽ có:

$$r_{\text{F}^-} = 1,35 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Na}^+} = 0,96 \text{ \AA}$$

Bằng phương pháp này và với một số hiệu chỉnh xác định⁽¹⁾ Pauling xét đoán bán kính của các ion và thành lập hệ bán kính ion.

Bằng một phương pháp khác, Goldschmidt (Gôn-smit) đã thành lập hệ bán kính ion dựa trên sự sử dụng trị số bán kính ion của F^- ($1,33 \text{ \AA}$) cũng như của O^{2-} ($1,45 \text{ \AA}$), xác định bằng thực nghiệm bởi Wasastjernas⁽²⁾ (Va-xát-giéc-na).

Đối với những tinh thể cấu tạo bằng một ion lớn và một ion rất nhỏ so với ion trên, như trường hợp LiCl , người ta có thể thừa nhận là trong tinh thể các ion lớn tiếp xúc nhau còn các ion nhỏ có kích thước không đáng kể nằm chen trong khoảng không gian tự do. Với sự thừa nhận này, bán kính của ion lớn (Cl^-) được coi là bằng nửa khoảng cách hạt nhân. Khi đã biết bán kính của ion Cl^- chẳng hạn người ta sẽ xác định được bán kính của ion Na^+ bằng cách đo khoảng cách giữa ion Na^+ và ion Cl^- trong tinh thể NaCl .

(1) Vì bán kính ion không những chỉ phụ thuộc vào cấu hình điện tử và điện tích mà còn phụ thuộc vào loại mạng lưới và vào tỷ số bán kính nên Pauling đã quy các bán kính tinh được về kiểu mạng lưới NaCl với số phối trí là 6.

(2) Wasastjernas xác định bán kính ion của một số ion bằng cách phân chia khoảng cách hạt nhân xác định được theo tỷ số độ khúc xạ phân tử tương ứng.

Bán kính của một số ion quan trọng xác định bởi Goldschmidt (G) và Pauling (P) được ghi trong bảng 15-5.

Bảng 15-5.

Bán kính ion theo Goldschmidt (G) và theo Pauling (P) (tính ra Å)

Ion	r (G)	r (P)	Ion	r (G)	r (P)	Ion	r (G)	r (P)
H ⁻	1,54	2,08	Cu ⁺	0,95	0,96	B ³⁺	0,20	0,20
F ⁻	1,33	1,36	Ag ⁺	1,13	1,26	Al ³⁺	0,45	0,50
Cl ⁻	1,81	1,81	Be ²⁺	0,30	0,31	Ga ³⁺	0,60	0,62
Br ⁻	1,96	1,95	Mg ²⁺	0,65	0,65	In ³⁺	0,81	0,81
I ⁻	2,19	2,16	Ca ²⁺	0,94	0,99	Sc ³⁺	0,68	0,81
O ²⁻	1,32	1,40	Sr ²⁺	1,01	1,13	Y ³⁺	0,90	0,93
S ²⁻	1,74	1,84	Ba ²⁺	1,29	1,35	La ³⁺	1,04	1,15
Li ⁺	0,68	0,60	Mn ²⁺	0,80	0,80	Ce ³⁺	1,03	-
Na ⁺	0,98	0,95	Fe ²⁺	0,76	0,75	Gd ³⁺	0,94	-
K ⁺	1,33	1,33	Co ²⁺	0,70	0,72	Lu ³⁺	0,85	-
Rb ⁺	1,48	1,48	Ni ²⁺	0,68	0,69	Zr ⁴⁺	0,87	0,80
Cs ⁺	1,67	1,69	Cu ²⁺	0,92	-	Hf ⁴⁺	0,82	0,81
Ti ²⁺	0,80	-	Zn ²⁺	0,69	0,74	Nb ⁵⁺	0,69	-
Ti ³⁺	0,69	-	Cd ²⁺	0,92	0,97	Mo ⁶⁺	0,62	-
Ti ⁴⁺	0,64	0,68	Ta ⁵⁺	0,68	-	W ⁶⁺	0,62	-
						Ho ³⁺	0,89	-

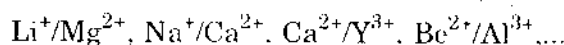
Từ những giá trị của các bán kính ion được ghi trong bảng 15-5 ta dễ dàng nhận thấy một số quy luật sau đây:

Trong cùng một nhóm của hệ thống tuần hoàn, vì có sự tăng kích thước không gian khi có thêm một lớp điện tử mới nên bán kính ion tăng từ trên xuống dưới.

Trong cùng một chu kỳ, vì có sự tăng điện tích hạt nhân và lực hấp dẫn giữa các ion nên bán kính ion giảm khi số thứ tự cũng như điện tích dương của các ion tăng.

Trong trường hợp mà một ion có thể có nhiều trạng thái điện tích dương khác nhau thì bán kính ion giảm khi điện tích tăng (Thí dụ: Cu, Ti).

Do những nguyên nhân trên nên bán kính của hai ion trong từng cặp ion sau đây gần như bằng nhau (quy tắc chéo):



Những cặp ion này có thể thay thế cho nhau trong các tinh thể và vì vậy những hợp

chất của chúng có thể tạo thành các tinh thể hỗn tạp mặc dù chúng có công thức khác nhau và kết tinh theo những loại mạng lưới khác nhau (thí dụ LiF/MgF_2). Các ion Li^+ sẽ chiếm cứ một cách thống kê vị trí của các ion Mg^{2+} trong mạng lưới MgF_2 và ngược lại. Những tinh thể này được gọi là những tinh thể hỗn tạp thể khác loại (heterotyp). Cũng từ nguyên nhân trên, nhiều hợp chất có cùng công thức và kết tinh theo loại mạng lưới giống nhau với những ion có kích thước gần bằng nhau có thể tạo thành các tinh thể hỗn tạp được gọi là các tinh thể hỗn tạp cùng loại (isotyp).

Do hiệu ứng chắn lớn giữa các điện tử d với nhau nên trong cùng một chu kỳ, bán kính ion của các nguyên tố d giảm chậm.

Đối với các nguyên tố lantanit hiệu ứng chắn của các ion $4f$ đối với nhau không lớn. Vì vậy, số điện tích hạt nhân hiệu dụng tăng và bán kính ion giảm khi số thứ tự tăng. Hiện tượng co lantanit trên dẫn đến kết quả là bán kính ion của các cặp ion sau đây: $\text{Y}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$; $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ và $\text{Mo}^{6+}/\text{W}^{6+}$ gần như bằng nhau. Do đó, các nguyên tử trên có thể cùng tồn tại trong những quặng tương ứng.

Qua một số thí dụ được nêu ở trên ta dễ dàng thấy rằng sự đưa ra khái niệm bán kính ion là rất có ý nghĩa.

§ 5. CẤU TRÚC CỦA CÁC TINH THỂ ION

I - KHÁI QUÁT

Về nguyên tắc chung, một hợp chất ion nhất định sẽ kết tinh theo một dạng mạng lưới nào đó mà với mạng lưới này hệ thống đạt được trạng thái bền vững nhất nghĩa là trạng thái ứng với một năng lượng cực tiểu. Trạng thái này sẽ đạt được khi một số lớn nhất (số phối trí lớn) các ion khác dấu tiếp xúc nhau và các ion cùng dấu không "chèn ép" vào nhau. Vì vậy, trong mạng lưới ion, với tính chất không định hướng của liên kết, cấu trúc của tinh thể về căn bản do điều kiện hình học (tương quan bán kính) quyết định. Nếu các ion được giả dụ là có bán kính như nhau thì số phối trí có thể đạt được giá trị là 12 ứng với cách sắp xếp quả cầu khít nhất. Tuy nhiên, trên thực tế vì các ion khác dấu không bằng nhau nên số phối trí có giá trị nhỏ hơn.

Dưới đây ta xét cấu trúc của một số loại hợp chất ion quan trọng.

II - CÁC HỢP CHẤT LOẠI AB

Đa số các hợp chất hai nguyên tố AB kết tinh theo các kiểu mạng lưới CsCl (xêsi clorua), NaCl (muối ăn) và ZnS (dạng blendơ kêm còn gọi là sphaletit hay dạng vuaxit). Đối với các tinh thể có mạng lưới kiểu ZnS, thực ra liên kết không phải là liên kết ion đơn giản mà giữa các cấu tử có quan hệ liên kết phức tạp. Vì vậy mạng lưới tinh thể đã mang nhiều tính chất của mạng lưới nguyên tử.

Mạng lưới CsCl. Trong mạng lưới CsCl mỗi loại ion Cs^+ và Cl^- tạo thành một mạng lưới lập phương đơn giản. Hai mạng lưới này lồng vào nhau, trong đó đỉnh của tế bào do một loại ion tạo nên nằm ở tâm tế bào tạo bởi các ion khác dấu (xem lại hình 13-8). Mỗi ion như vậy được bao quanh bởi 8 ion khác dấu. Số phối trí như vậy là 8 (hình 15-3).

Nếu gọi a là cạnh của hình lập phương (tế bào cơ bản) và r^+ , r^- là bán kính của cation và anion thì ứng với các điều kiện cực tiểu về mật năng lượng (các ion trái dấu tiếp xúc nhau, các ion cùng dấu không "chèn ép" nhau) ta sẽ có:

$$2r^- \leq a$$

và
$$2(r^- + r^+) = a\sqrt{3} \quad \text{hay} \quad a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r^- + r^+)$$

Do đó ta, có :

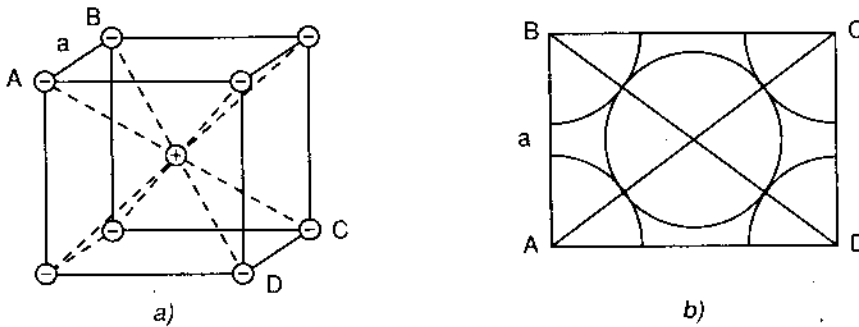
$$2r^- \leq \frac{3}{\sqrt{3}}(r^- + r^+)$$

hay
$$1 \leq \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{r^+}{r^-} \right)$$

hay
$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$$

tức là:

$$\boxed{\frac{r^+}{r^-} \geq 0,732}$$



Hình 15-3. Mạng lưới CsCl, \ominus ion Cl^- , \oplus ion Cs^+

Như vậy, cấu trúc mạng lưới ion kiểu CsCl sẽ được hình thành khi có điều kiện trên.

(Đối với CsCl ta có:
$$\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,69\text{Å}}{1,81\text{Å}} = 0,93$$
.)

Một số hợp chất kết tinh theo kiểu mạng lưới CsCl và các tỷ số bán kính tương ứng được ghi trong bảng 15-6.

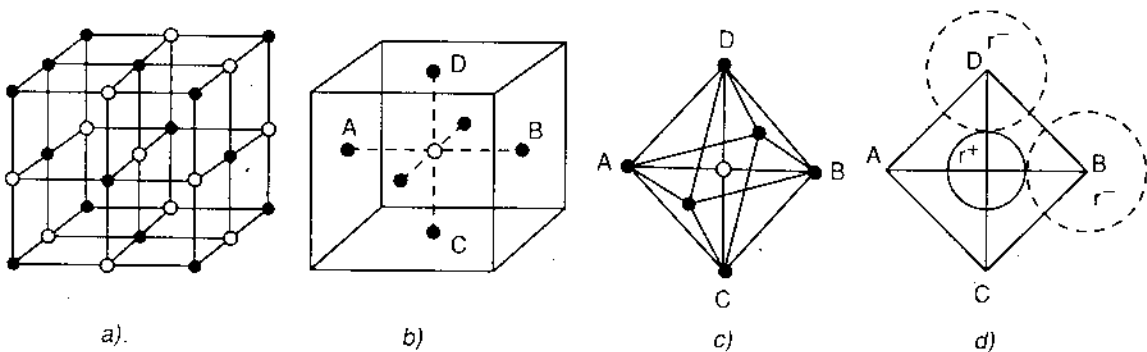
Trên thực tế có sự phù hợp khá tốt giữa mô hình trên và thực nghiệm.

Trong trường hợp $\frac{r^+}{r^-} = 0,732$ thì các ion khác dấu cũng như các ion cùng dấu tiếp xúc nhau. Trên thực tế, không có hợp chất nào thỏa mãn điều kiện trên.

Mạng lưới NaCl. Ứng với tỷ số bán kính $\frac{r^+}{r^-}$ nhỏ hơn trị số giới hạn trên ta sẽ có kiểu cấu trúc NaCl với số phối trí nhỏ hơn.

Trong tinh thể NaCl mỗi loại ion tạo thành một mạng lưới lập phương mặt tâm. Hai mạng lưới này lồng vào nhau và nếu tịnh tiến mỗi mạng lưới trên đi một đoạn $\frac{a}{2}$ (a là cạnh hình lập phương trên) theo một trục thì mạng lưới này sẽ đến nằm trùng với mạng lưới kia (hình 15-4).

Từ hình 15-4. a, b, c ta thấy mỗi ion được bao quanh bởi 6 ion khác dấu gần nhất nằm tại 6 đỉnh của một bát diện đều mà tâm là ion trên.



Hình 15-4. Mạng lưới NaCl.

Ở đây ta có:

$$2r^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

và khi hai ion khác dấu tiếp xúc nhau ta có:

$$2(r^+ + r^-) = a$$

Do đó: $2r^- \leq (r^+ + r^-) \sqrt{2}$

hay: $1 \leq \left(1 + \frac{r^+}{r^-}\right) \frac{\sqrt{2}}{2}$

hay: $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$

Như ta đã biết nếu tỷ số $\frac{r^+}{r^-} \geq 0,732$, hợp chất kết tinh theo mạng lưới CsCl, vì vậy mạng lưới ion kiểu NaCl được hình thành khi có điều kiện :

$$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

Đối với NaCl ta có :

$$\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0,95\text{Å}}{1,81\text{Å}} = 0,54$$

Nhiều hợp chất ion AB kết tinh theo dạng mạng lưới NaCl (~ 200 hợp chất). Một số hợp chất đại diện cũng như tỷ số bán kính của chúng được ghi trong bảng 15-6.

Tại một số hợp chất có sự sai lệch so với những tỷ số giới hạn bán kính trên. Điều này nói lên tính chất mô hình của cách khảo sát này. Trong những tinh thể ion của các hợp chất liti halôgenua ta có tỷ số bán kính nhỏ hơn. Từ đó, có sự tăng lực đẩy giữa các anion và do đó các hợp chất LiCl, LiBr và LiJ có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp.

Bảng 15-6.

Tỷ số bán kính của một số hợp chất AB có mạng lưới CsCl và NaCl

Mạng lưới CsCl		Mạng lưới NaCl					
CsCl	0,91	NaF	0,74	KBr	0,68	MgO	0,59
CsBr	0,84	NaCl	0,54	KJ	0,60	LiCl	0,43
CsJ	0,75	NaBr	0,50	CaO	0,80	LiBr	0,40
TlCl	0,84	NaJ	0,40	CsF	1,25	LiJ	0,35
TlBr	0,75	KF	1,00	SrS	0,73	RbJ	0,68
TlJ	0,66	KCl	0,73	CaS	0,61		

Như đã được nói ở trên, nhiều hợp chất AB còn kết tinh theo kiểu mạng lưới ZnS (dạng blendơ kêm còn gọi là sphaletit hay dạng vuaxit). Tuy nhiên, thực ra liên kết trong các tinh thể có mạng lưới ZnS không phải là liên kết ion đơn giản mà giữa các cấu tử có quan hệ liên kết phức tạp (liên kết ion cộng hóa trị) và mạng lưới tinh thể đã mang nhiều tính chất của mạng lưới nguyên tử. Vì vậy, ta sẽ đi sâu vào cấu trúc mạng lưới này trong chương 19. Nếu ta vẫn thừa nhận mô hình ion thì đối với cấu trúc ZnS ta có điều kiện:

$$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,414$$

Tóm lại, ứng với ba kiểu mạng lưới trên ta có những tỷ số giới hạn bán kính sau đây:

Cấu trúc CsCl :

$$0,732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$$

Cấu trúc NaCl :

$$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

Cấu trúc ZnS :

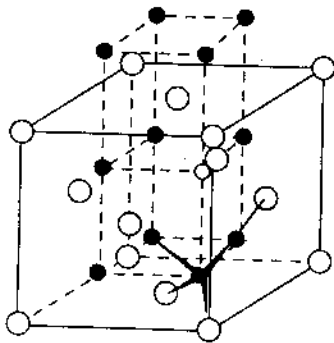
$$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$$

III - MẠNG LƯỚI CỦA CÁC HỢP CHẤT AB₂

Nhiều hợp chất AB₂ kết tinh theo hai kiểu mạng lưới phổ biến là kiểu florit (quặng CaF₂) và kiểu rutil (quặng TiO₂).

Vì ở đây số điện tích của ion dương và của ion âm không giống nhau nên số phối trí của ion dương và của ion âm không giống nhau (số phối trí của A gấp đôi số phối trí của B).

Mạng lưới florit (CaF₂). Trong mạng lưới florit các ion Ca²⁺ tạo thành mạng lưới lập phương mặt tâm và 8 ion F⁻ chiếm vị trí của 8 khoảng không gian tự do tứ diện tức là nằm ở tâm điểm của 8 hình lập phương nhỏ trong hình lập phương trên. Như vậy mỗi ion Ca²⁺ được bao quanh bởi 8 ion F⁻ nằm tại 8 đỉnh của một hình lập phương và mỗi ion F⁻ thì được bao quanh bởi 4 ion Ca²⁺ nằm trên 4 đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là ion F⁻.



● = ion F⁻
○ = ion Ca²⁺

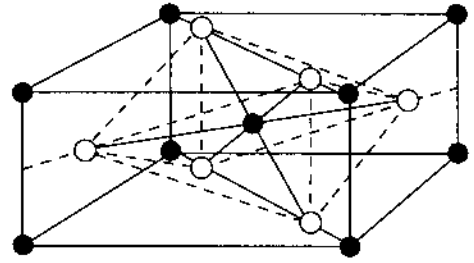
Hình 15-5. Mạng lưới florit.

Vì ion Ca²⁺ nằm tại tâm điểm của một hình lập phương nên tỷ số bán kính ở đây phải giống như trường hợp mạng lưới CsCl. Từ những giá trị của các tỷ số bán kính được ghi trong bảng 15-7 ta thấy có sự phù hợp tốt với mô hình trên.

Nhiều hợp chất A₂B cũng kết tinh trong mạng lưới với cấu trúc trên. Tuy nhiên trong trường hợp này các cation sẽ chiếm vị trí của các ion F⁻ và các anion sẽ chiếm vị trí của các ion Ca²⁺. Cấu trúc loại này được gọi là **cấu trúc phản florit (antiflorit)**. Đối với loại mạng lưới này ta có thể kể đến những thí dụ sau đây: Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Li₂S, Na₂S, K₂S, Rb₂S, Mg₂Si.

Mạng lưới rutil

Trong mạng lưới rutil các ion Ti^{4+} tạo thành mạng lưới bốn phương nội tâm. Các ion O^{2-} được phân bố trên các đường chéo. Mỗi ion Ti^{4+} được bao quanh bởi 6 ion O^{2-} tạo thành một bát diện biến dạng và mỗi ion O^{2-} thì nằm ở tâm một hình tam giác cân mà các đỉnh là các ion Ti^{4+} .



● = Ti^{4+}
○ = O^{2-}

Hình 15-6. Mạng lưới rutil.

Như vậy số phối trí đối với ion Ti^{4+} là 6 và ion O^{2-} có số phối trí là 3.

Trong mạng lưới rutil, đa diện phối trí (TiO_6) như vậy tương tự như đa diện phối trí ($NaCl_6$) trong mạng lưới NaCl. Do đó ở đây cũng có tỷ số bán kính như trường hợp mạng lưới kiểu NaCl. Một số thí dụ về những hợp chất có mạng lưới rutil cùng với tỷ số bán kính $\frac{r^+}{r^-}$ được ghi trong bảng 15-7.

Bảng 15-7.

Cấu trúc mạng lưới và tỷ số bán kính của một số hợp chất AB_2

Mạng lưới florit		Mạng lưới rutil			
Hợp chất	$\frac{r^+}{r^-}$	Hợp chất	$\frac{r^+}{r^-}$	Hợp chất	$\frac{r^+}{r^-}$
CaF_2	0,80	TiO_2	0,48	SnO_2	0,56
SrF_2	0,95	TeO_2	0,67	MoO_2	0,52
PbF_2	0,99	MnF_2	0,66	MnO_2	0,39
UO_2	0,79	PbO_2	0,64	GeO_2	0,36
CdF_2	0,74	FeF_2	0,62		
ZrF_2	0,67	MgF_2	0,58		

Từ những thí dụ được ghi trong các bảng 15-7, ta thấy kiểu cấu trúc được xác định bởi quan hệ tỷ lệ và bán kính của các ion mà không phụ thuộc vào độ lớn của điện tích.

Cuối cùng ta cũng cần chú ý là cấu trúc của nhiều hợp chất ion mà trong đó các anion có bán kính lớn so với các cation cũng có thể được mô tả theo kiểu sắp xếp sáu phương hay lập phương khít nhất đối với các anion trong khi đó các cation được coi như chiếm cứ những khoảng không gian tự do.

Các thí dụ:

Trong mạng lưới NaCl, đối với các ion Cl^- có sự sắp xếp lập phương khít nhất trong

khi đó các ion Na^+ chiếm cứ các hốc bát diện. Trong mạng lưới CdCl_2 , đối với các ion Cl^- có sự sắp xếp lập phương khít nhất còn các ion Cd^{2+} chiếm một nửa số hốc bát diện.

Trong mạng lưới CdJ_2 , đối với các ion J^- có sự sắp xếp sáu phương khít nhất còn các ion Cd^{2+} cũng chiếm cứ nửa số hốc bát diện.

Đối với dạng α của Al_2O_3 (côrun), các ion O^{2-} được phân bố theo cách sắp xếp sáu phương khít nhất trong khi đó các ion Al^{3+} chiếm cứ $\frac{2}{3}$ số hốc bát diện.

Nhiều hợp chất khác cũng kết tinh theo các dạng mạng lưới trên. Một cách đại cương người ta cũng gọi các cấu trúc này là **cấu trúc NaCl**, **cấu trúc CdCl_2** , **cấu trúc CdI_2** hay **cấu trúc côrun** (cấu trúc $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$).

IV - MỘT SỐ MẠNG LƯỚI QUAN TRỌNG KHÁC

Nhiều hợp chất cấu tạo bởi ba ion khác nhau (đa số các ôxyt kép và các halôgenua có thành phần tương tự) kết tinh theo ba kiểu mạng lưới sau đây:

1. Mạng lưới perowskit (quặng CaTiO_3 , canxi titanat)

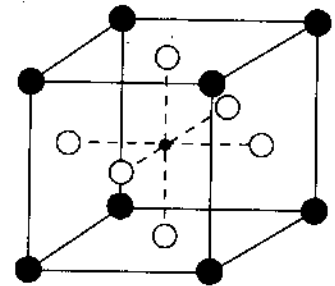
Trong mạng lưới perowskit, các ion O^{2-} và các ion Ca^{2+} (cation lớn) có sự phân bố lập phương khít nhất, trong khi đó các ion Ti^{4+} (cation nhỏ) chiếm cứ các hốc bát diện tạo bởi các ion O^{2-} (hình 15-7). Mỗi ion Ti^{4+} được bao quanh bởi 6 và mỗi ion Ca^{2+} được bao quanh bởi 12 ion O^{2-} .

Nhiều hợp chất ABO_3 khác, trong đó một cation có kích thước tương đương với ion O^{2-} còn một cation khác có kích thước nhỏ hơn nhiều cũng kết tinh theo kiểu mạng lưới này. Diện tích của các cation có thể thay đổi nhưng tổng số điện tích của chúng phải là +6. Dưới đây là một số thí dụ về những hợp chất có mạng lưới perowskit: các titanit (SrTiO_3 , BaTiO_3 , CdTiO_3); CaZrO_3 , YAlO_3 ; các iôđat (KJO_3 , RbJO_3 , CsJO_3) cũng như các florua kép với thành phần tương tự (KZnF_3 , KNiF_3).

2. Mạng lưới spinel (quặng MgAl_2O_4)

Trong mạng lưới spinel (MgAl_2O_4), các ion O^{2-} được phân bố theo kiểu lập phương khít nhất, các ion Al^{3+} chiếm nửa số hốc bát diện (trong mạng lưới NaCl tất cả các hốc này được chiếm cứ bởi các ion Na^+), trong khi đó các ion Mg^{2+} chiếm $\frac{1}{8}$ số hốc tứ diện (ứng với mỗi ion O^{2-} có một hốc bát diện và hai hốc tứ diện). Như vậy mỗi ion Mg^{2+} được bao quanh bởi bốn và mỗi ion Al^{3+} được bao quanh bởi sáu ion O^{2-} .

Nhiều hợp chất ôxyt kép kiểu $\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ như FeCr_2O_4 (crômít), ZnAl_2O_4 (spinel



Hình 15-7. Mạng lưới perowskit.

- = ion O^{2-}
- = cation lớn
- = cation nhỏ.

kẽm), một số hợp chất kiểu $M^{1+}M_2^{2+}O_4^{2-}$ (như $TiZn_2O_4$), $SnCo_2O_4$ cũng như một số hợp chất kiểu $M_2^{1+}M^{6+}O_4^{2-}$ như Na_2MoO_4 và Ag_2MoO_4 kết tinh theo kiểu mạng lưới trên. Chúng thường được ký hiệu là $A[B_2]O_4$, trong đó các ion được viết trong móc chiếm cứ các hốc bát diện. Trong mạng lưới các cation có kích thước giống nhau và có cùng điện tích có thể dễ dàng thay đổi cho nhau. Nhiều ôxyt chứa cùng một loại ion nhưng với hoá trị khác nhau ($Fe^{2+}Fe^{3+}O_4^{2-}$; $Pb_2^{2+}Pb^{4+}O_4^{2-}$) cũng kết tinh theo mạng lưới spinel.

Một biến thể quan trọng của cấu trúc spinel được gọi là **cấu trúc đảo spinel** $B[AB]O_4$, trong đó nửa số hốc tứ diện được chiếm cứ bởi các ion B, trong khi đó các ion A cùng với nửa số ion B còn lại chiếm cứ các hốc bát diện. Thí dụ về cấu trúc đảo spinel; hầu hết các hợp chất kiểu $M^{4+}M_2^{2+}O_4^{2-}$ (như $Zn[ZnTi]O_4$) cũng như nhiều hợp chất kiểu $M^{2+}M_2^{3+}O_4^{2-}$ (như $Fe^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$, $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ và $Fe[NiFe]O_4$).

3. Mạng lưới ilmenit (quặng $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$)

Cấu trúc ilmenit có dạng tương tự như cấu trúc côrun, chỉ khác là ở đây có hai loại cation khác nhau. Các ôxyt ABO_3 kết tinh theo cấu trúc này nếu các ion A và B có kích thước gần bằng nhau và có tổng số điện tích là +6. Thí dụ ở chính quặng ilmenit, cũng như ở $MgTiO_3$ và $CoTiO_3$ các ion A và B có điện tích bằng +2 và +4, trong khi đó ở $\alpha - NaSbO_3$ số điện tích bằng +1 và +5.

§ 6. NHỮNG TÍNH CHẤT CỦA CÁC TINH THỂ ION

Những tính chất của các hợp chất ion được quyết định bởi cấu tạo của chúng và lực tương tác giữa các ion trong tinh thể.

Do lực tương tác tĩnh điện giữa các ion tương đối lớn nên các hợp chất ion có độ rắn, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi tương đối cao, độ giãn nở nhiệt cũng như khả năng chịu nén nhỏ. Vì trong ion, các điện tử chuyển động trên những orbital nhất định nên ở trạng thái rắn các hợp chất ion không dẫn điện nhưng ở trạng thái nóng chảy, do sự chuyển vận của các ion nên chúng là những chất dẫn điện. Đó là đặc điểm của các hợp chất ion.

Đối với những hợp chất ion có thành phần tỷ lệ lượng như nhau những tính chất trên của chúng phụ thuộc chủ yếu vào năng lượng mạng lưới ion.

Độ rắn. Độ rắn là một tính chất có ý nghĩa lớn về mặt kỹ thuật, tuy nhiên cũng là một đại lượng rất khó định nghĩa và khó xác định một cách chính xác. Người ta thường xác định độ rắn bằng phương pháp rạch (phương pháp Mohr) hay bằng phương pháp áp suất (phương pháp Brinell).

Vì lực tương tác hay năng lượng mạng lưới phụ thuộc vào điện tích của các ion và vào khoảng cách của chúng nên hợp chất ion có độ rắn lớn khi điện tích ion lớn và khoảng cách nhỏ (giá trị tuyệt đối của năng lượng mạng lưới lớn). Sự tương quan này thực ra chỉ được thể hiện một cách rõ ràng đối với những hợp chất có cùng loại mạng lưới và cùng loại liên kết.

Vì bán kính ion của các nguyên tử trong một nhóm nói chung hay đối với các kim loại thổ kiềm nói riêng tăng theo khối lượng nguyên tử nên độ rắn của các ôxyt của các kim loại thổ kiềm giảm dần từ Be đến Ba.

Vì bán kính của các ion O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} tăng dần nên đối với các hợp chất của canxi như CaO, CaS, CaSe, CaTe độ rắn giảm dần theo thứ tự từ CaO đến CaTe.

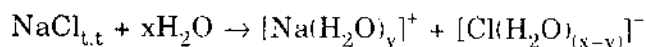
Trong các hợp chất LiCl và SrO, khoảng cách ion gần như nhau nhưng vì điện tích ion trong SrO lớn hơn nên độ rắn của SrO lớn hơn.

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi. Vì nhiệt độ nóng chảy là nhiệt độ mà ở đây năng lượng dao động nhiệt đủ để phá vỡ mạng lưới tinh thể nên nếu giá trị tuyệt đối của năng lượng mạng lưới càng lớn thì độ nóng chảy càng cao. Điều này cũng đúng đối với nhiệt độ sôi (bảng 15-8).

Hệ số giãn nở

Hệ số giãn nở cũng phụ thuộc vào năng lượng mạng lưới. Hệ số giãn nở càng lớn khi điện tích của các ion càng nhỏ và khoảng cách các ion càng lớn. Vì khoảng cách các ion tăng theo thứ tự NaF, NaCl, NaBr, NaI nên hệ số giãn nở cũng tăng theo thứ tự trên.

Độ hoà tan. Nhiều hợp chất ion dễ tan trong nước. Sự tạo thành những ion hydrat hoá trong dung dịch được gọi là sự điện ly. Hiện tượng điện ly xuất hiện do tương tác ion - lưỡng cực.



Bảng 15-8.

Quan hệ giữa năng lượng mạng lưới và nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và độ rắn

Tinh thể	U_{ml} ($kcal.mol^{-1}$)	Nhiệt độ sôi ($^{\circ}C$)	Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}C$)	Độ rắn (Mohr)	Độ rắn Brinell ($kg.mm^{-1}$)
NaF	- 217	1695	992	3,2	
NaCl	- 183	1441	800	2,5	12,4
NaBr	- 176	1393	747		9,2
NaI	- 164	1300	662		8,4
KF	- 193	1505	857		
KCl	- 168	1417	770	2,2	5,8
KBr	- 161	1381	742		5,4
KJ	- 151	1331	682		3,2
MgO	- 939	\approx 2800	2642	6,5	
CaO	- 831	2850	\approx 2570	4,5	
SrO	- 766	-	2430	3,5	
BaO	- 727	\approx 2000	1925	3,3	

Năng lượng cần thiết để phá vỡ mạng lưới tinh thể được cung cấp bởi quá trình hydrat hoá các ion. Tuy nhiên sự chênh lệch giữa năng lượng mạng lưới và năng lượng hydrat hoá không phải là yếu tố duy nhất quyết định độ hoà tan của hợp chất ion.

Do đó không có một hệ thức tổng quát giữa năng lượng mạng lưới và độ hoà tan của tinh thể. Tuy vậy, trong một số trường hợp người ta cũng thấy có một quan hệ nào đó giữa năng lượng mạng lưới và độ hoà tan của các hợp chất ion.

Đối với các hợp chất florua của các kim loại kiềm chẳng hạn độ hoà tan tăng từ LiF đến CsF vì năng lượng mạng lưới giảm nhanh hơn là năng lượng hydrat hoá (bảng 15-9). Điều này cũng đúng đối với các hợp chất halôgenua khác của các kim loại kiềm, các hợp chất florua cũng như hydroxyt của các thổ kiềm.

Bảng 15-9.

Quan hệ giữa năng lượng mạng lưới, năng lượng hydrat hoá và độ hoà tan ở 18°C của các hợp chất florua kiềm

	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
Năng lượng hydrat hoá của các cation và anion [$kcal.mol^{-1}$]	- 245,2	- 217,8	- 197,8	- 192,7	- 186,9
Năng lượng mạng lưới	- 243,6	- 213,0	- 189,0	180,6	- 171,6
Hiệu năng lượng	- 1,6	- 4,8	- 8,8	- 12,1	- 15,3
Độ hoà tan (g/100g nước)	0,26	4,22	48,0	dễ tan	

Đối với những hợp chất ion chứa các anion phức lớn như SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , năng lượng mạng lưới thay đổi rất ít với kích thước của cation. Do đó yếu tố quyết định sẽ là năng lượng hydrat hoá và từ đó những hợp chất có bán kính nhỏ nhất sẽ có độ hoà tan lớn nhất (bảng 15-10).

Bảng 15-10.

Độ hoà tan của muối sunfat của các thổ kiềm

Hợp chất	MgSO ₄	CaSO ₄	SrSO ₄	BaSO ₄
Độ hoà tan	2,4	0,015	0,005	10 ⁻⁵

Những hợp chất với những ion có điện tích cao có một năng lượng mạng lưới lớn và độ hoà tan nhỏ. Vì vậy độ hoà tan của các muối NO_3^- , SO_4^{2-} và PO_4^{3-} giảm khi điện tích tăng. Cũng vì lý do trên nên các ôxyt khó hoà tan hơn là halôgenua. Tuy nhiên, trên thực tế có rất nhiều trường hợp ngoại lệ và điều này chứng tỏ là vấn đề về sự quan hệ giữa độ hoà tan và cấu tạo của các hợp chất rắn còn chưa có sự giải thích đủ.

372

Chương 16

TINH THỂ KIM LOẠI

§ 1. LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG CÁC TINH THỂ KIM LOẠI

I - KHÁI QUÁT

Khoảng 76% các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn là những kim loại. Tinh thể kim loại có những tính chất đặc biệt như dễ dẫn điện, dễ dẫn nhiệt, dễ dát mỏng và khả năng phản xạ ánh sáng (ánh kim). Từ bảng tuần hoàn các nguyên tố (bảng 16-1) ta dễ nhận thấy là các nguyên tử kim loại chỉ có một số ít (từ 1 đến 3) điện tử hoá trị s và p , và do đó, trong nguyên tử còn có những orbital nguyên tử tự do không có điện tử. Năng lượng ion hoá đối với các điện tử hoá trị cũng rất nhỏ (< 10 eV). Khác với các phân tử như Cl_2 , O_2 , trong phân tử hai nguyên tử Li_2 và Be_2 còn có những orbital phân tử tự do với những mức năng lượng nằm rất gần các mức năng lượng ứng với các MO có điện tử. Vì vậy các phân tử này không bền và có xu hướng tạo thành một mạng lưới không gian nghĩa là tạo thành tinh thể mà trong đó các nguyên tử tương tác với nhau các điện tử hoá trị.

Vì tinh thể được cấu tạo bằng những hạt giống nhau và với lực liên kết không định hướng nên tinh thể được hình thành với số phối trí lớn (8 hay 12).

Dưới đây ta xét những mô hình khác nhau về liên kết trong tinh thể kim loại (chủ yếu là mô hình dải năng lượng).

(Xem bảng 16-1, trang 373)

II - MÔ HÌNH KHÍ ĐIỆN TỬ

Mô hình khí điện tử về liên kết trong kim loại đã được đưa ra đầu tiên trong thuyết kinh điển của Drude (Đơ-ru-đơ) và Lorentz (Lo-ren) từ đầu thế kỷ này sau khi phát minh ra điện tử.

Theo mô hình này, các điện tử liên kết yếu trong các nguyên tử kim loại có khả năng tách khỏi các nguyên tử và di động tương đối tự do trong tinh thể tạo thành một đám khí điện tử. Sự tương tác giữa những điện tử này và các ion dương kim loại tại các điểm nút của mạng lưới là nguyên nhân của lực liên kết kim loại. Trên cơ sở của mô hình này người ta có thể giải thích một cách định tính tính dễ dẫn điện, dễ dẫn nhiệt cũng như tính đàn hồi và tính dẻo của tinh thể kim loại. Tuy nhiên, với mô hình đơn giản trên, lý thuyết kinh điển gặp nhiều khó khăn và mâu thuẫn trong việc giải thích nhiều tính chất khác của kim loại, xác định được từ thực nghiệm. Khó khăn lớn nhất mà lý thuyết kinh điển gặp phải là sự giải thích về nhiệt dung của kim loại.

Bảng 16-1.

Những nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn tạo thành tinh thể kim loại

H																	He
Li i, h 1,55	Be h 1,12											B	C	N	O	F	Ne
Na i, h 1,90	Mg h 1,60											Al f 1,43	Si	P	S	Cl	Ar
K i 2,35	Ca f, i 1,97	Sc f, h 1,62	Ti h, i 1,47	V i 1,34	Cr i 1,28	Mn 1,27	Fe i, f 1,26	Co h, f 1,25	Ni f 1,24	Cu f 1,28	Zn h 1,34	Ga 1,40	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb i 2,48	Sr f, h, i 2,15	Y h 1,80	Zr h, i 1,60	Nb i 1,46	Mo i 1,39	Te h 1,36	Ru h 1,33	Rh f 1,34	Pd f 1,37	Ag f 1,44	Cd h 1,51	In 1,57	Sn 1,62	Sb	Te	J	Xe
Cs i 2,67	Ba i 2,21	La 1,87	Hf h, i 1,58	Ta i 1,46	W i 1,30	Re h 1,37	Os h 1,35	Ir f 1,35	Pt f 1,38	Au f 1,44	Hg 1,51	Tl h 1,59	Pb f 1,70	Bi 1,77	Po	At	Rn

i : Mạng lưới lập phương nội tâm ; h : sự sắp xếp quả cầu sáu phương khít nhất.

f : Mạng lưới lập phương mặt tâm. (Dạng bền nhất được ghi đầu tiên).

Bán kính nguyên tử tính ra Å quy về số phối trí 12.

Thật vậy, theo thuyết động học các chất khí (với sự sử dụng phép thống kê kinh điển Maxwell - Boltzmann) thì trong tinh thể kim loại các điện tử tự do (khí một hạt) phải có phần đóng góp vào nhiệt dung chung của tinh thể kim loại là $\frac{3}{2} R$ (R , hằng số khí $\approx 1.986 \text{ cal}$) đối với một mol (hay $\frac{3}{2} k$ đối với mỗi điện tử vì theo nguyên lý phân bố đều năng lượng thì đối với mỗi bậc tự do phải có một năng lượng trung bình bằng $\frac{1}{2} kT$ và do đó, đối với 3 bậc tự do tịnh tiến của điện tử phải có năng lượng trung bình bằng $\frac{3}{2} kT$).

Tuy nhiên, điều này mâu thuẫn với các kết quả thực nghiệm. Trên thực tế, theo định luật Dulong, Petit (Đuy-lông, Pơ-ti, 1918) thì các đơn chất rắn có nhiệt dung gần như không đổi và có giá trị trung bình bằng 6,2 cal. Mặt khác, Einstein và Debye cũng đã chứng minh được rằng giá trị nhiệt dung trên có thể được coi là chỉ xuất phát từ các chuyển động dao động của các nguyên tử hay ion trong mạng lưới tinh thể.

Như vậy, ngược lại với lý thuyết kinh điển, trên thực tế các điện tử "tự do" không có phần tham gia đáng kể vào nhiệt dung chung của tinh thể kim loại.

Mâu thuẫn trên cũng cho ta thấy rằng mô hình khí điện tử xây dựng trên các quan điểm kinh điển là một mô hình quá thô sơ và sự mô tả về quan hệ liên kết trong kim loại phải được xây dựng trên cơ sở của lý thuyết lượng tử với sự áp dụng của phép thống kê lượng tử Fermi - Dirac (vì điện tử là các hạt vi mô tuân theo nguyên lý Pauli) thay cho phép thống kê kinh điển Maxwell - Boltzmann.

III - MÔ HÌNH "GIẾNG THỂ"

Trong sự gần đúng thứ nhất, người ta chấp nhận là trường thế bên trong tinh thể kim loại, mà trong đó các điện tử chuyển động, bằng không và vì muốn giải phóng điện tử ra khỏi kim loại thì cần phải thắng trường lực giữ điện tử ở trong tinh thể nên tại biên giới của kim loại thế năng tăng nhanh từ không đến một giá trị xác định U_0 nào đó. Với sự thừa nhận trên, ta sẽ có mô hình giếng thế hay hộp thế mà ta đã nói đến trong phần I.

Như ta đã biết, đối với "giếng thế" một chiều sự giải phương trình Schroedinger cho kết quả là các điện tử tự do chỉ có thể nhận những giá trị năng lượng gián đoạn tính theo hệ thức:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Với m là khối lượng của điện tử, h là hằng số Planck và a là bề rộng của "giếng thế"

3.888

Vì đối với tinh thể vĩ mô, a rất lớn nên $\frac{h^2}{8ma^2}$ rất nhỏ do đó các mức năng lượng cạnh nhau nằm rất sát nhau và do đó phổ năng lượng gần như liên tục.

Sự tính toán cho thấy là ở không độ tuyệt đối (0 K) năng lượng của điện tử tự do được phân bố giữa giá trị không và một giá trị cực đại E_{\max} nào đó được gọi là năng lượng Fermi. (Đối với tinh thể kim loại thể tích là V và có tổng số các điện tử tự do là N thì :

$$E_{\max} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

với ρ là mật độ điện tử).

Đối với tinh thể bạc chẳng hạn ($d = 10,5$; $M = 107,9 \rightarrow \rho = \frac{10,5}{107,9} 6,02 \cdot 10^{23} \approx 5,8 \cdot 10^{22}$ nếu coi số điện tử tự do bằng số nguyên tử Ag) ta có $E_{\max} = 5,3\text{ eV}$ và vì công bứt điện tử khỏi kim loại E_0 bằng $3,7\text{ eV}$ nên chiều sâu của giếng thế bằng $5,3 + 3,7 = 9,0\text{ eV}$.

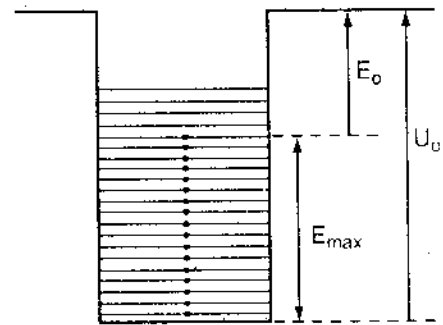
Sự tính toán cũng cho thấy là sự phân bố ở nhiệt độ cao (ngay cả ở 2000 K) cũng không khác nhiều so với sự phân bố ở 0 K và chỉ thay đổi ít nhiều ở gần mức Fermi nghĩa là có một số điện tử đạt được năng lượng cao hơn mức Fermi.

Năng lượng trung bình của điện tử tự do theo lý thuyết kinh điển, như ta đã biết, bằng $\frac{3}{2} kT$ ở mọi nhiệt độ T (ở 0 K như vậy bằng không) thì ở đây, kết quả cho thấy là năng lượng này bằng $\frac{3}{5} E_{\max}$ ở 0 K và hầu như không thay đổi ở những

nhiệt độ cao hơn. Điều đó có nghĩa là năng lượng trung bình của điện tử tự do hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ và do đó phần đóng góp của các điện tử tự do vào nhiệt dung chung của tinh thể kim loại là không đáng kể. Kết quả này như vậy phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm.

Như đã được nói ở trên, với mô hình giếng thế người ta đã thừa nhận là trường thế bên trong kim loại là không đổi. Trên thực tế mỗi ion kim loại đều có tương tác tĩnh điện với điện tử và do đó trường thế phải biến thiên tuần hoàn theo mạng lưới không gian ba chiều nghĩa là có cực đại tại mỗi ion kim loại và cực tiểu ở khoảng giữa của hai ion đứng cạnh nhau.

Mô hình giếng thế về kim loại như vậy là một mô hình đã được đơn giản hóa triệt để và do đó chỉ là một mô hình gần đúng thô sơ.

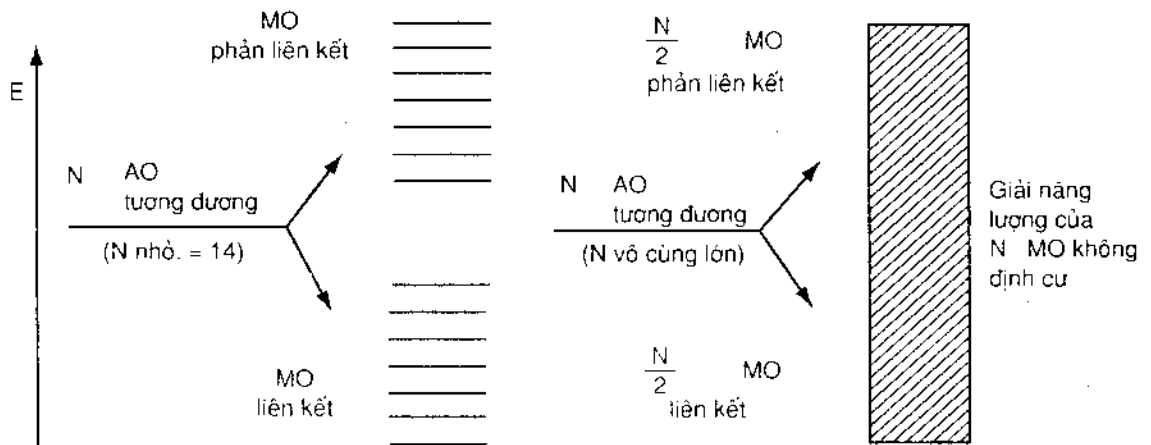


Hình 16-1. Mô hình giếng thế về kim loại E_{\max} = năng lượng cực đại của điện tử ở 0 K .

IV – MÓ HÌNH DẢI NĂNG LƯỢNG

Với quan niệm về các điện tử không định cư, thuyết *MO* rất thích hợp trong việc mô tả các quan hệ liên kết trong tinh thể kim loại. Ở đây, các trạng thái điện tử cũng được hình dung như các trạng thái điện tử π không định cư trong benzen.

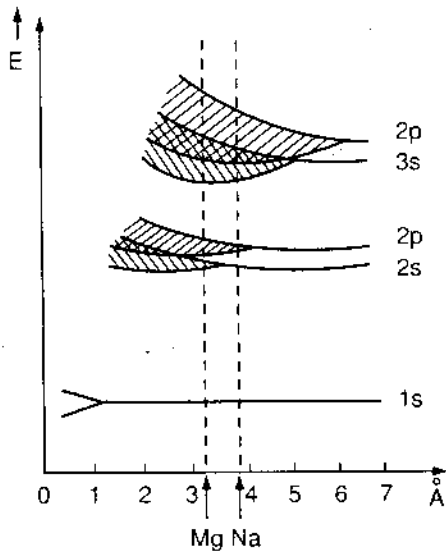
Đối với các nguyên tử ở trạng thái khí không tương tác với nhau, các điện tử có những mức năng lượng gián đoạn xác định. Tất cả những trạng thái cùng loại (thí dụ các trạng thái $2s$) đều có cùng năng lượng như nhau. Khi hai nguyên tử trên tạo thành phân tử thì hai orbital nguyên tử cùng loại tổ hợp thành một orbital phân tử liên kết và một orbital phân tử phản liên kết. Bây giờ, nếu lại có sự kết hợp của hai nguyên tử khác vào phân tử trên thì các *AO* của những nguyên tử này lại tổ hợp với các *MO* của phân tử và từ đó xuất hiện hai *MO* liên kết và hai *MO* phản liên kết. Một cách tương tự, sự kết hợp các nguyên tử tiếp theo làm xuất hiện thêm các *MO* mới và như chúng ta đã biết, số *MO* được hình thành bằng tổng số các *AO* xuất phát. Vì khoảng cách từ các nguyên tử mới kết hợp thêm đến phân tử ban đầu tăng dần và do đó sự tương tác yếu dần nên hiệu năng lượng giữa *MO* phản liên kết thấp nhất và *MO* liên kết cao nhất cũng giảm dần. Nếu số nguyên tử là vô cùng lớn (như trong một tinh thể kim loại) thì số các *MO* cũng vô cùng lớn và hiệu năng lượng giữa các *MO* trở nên vô cùng nhỏ. Khi đó, sự phân bố năng lượng gần như liên tục và tập hợp các mức năng lượng nằm sát nhau này được gọi là dải năng lượng (hình 16-2).



Hình 16-2. Dải năng lượng của các *MO* không định cư trong kim loại.

Bề rộng của dải năng lượng phụ thuộc vào cường độ của các tương tác và lực tương tác thì tỷ lệ nghịch với khoảng cách hạt nhân của các nguyên tử trong mạng lưới. Từ hình 16-3 ta thấy những dải năng lượng được hình thành từ các *AO* : $3s$ và $3p$ của *Mg* thì rộng hơn của *Na* vì sự tương tác ở đây mạnh hơn. Ngoài ra ta cũng thấy các dải năng lượng được hình thành từ các trạng thái năng lượng lớn hơn có bề rộng lớn hơn do kích thước không gian lớn hơn của các hàm trạng thái.

Đối với tất cả các kim loại, do sự tương tác mạnh giữa các nguyên tử (dải năng lượng rộng) và do hiệu năng lượng giữa các *AO* ứng với vùng một số lượng tử chính nhỏ nên có sự xen phủ các dải năng lượng.



Hình 16-3. Sơ đồ về sự phụ thuộc của độ tách các dải năng lượng và khoảng cách hạt nhân.

liên kết đều bão hoà điện tử. Bậc liên kết như vậy đáng lẽ bằng không. Tuy nhiên, do có sự xen phủ với dải năng lượng 2p nên còn có những MO liên kết cùng năng lượng có khả năng nhận điện tử. Do đó, số mức liên kết có điện tử vẫn lớn hơn số mức phản liên kết có điện tử.

Tóm lại, trên cơ sở của mô hình dải năng lượng, một sơ đồ mô tả vị trí các mức năng lượng của các điện tử trong tinh thể kim loại, ta thấy liên kết kim loại được đặc trưng

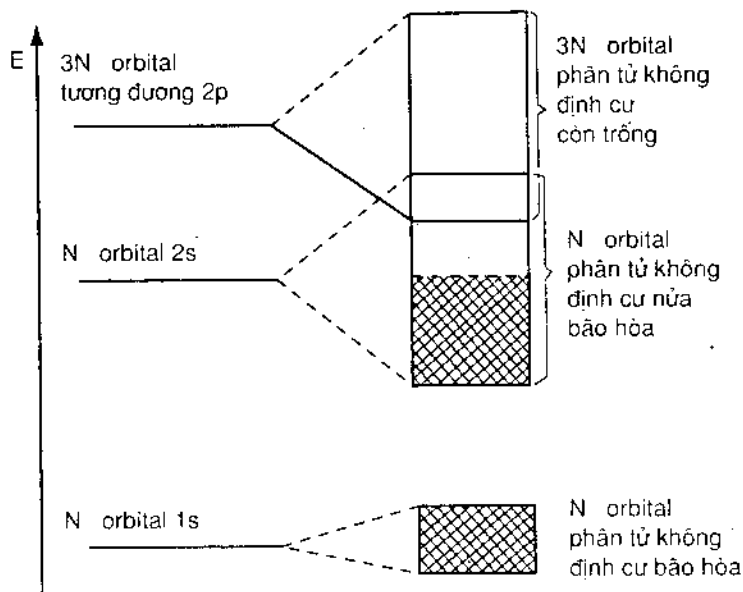
Giữa các dải năng lượng có những khoảng mà ở đây không có điện tử. Những khoảng này được gọi là các miền "bị cấm".

Những dải năng lượng, được hình thành từ những orbital nguyên tử 1s, 2s và 2p của liti trong tinh thể liti được biểu diễn bằng sơ đồ trong hình 16-4.

Những AO : 1s của Li có kích thước không gian nhỏ hơn là các AO : 2s và đã bão hoà điện tử. Do đó các MO được hình thành cũng hoàn toàn bão hoà và không có sự đóng góp quan trọng vào liên kết.

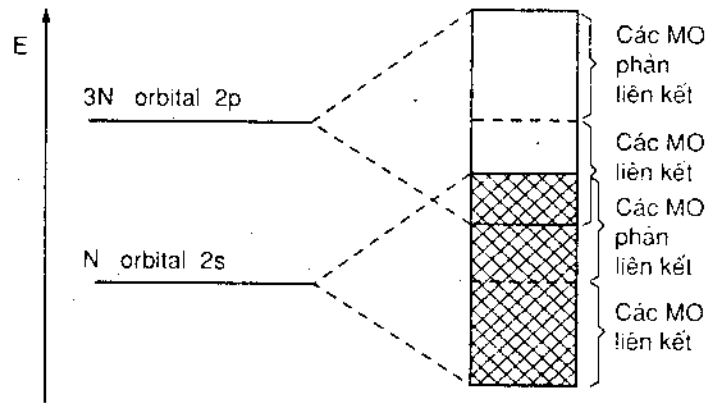
Trên cơ sở của nguyên lý Pauli, các điện tử 2s chiếm cứ từng đôi một các MO (2s) không định cư. Từ đó dải năng lượng này mới nửa bão hoà.

Trong trường hợp beri, với cấu hình điện tử ($1s^2 2s^2$), các MO liên kết cũng như các MO phản



Hình 16-4. Những dải năng lượng của các MO không định cư trong tinh thể liti.

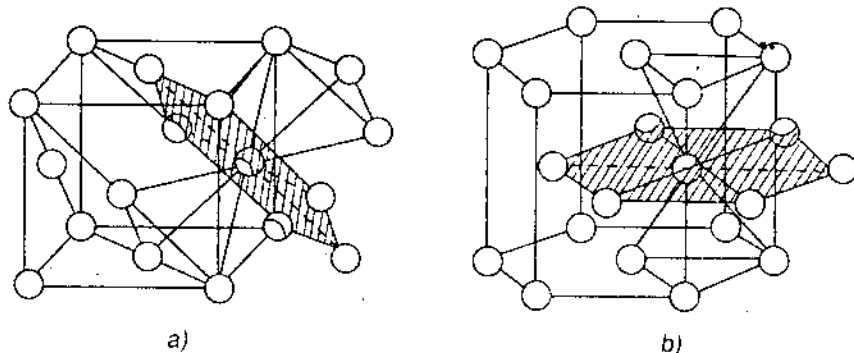
bởi sự hình thành các MO không định cư từ các orbital nguyên tử. Như vậy mỗi điện tử hoá trị đều tương tác với tất cả các nguyên tử trong tinh thể. Lực liên kết, bắt nguồn từ những tương tác trên, do đó không có tính định hướng.



Hình 16-5. Sự xen phủ của dải năng lượng 2s bão hòa điện tử với dải năng lượng 2p còn trống trong tinh thể beri.

§ 2. CẤU TRÚC CỦA CÁC TINH THỂ KIM LOẠI

Như chúng ta đã biết, tinh thể kim loại được cấu tạo bởi các hạt giống nhau hình cầu và lực liên kết trong kim loại không có tính định hướng. Ngoài ra, khác với tinh thể ion, cấu trúc của tinh thể kim loại không bị ràng buộc bởi điều kiện trung hoà điện tích. Những đặc điểm trên của tinh thể kim loại là những điều kiện thuận lợi đối với sự phân bố các nguyên tử theo nguyên lý của sự sắp xếp các quả cầu khít nhất, ứng với một số phối trí cực đại. Trên thực tế, các kết quả xác định cấu trúc tinh thể cho thấy rằng 55 kim loại kết tinh theo kiểu trên. Vì tinh thể đặc trưng cho sự phân bố các quả cầu lập phương khít nhất là tinh thể đồng và tinh thể đặc trưng cho sự phân bố các quả cầu sáu phương khít nhất là tinh thể magiê nên cấu trúc với sự sắp xếp các quả cầu lập phương khít nhất được gọi là cấu trúc đồng và cấu trúc với sự sắp xếp các quả cầu sáu phương khít nhất được gọi là cấu trúc magiê. Trong cả hai trường hợp số phối trí đều là 12.



Hình 16-6. Sự sắp xếp các quả cầu lập phương (a) và sáu phương (b) khít nhất.

Nguyên nhân tại sao một kim loại xác định lại có cấu trúc này hay cấu trúc khác vẫn còn chưa được giải thích. Nhiều kim loại có thể kết tinh theo cả hai dạng. Sự khác nhau rất ít của các khoảng cách nguyên tử trong các kim loại kết tinh theo hai kiểu (bảng 16-2) chứng tỏ rằng sự khác nhau giữa sự sắp xếp lập phương và sáu phương khít nhất thực tế là rất ít.

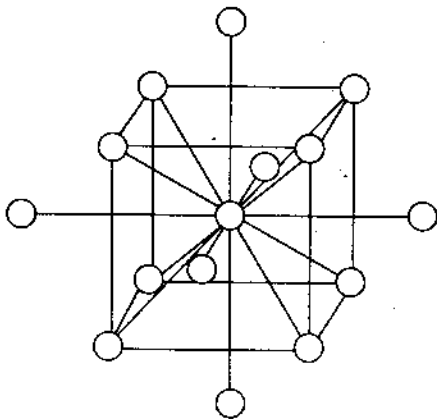
Bảng 16-2.

Khoảng cách nguyên tử trong hai dạng cấu trúc lập phương và sáu phương của một số kim loại

Kim loại	Dạng cấu trúc	Khoảng cách [Å]
Sc	Lập phương	3,212
	Sáu phương	3,256
Ca	Lập phương	3,947
	Sáu phương	3,955
La	Lập phương	3,745
	Sáu phương	3,770

Một số kim loại, với bán kính nguyên tử tương đối lớn, kết tinh ở mạng lưới lập phương nội tâm (**cấu trúc vonfam**) với 8 nguyên tử láng giềng gần nhất và 6 nguyên tử bao quanh ở xa hơn (hình 16-7).

Trong mạng lưới tinh thể loại này, sự sắp xếp các nguyên tử kém dày đặc hơn hai loại mạng lưới trên và điều đó chứng minh rằng điều kiện phân bố đặc khít (sự lấp đầy không gian) là yếu tố quan trọng nhất nhưng không phải là yếu tố duy nhất quyết định sự hình thành một mạng lưới tinh thể. Nhiều tính chất đặc trưng nguyên tử như bán kính nguyên tử, cấu hình điện tử hóa trị cũng như các tính chất spin cũng có thể dẫn đến sự sai lệch nhiều hay ít đến sự phân bố các quả cầu khít nhất.



Hình 16-7. Mạng lưới lập phương nội tâm.

Trong mạng lưới sáu phương, những ảnh hưởng trên cũng dẫn đến sự sai lệch giá trị của tỷ số thực tinh thể học so với giá trị lý thuyết

$\frac{c_0}{a_0} = 1,633$ (Trong một tế bào sáu phương ta có thể vẽ được hai hình tứ diện đều có cạnh là a_0 .

Chiều cao của tứ diện sẽ bằng $\sqrt{\frac{2}{3}} a_0$ và từ đó,

$c_0 = 2\sqrt{\frac{2}{3}} a_0$ hay $\frac{c_0}{a_0} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633$. Sự xác

định giá trị lý thuyết của $\frac{c_0}{a_0}$ được thực hiện với

sự thừa nhận là những khoảng cách từ một

nguyên tử đến 12 nguyên tử láng giềng đều bằng nhau. Trên thực tế, điều kiện này chỉ được thỏa mãn một cách gần đúng. Trong đa số trường hợp, những khoảng cách đến sáu nguyên tử láng giềng nằm trong mặt (0001) khác các khoảng cách đến 6 nguyên tử láng giềng khác [3 nguyên tử ở trên và 3 nguyên tử ở dưới mặt (0001)]. Nếu $\frac{c_0}{a_0} < 1,633$ thì các khoảng cách nguyên tử trên phương [0001] nhỏ hơn là ở trên mặt phẳng (0001) (trường hợp Be). Ngược lại, nếu $\frac{a_0}{c_a} > 1,63$ ta sẽ có quan hệ ngược lại (thí dụ trường hợp Zn, Cd). Trên thực tế, trong trường hợp chung, sự sai lệch không vượt quá 4%. Sự sai lệch này chứng tỏ là bên cạnh lực tương tác không định hướng còn có lực liên kết có tính định hướng.

Bảng 16-3.

Tỷ số trực tinh thể học của một số kim loại kết tinh ở dạng sắp xếp quả cầu sáu phương khí nhất

Kim loại	$\frac{c_0}{a_0}$	Kim loại	$\frac{c_0}{a_0}$
Be	1,585	Sc	1,594
Mg	1,624	Ca	1,640
Zn	1,856	Cr	1,626
Cd	1,886	Co	1,624

Cấu trúc kim loại của các nguyên tố đã được ghi trong bảng 16-1.

Trong trường hợp chung, một miếng kim loại vĩ mô không phải là một đơn tinh thể mà là một đa tinh thể nghĩa là gồm có những tinh thể từ hay những hạt tinh thể nhỏ mà sự định hướng đối với nhau thì khác nhau. Vì vậy, miếng kim loại vĩ mô không có tính chất dị hướng. Bằng cách xử lý đặc biệt (cán), có thể có sự thay đổi về kích thước của các chất cũng như về sự định hướng của chúng đối với nhau và do đó có ảnh hưởng đến những tính chất cơ học của kim loại.

Như ta đã biết, bán kính nguyên tử được xác định bằng cách chia đôi khoảng cách hạt nhân gần nhất tính được từ các hằng số mạng lưới. Các bán kính nguyên tử xác định bằng thực nghiệm được ghi trong bảng 16-1 đã được tính quy ra các bán kính nguyên tử trong mạng lưới có số phối trí là 12. Đối với các kim loại kết tinh trong mạng lưới lập phương nội tâm thì giá trị của bán kính được ghi trong bảng trên cao hơn giá trị thực khoảng 3%. Xét kim loại sắt chẳng hạn, dạng α kết tinh ở mạng lưới lập phương nội tâm với hằng số mạng lưới $a_0 = 2,861\overset{\circ}{\text{A}}$ và do đó khoảng cách gần nhất

giữa hai nguyên tử Fe sẽ bằng nửa giá trị của $\frac{a_0}{2\sqrt{3}}$ nghĩa là bằng $\frac{a_0}{4\sqrt{3}} \approx 1,239 \text{ \AA}$, trong khi đó dạng γ , dạng kết tinh trong mạng lưới lập phương mặt tâm với $a_0 = 3,564 \text{ \AA}$, có khoảng cách hai nguyên tử Fe bằng $\frac{a_0}{2\sqrt{2}} = 1,262 \text{ \AA}$. Qua thí dụ trên

ta thấy, cũng như bán kính ion, bán kính nguyên tử không hoàn toàn có giá trị không đổi mà ứng với số phối trí lớn hơn sẽ có giá trị lớn hơn. Thực nghiệm cho kết quả là khi chuyển từ số phối trí 8 sang số phối trí 12 thì trung bình có sự tăng bán kính nguyên tử khoảng 3%. Cũng từ bảng 16-1 ta thấy là các kim loại kiềm có bán kính nguyên tử lớn nhất (so với các kim loại khác trong cùng một chu kỳ) và bán kính nguyên tử giảm từ kim loại kiềm đến các kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm 6, có giá trị gần như không đổi đối với các kim loại tiếp theo. Trước hết, sự giảm bán kính nguyên tử của các kim loại đều được giải thích bằng sự giảm kích thước của các lớp điện tử do sự tăng điện tích hạt nhân hiệu dụng trong một chu kỳ. Mặt khác, sự tăng nhiệt độ nóng chảy từ kim loại kiềm đến các kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm 6 (bảng 16-4) cũng cho thấy là sự tăng của lực liên kết cũng là sự tăng của lực liên kết cũng là nguyên nhân của sự giảm bán kính nguyên tử.

Bảng 16-4.

Nhiệt độ nóng chảy của một số kim loại

Kim loại $t_F [^\circ C]$	K 63,5	Ca 845	Sc 1400	Ti 1800	V 1700	Cr 1800
Kim loại $t_F [^\circ C]$	Rb 39,0	Sr 757	Y 1500	Zr 1860	Nb 1950	Mo 2600
Kim loại $t_F [^\circ C]$	Cs 28,5	Ba 710	La 826	Hf 2210	Ta 2800	W 3400

Lực liên kết phụ thuộc vào số các điện tử hóa trị tham gia liên kết. Các kim loại kiềm chỉ có một điện tử hóa trị, vì vậy lực liên kết là yếu nhất. Từ kim loại kiềm đến các kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm 6, lực liên kết tăng vì số các điện tử hóa trị lớn nhất. Theo Pauling thì trong các nguyên tử kim loại đứng sau các kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm 6, các điện tử d có thêm không tham gia liên kết, vì vậy đối với các kim loại này bán kính hầu như không đổi. Cũng giống như trường hợp bán kính ion, trong cùng một nhóm bán kính nguyên tử tăng từ trên xuống dưới.

§ 3. NHỮNG TÍNH CHẤT CỦA CÁC TINH THỂ KIM LOẠI

Trong phần đầu của chương này ta đã xét một cách khai quát về các tính chất của kim loại. Dưới đây ta sẽ đi sâu hơn về các tính chất đó trên cơ sở của các đặc điểm về liên kết và cấu trúc của kim loại.

I - NHỮNG TÍNH CHẤT CƠ HỌC

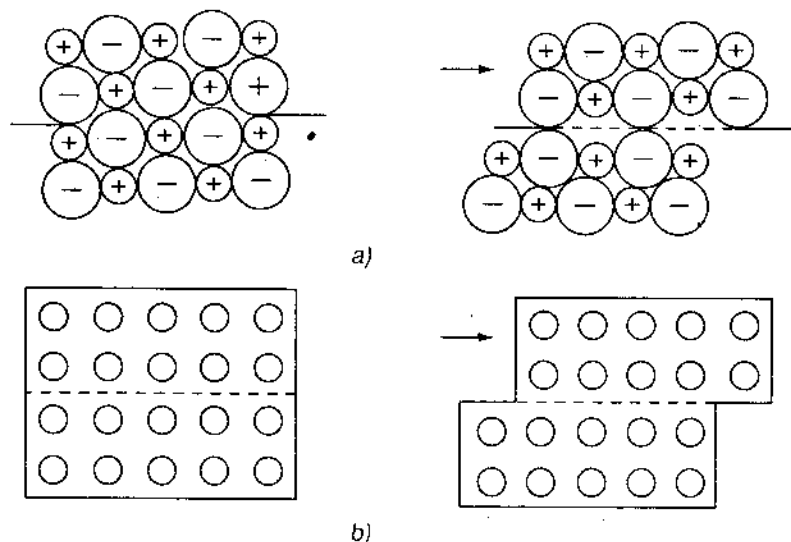
Khác với các tinh thể ion, tinh thể kim loại có đặc điểm là có độ rắn nhỏ hơn và có khả năng biến dạng đàn hồi và không đàn hồi.

Khả năng biến dạng đàn hồi được giải thích bằng hiện tượng biến dạng mạng lưới thuận nghịch có thể tồn tại dưới một áp suất ngoài xác định nào đó. Tại những áp suất cao hơn, các kim loại sẽ chịu sự biến dạng không đàn hồi (dát mỏng, kéo sợi), trong đó có sự trượt của mạng lưới dọc theo những mặt lưới xác định.

Vì lực liên kết giữa các nguyên tử trên các mặt lưới với sự phân bố dày đặc nhất mạnh hơn là giữa các nguyên tử trên các mặt khác nên mặt tinh tiến (mặt trượt) ưu tiên sẽ là bốn dãy mặt lưới (111) đối với cấu trúc kiểu sắp xếp các quả cầu lập phương khối nhất và sẽ là dãy mặt lưới (0001) đối với cấu trúc sáu phương khối nhất.

Những kim loại kết tinh theo kiểu lập phương khối nhất (cấu trúc đồng) có đặc điểm là rất dễ chịu sự biến dạng không đàn hồi (Au, Ag, Cu, Al). Điều này được giải thích bằng sự tồn tại của nhiều mặt trượt ưu tiên. Ngược lại, những kim loại có cấu trúc magiê hay cấu trúc vonfam thường rắn và giòn hơn.

Những tạp chất hóa học cũng như sự có mặt những nguyên tố phụ, cho thêm vào kim loại nguyên chất, có ảnh hưởng lớn đến khả năng chịu sự biến dạng của kim loại. Khả năng chịu sự biến dạng, một tính chất cơ học điển hình của kim loại, là kết quả tất yếu của tính không định hướng của lực liên kết trong tinh thể. Trong quá trình biến dạng sự phân bố mật độ trong kim loại hầu như không bị biến đổi (hình 16-8b).



Hình 16-8. Sơ đồ biểu diễn sự biến dạng không đàn hồi của tinh thể kim loại (b) và tinh thể ion (a).

Trong tinh thể ion lực liên kết cũng không có tính chất định hướng nhưng trong quá trình biến dạng (trượt), tính đối xứng của sự phân bố điện tích bị vi phạm mạnh. Những tương tác đẩy xuất hiện trong quá trình đó sẽ dẫn đến sự phá vỡ tinh thể (hình 16-8a).

II - TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA KIM LOẠI

Trong việc mô tả tính chất điện của kim loại, mô hình dải năng lượng thích hợp hơn so với mô hình khí điện tử. Ngoài ra, mô hình dải năng lượng còn cho phép giải thích tính chất điện của các chất bán dẫn cũng như của các chất điện môi.

Khi không có nguồn điện ngoài, kim loại tỏ ra không có sự chuyển vận điện tích có thể quán sát được. Trên các MO đã bão hòa của dải năng lượng, sự chuyển động của các điện tử không có một phương ưu tiên. Do đó, các điện tử này không tham gia vào sự chuyển vận điện tích.

Sự chuyển vận dòng điện (số điện tử chuyển động theo một chiều nào đó lớn hơn là theo chiều khác) chỉ có thể xảy ra khi điện tử được chuyển lên các MO không có điện tử. Năng lượng cần thiết trong quá trình này được cung cấp bởi nguồn điện ngoài.

Mô hình dải năng lượng cho thấy là đối với tinh thể kim loại luôn luôn tồn tại những mức năng lượng (các MO) còn trống (tự do). Khi có một điện trường ngoài, các điện tử sẽ được cung cấp năng lượng, chuyển lên các MO tự do thuộc dải năng lượng chưa bão hòa và từ đó có sự chuyển vận dòng điện. Kim loại vì vậy có điện trở nhỏ. Điện trở (điện trở lý tưởng) của kim loại là hệ quả của sự khuếch tán các điện tử khi gặp các ion dao động. Do sự tăng chuyển động dao động của các cấu tử trong tinh thể nên điện trở của kim loại tăng khi nhiệt độ tăng. Sự hình thành tinh thể hỗn hợp, sự nhiễu loạn mạng lưới cũng như sự tồn tại những tạp chất cũng có thể làm tăng điện trở (điện trở dư) của kim loại. Điện trở này không phụ thuộc vào nhiệt độ. Điện trở của kim loại như vậy gồm hai thành phần. Nếu gọi ρ là điện trở riêng, $\rho(T)$ là điện trở lý tưởng riêng và ρ_0 là điện trở dư riêng ta có:

$$\rho = \rho(T) + \rho_0$$

Trong sự chuyển động có sự va chạm các điện tử với các ion kim loại nên một phần động năng được chuyển thành nhiệt. Đó là nguyên nhân của hiệu quả Joule (Jun) của dòng điện.

Ngoài tính chất dễ dẫn điện, kim loại còn có tính chất *dễ dẫn nhiệt*. Theo định luật *Wiedemann - Franz*. (Vi-đơ-man và Fran-xơ) thì độ dẫn điện tỷ lệ với độ dẫn nhiệt:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = LT$$

λ = độ dẫn nhiệt

σ = độ dẫn điện riêng

L = hệ số tỷ lệ hay số Wiedemann - Franz

(L có độ lớn từ 2,2 đến $2,5 \cdot 10^{-8} \text{V}^2 \text{K}^{-2}$ và có giá trị gần như bằng nhau đối với nhiều kim loại nghĩa là gần như không phụ thuộc vào bản chất của kim loại).

Chương 17

TINH THỂ CỘNG HÓA TRỊ

§ 1. ĐẶC ĐIỂM VỀ LIÊN KẾT, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT

Tinh thể cộng hóa trị còn được gọi là tinh thể nguyên tử. Trong tinh thể cộng hóa trị, những điểm nút của mạng lưới không gian là những nguyên tử trung hòa, liên kết với nhau bằng những liên kết cộng hóa trị với những phương định hướng xác định.

Số phối trí cũng như cấu trúc tinh thể được quyết định bởi đặc điểm của liên kết mà không phụ thuộc vào điều kiện hình học (sự lấp đầy không gian). Cấu trúc điển hình đối với tinh thể cộng hóa trị là cấu trúc kim cương mà ta sẽ xét kỹ trong phần sau. Trong mạng lưới kim cương, với bốn điện tử hóa trị, mỗi nguyên tử cacbon tạo với bốn nguyên tử khác gần nhất thành bốn liên kết cộng hóa trị định cư hướng về bốn đỉnh của một tứ diện đều. Quan hệ liên kết trong tinh thể cũng được giải thích trên cơ sở của các lý thuyết chung về liên kết cộng hóa trị. Với liên kết cộng hóa trị định hướng, tinh thể kim cương có nhiều tính chất đặc trưng. Tinh thể có độ rắn đặc biệt lớn, nhiệt độ nóng chảy cũng như nhiệt độ sôi cao, ít tan trong nước, có độ dẫn điện thấp, chúng là những chất cách điện hay bán dẫn. Đặc điểm này cũng được giải thích trên cơ sở của mô hình giải năng lượng mà ta sẽ xét kỹ hơn trong phần tiếp theo.

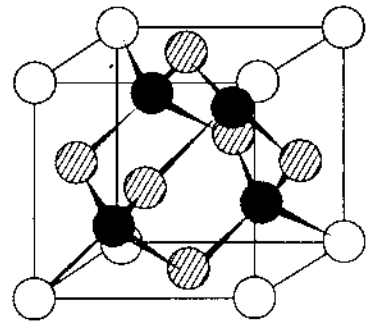
§ 2. MẠNG LƯỚI KIM CƯƠNG

Như đã được nói ở trên, trong mạng lưới kim cương, với 4 điện tử hóa trị, mỗi nguyên tử C tạo với 4 nguyên tử khác gần nhất thành 4 liên kết cộng hóa trị định cư hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều. Mạng lưới được cấu tạo bởi các tứ diện trên có thể được mô tả bằng sự lồng vào nhau của hai mạng lưới lập phương mặt tâm với vectơ tịnh tiến

$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ theo phương của đường chéo góc không gian.

Mỗi tế bào cơ bản gồm có 8 nguyên tử C, trong đó 4 nguyên tử chiếm các đỉnh và tâm của các mặt ($8 \cdot \frac{1}{8} + \frac{6}{2} = 4$) còn 4 nguyên tử nằm ở tâm của 4 trong số 8 hình lập phương nhỏ (tế bào được coi như chia thành 8 hình lập phương nhỏ).

Bằng cách này, mỗi nguyên tử C được bao quanh bởi 4 nguyên tử khác nằm ở các đỉnh của tứ diện đều. Hằng số mạng lưới có giá trị bằng 3,55Å. Từ đó, khoảng cách C - C bằng 1,54Å. Khoảng cách này đồng nhất với khoảng cách C - C trong các hợp chất



Hình 17-1. Tế bào cơ bản của mạng lưới kim cương.

hydrocacbon. Điều đó chứng tỏ là quan hệ liên kết trong hai trường hợp là giống nhau.

Kim cương có độ rắn lớn nhất so với các chất được biết và tồn tại ở trạng thái rắn tại một nhiệt độ rất cao. Các nguyên tố Si, Ge và Sn (dạng α) cũng kết tinh theo dạng mạng lưới trên. Vì vậy dạng mạng lưới này được gọi chung là **mạng lưới kim cương**.

Tinh thể cacbôrun (SiC), cấu tạo bởi hai loại nguyên tử khác nhau cũng có mạng lưới kim cương. Ở đây mỗi nguyên tử C được bao quanh bởi 4 nguyên tử Si, nằm ở các đỉnh của tứ diện và ngược lại, mỗi nguyên tử Si cũng được bao quanh kiểu tứ diện bởi 4 nguyên tử C.

Những tinh thể cộng hóa trị thì không nhiều và được giới hạn ở những hợp chất của một số ít kim loại và á kim thuộc những nhóm giữa của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố. Nhiều hợp chất đồng điện tử dạng $A_{III}B_V$ (số La mã chỉ số thứ tự của nhóm nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn) như GaAs, BN và dạng $A_{II}B_{VI}$ như ZnS, CdTe có những tính chất và cấu trúc mạng lưới tương tự như kim cương. Tuy nhiên, vì ở đây có sự khác nhau về độ âm điện của các nguyên tử nên liên kết cộng hóa trị còn mang tính chất phân cực.

§ 3. CHẤT CÁCH ĐIỆN VÀ CHẤT BÁN DẪN

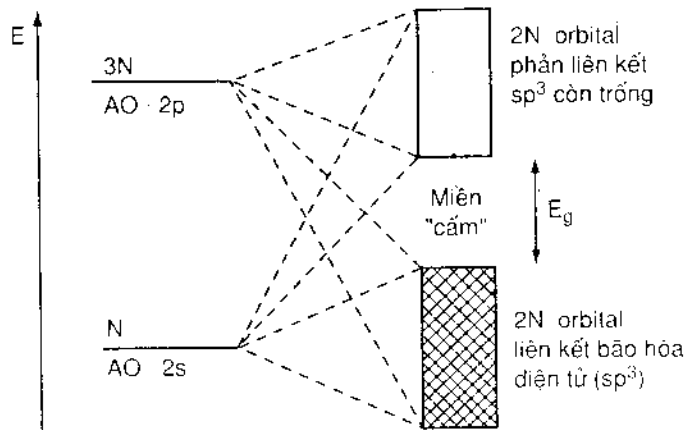
Tính chất dẫn điện khác nhau của kim loại, chất bán dẫn và chất cách điện có thể được giải thích trên cơ sở của mô hình dải năng lượng.

Như chúng ta đã biết, trong tinh thể kim loại, các MO được thành lập từ các AO. Đối với tinh thể cộng hóa trị, với sự chú ý đến liên kết định hướng trong tinh thể, các MO được thành lập từ các hàm lai hóa sp^3 , hình thành từ các AO.

Khác với trường hợp của tinh thể kim loại, đối với tinh thể cộng hóa trị, các dải MO - sp^3 liên kết (**dải hóa trị**) và phân liên kết (**dải dẫn điện**) nằm cách biệt nhau. Miền năng lượng ở khoảng giữa được gọi là **miền "cấm"** và hiệu năng lượng E_g giữa giới hạn dưới của dải dẫn điện và giới hạn trên của dải hóa trị được gọi là **độ rộng của miền "cấm"**.

Miền cấm xuất hiện do sự định cư mạnh của các điện tử trong các tinh thể cộng hóa trị.

Ở đây, tương tác giữa các nguyên tử trực tiếp đứng cạnh nhau thì mạnh hơn và do đó sự tách năng lượng giữa các MO phân liên kết cao nhất và các MO liên kết thấp nhất lớn hơn là trường hợp kim loại. Ngược



Hình 17-2. Mô hình giải năng lượng của tinh thể cộng hóa trị.

lại, tương tác giữa các nguyên tử khác trong tinh thể thì yếu hơn là đối với kim loại. Do đó các dải năng lượng hẹp hơn.

Nếu trong tinh thể có N nguyên tử thì mỗi dải năng lượng (dải hóa trị và dải dẫn điện) sẽ có $2N$ orbital phân tử ($MO - sp^3$). Đối với chất bán dẫn hay chất cách điện, dải hóa trị có $4N$ điện tử và hoàn toàn bão hòa trong khi đó dải dẫn điện hoàn toàn còn trống.

Ngược lại với trường hợp kim loại, vì có miền cấm nên sự chuyển điện tử lên các MO còn trống đòi hỏi một năng lượng rất lớn. Từ đó, một chất sẽ là chất cách điện khi miền cấm quá rộng và dưới tác dụng của năng lượng điện, nhiệt hay điện từ, các điện tử cũng không chuyển được lên miền dẫn. Ở điều kiện bình thường, một chất được coi là chất cách điện khi độ rộng của miền "cấm" có giá trị vào khoảng $3eV$.

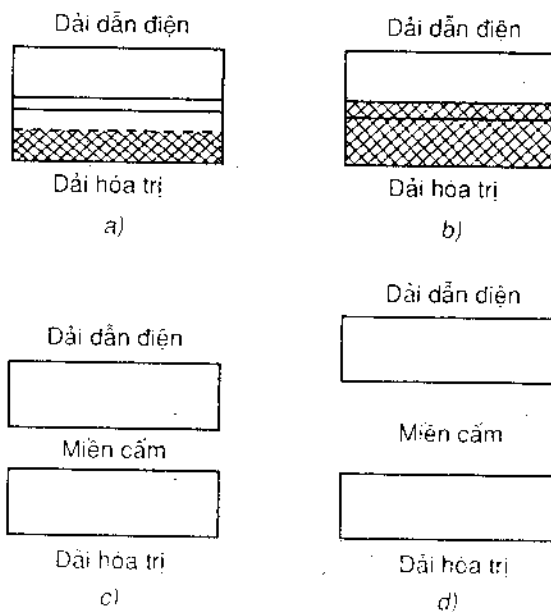
Chất bán dẫn chỉ khác chất cách điện ở chỗ là độ rộng của miền cấm nhỏ hơn. Tuy nhiên, giữa chất cách điện và chất bán dẫn không có một ranh giới rõ ràng.

Độ rộng của miền cấm (E_g) của các nguyên tố thuộc nhóm IV được ghi trong bảng 17-1.

Bảng 17-1.

Độ rộng của miền cấm của các nguyên tố thuộc nhóm IV

Tinh thể	Kim cương	Si	Ge	Sn (dạng α)
E_g [eV]	6	1,10	0,7	0,08



Hình 17-3. Sơ đồ dải năng lượng :
a) Kim loại với dải hóa trị chưa bão hòa; b) Kim loại với dải hóa trị bão hòa; c) Bán dẫn (miền cấm hẹp); d) Cách điện (miền cấm rộng).

Từ bảng trên, ta thấy kim cương là chất cách điện và các tinh thể còn lại là các chất bán dẫn.

Kim cương không hấp thụ bức xạ ở miền nhìn thấy. Độ rộng của miền cấm cũng có tính chất quyết định đối với sự hấp thụ bức xạ điện từ bởi kim loại và bán dẫn.

Trong khi kim loại ($E_g = 0$) hấp thụ bức xạ điện từ ở mọi miền thì bán dẫn chỉ bắt đầu hấp thụ bức xạ khi có năng lượng bằng độ rộng của miền cấm (E_g).

Những bán dẫn được ghi trong bảng 17-1 có cạnh hấp thụ (giới hạn giữa miền không hấp thụ và miền hấp thụ) nằm trong miền hồng ngoại.

Từ những điều được trình bày ở trên ta dễ dàng thấy là đối với chất bán dẫn và chất cách điện thì độ dẫn điện tăng

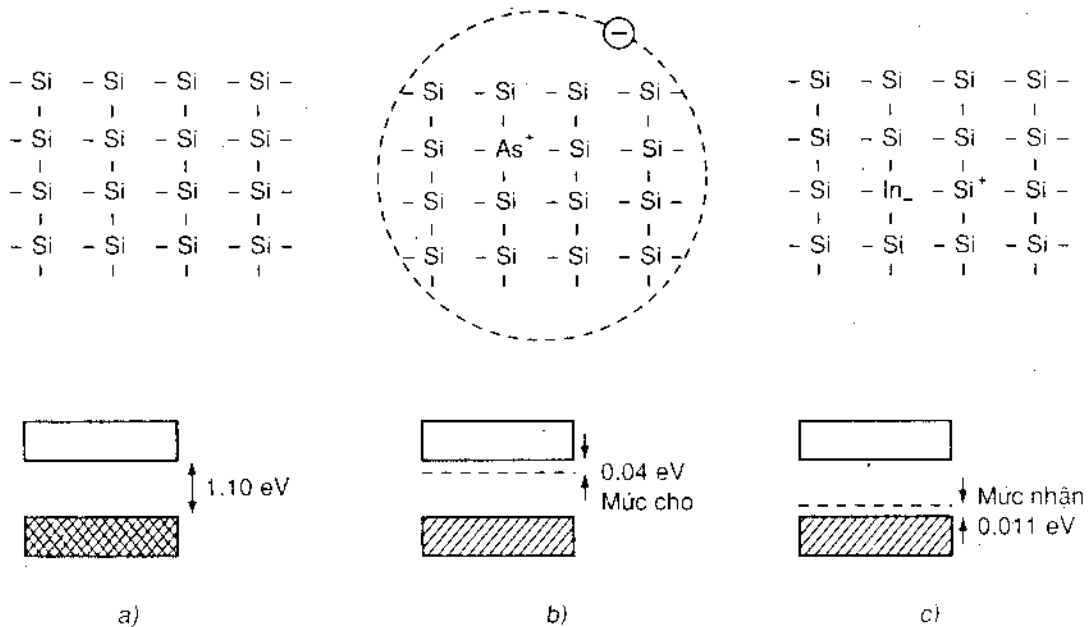
cùng với sự tăng của nhiệt độ. Sự dẫn điện, bắt nguồn từ sự chuyển điện tử từ dải hóa trị sang dải dẫn điện bằng nhiệt năng được gọi là **sự dẫn điện riêng**.

Bằng sự cho thêm những chất nhất định, trong một chất bán dẫn có thể có **hiện tượng dẫn điện lạ** hay **hiện tượng dẫn điện nhiều vị**.

Đối với silic chẳng hạn, nếu được cho thêm As, nguyên tử thuộc nhóm chính V, thì chỉ có bốn điện tử hóa trị của As tham gia liên kết. Điện tử thứ năm chỉ tương tác yếu với nguyên tử As, vì vậy có mức năng lượng nằm ngay sát dưới dải dẫn điện (0,04 eV). Năng lượng cần thiết để đưa điện tử này lên dải dẫn điện nhỏ hơn nhiều so với trường hợp của một điện tử hóa trị của silic. Nguyên tử As như vậy giữ vai trò của một nguyên tử cho và mang một điện tích dương. Sự dẫn điện này được gọi là **sự dẫn điện n**. Vì khoảng cách giữa các nguyên tử As lớn nên các mức cho hay nói chung là mức nhiều vị không tạo thành dải năng lượng mà là những mức năng lượng định cư.

Trong trường hợp ngược lại, nếu nguyên tố được cho thêm là nguyên tố thuộc nhóm chính thứ ba (In) thì sẽ xuất hiện những vị trí trống (lỗ dương) ứng với mức năng lượng nằm ngay sát trên dải hóa trị (0,011 eV). Khi được kích thích bởi nguồn năng lượng ngoài một điện tử hóa trị của Si có thể chiếm vị trí trống (thiếu) và từ đó xuất hiện một vị trí trống mới. Khi có điện trường ngoài, vị trí này chuyển vận trong tinh thể. Sự dẫn điện này được gọi là **sự dẫn điện p**. Ở đây, nguyên tử In tích điện âm và được gọi là nguyên tử nhận.

Sự xuất hiện hai loại dẫn điện trên có thể được diễn tả như sơ đồ được trình bày trong hình 17-4.



Hình 17-4. Sự dẫn điện lạ và sự dẫn điện nhiều vị trong tinh thể silic.

- a) Sự phân bố hai chiếm của các nguyên tử silic và giản đồ năng lượng của silic;
- b) Nguyên tử cho trong tinh thể silic và giản đồ năng lượng (theo mức cho);
- c) Nguyên tử nhận trong tinh thể silic và giản đồ năng lượng (theo mức nhận).

Chương 18

TINH THỂ PHÂN TỬ

§ 1. LIÊN KẾT TRONG TINH THỂ PHÂN TỬ

Trong tinh thể phân tử, mạng lưới không gian được tạo thành bởi các phân tử như H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , benzen v.v. (vì phân tử của các khí hiếm là phân tử đơn nguyên tử nên những điểm nút của mạng lưới tinh thể là những nguyên tử). Trong trường hợp chung, lực liên kết giữa các phân tử trong tinh thể là lực Van der Waals. Như chúng ta đã biết, lực Van der Waals được giải thích bằng ba hiệu ứng: hiệu ứng định hướng, hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng khuếch tán. Vì lực liên kết Van der Waals là lực liên kết yếu nên tinh thể phân tử có năng lượng mạng lưới nhỏ, đặc biệt là tinh thể của các khí hiếm.

Trong trường hợp tinh thể héli, vì lực liên kết quá yếu nên đối với khoảng cách He - He ở áp suất khí quyển năng lượng mạng lưới thực tế nhỏ hơn năng lượng điểm không. Vì vậy tinh thể héli (héli rắn) chỉ tồn tại ở áp suất cao.

Năng lượng mạng lưới của một số tinh thể phân tử được ghi trong bảng 18-1.

Bảng 18-1.

Năng lượng mạng lưới của một số tinh thể phân tử

Phân tử	Năng lượng mạng lưới ($kcal.mol^{-1}$)			
	$U_{đh}$	$U_{cư}$	U_{kt}	U
Ar	0	0	2,03	2,03
CO	0,0001	0,002	2,09	2,09
H ₂	0,006	0,027	6,18	6,21
HBr	0,164	0,120	5,24	5,52
HCl	0,79	0,24	4,02	5,05
NH ₃	3,18	0,37	3,52	7,07

§ 2. CẤU TRÚC TINH THỂ

Những tinh thể của các khí hiếm là những tinh thể phân tử đơn giản nhất về mặt cấu trúc.

Vì phân tử các khí hiếm là phân tử đơn nguyên tử nên cấu trúc của tinh thể là những nguyên tử hình cầu. Lực tương tác ở đây chỉ là lực khuếch tán không định hướng. Vì lực liên kết không định hướng và cũng không đòi hỏi điều kiện trung hòa

điện tích (như trường hợp tinh thể ion) nên tinh thể các khí hiếm có cấu trúc giống tinh thể kim loại.

Do tính chất cộng (cộng tính) của lực khuếch tán nên năng lượng tương tác sẽ lớn nhất khi các nguyên tử khí hiếm kết tinh trong một cấu trúc với số phối trí khả dĩ tối đa (12). Như kết quả được ghi trong bảng 18-2, ta thấy các khí hiếm đều kết tinh ở dạng lập phương và sáu phương khít nhất với số phối trí 12.

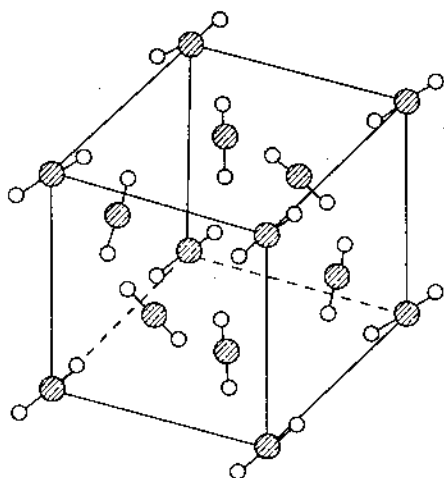
Bảng 18-2.

Cấu trúc và các thông số mạng lưới (ở 20 K) của các tinh thể khí hiếm

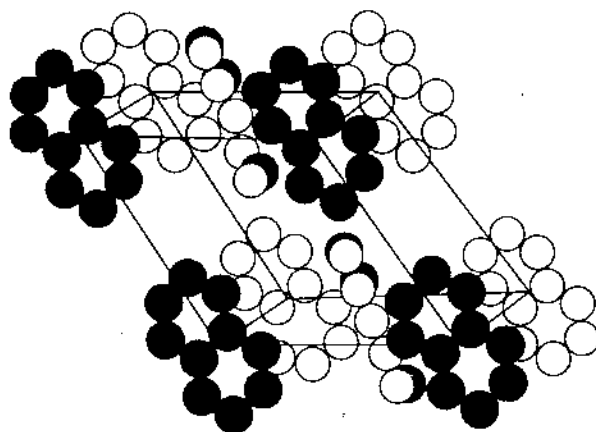
Khí hiếm	Cấu trúc	Các hằng số mạng lưới [Å]		Khoảng cách ngắn nhất [Å]
		a_0	c_0	
He	s . ph	3,57	5,88	3,57
Ne	l . ph	4,52	-	3,20
Ar	l . ph	5,43	-	3,83
Xe	l . ph	6,24	-	4,41

Những tinh thể phân tử quan trọng và thường gặp nhất là những tinh thể của các chất hữu cơ.

Cấu trúc tinh thể của cacbon đioxyt và của naphtalen được trình bày trong hình 18-1 và 18-2.



Hình 18-1. Tế bào cơ bản lập phương của CO₂.



Hình 18-2. Cấu trúc tinh thể của naphtalen.

Khoảng cách ngắn nhất của các nguyên tử được ghi trong bảng 18-2 là những khoảng cách hạt nhân cân bằng mà tại đó thế năng của hệ thống có giá trị cực tiểu. Đối với các khí trơ, bán kính mạng lưới Van der Waals được coi là bằng nửa khoảng cách ngắn nhất trên.

Bán kính mạng lưới Van der Waals của các nguyên tử khác được xác định từ khoảng cách các nguyên tử thuộc các phân tử khác nhau và khoảng cách này có thể được xác định bằng thực nghiệm qua phương pháp phân tích cấu trúc rơngin. Thực nghiệm cho thấy là khoảng cách này đối với một nguyên tử xác định hầu như có giá trị không đổi trong các tinh thể phân tử khác nhau. Thí dụ đối với hydro, khoảng cách trên có giá trị từ 2.0 đến 2.4 Å và do đó bán kính mạng lưới Van der Waals có giá trị trong khoảng từ 1.0 đến 1.2 Å. Giá trị của một số bán kính mạng lưới Van der Waals được ghi trong bảng 18-3.

Bảng 18-3.

Bán kính mạng lưới Van der Waals [Å]

H	1,0... 1,2	N	1,5	O	1,40	F	1,35
Nhóm CH ₃	2	P	1,9	S	1,85	Cl	1,80
Nhóm C ₆ H ₅	1,7	As	2,0	Se	2,00	Br	1,95
		Sb	2,2	Te	2,20	I	2,15

Với sự sử dụng các bán kính thu được, Kitaigorodski đã phát triển lý thuyết cấu tạo về các tinh thể phân tử dựa trên một số quan điểm sau đây:

- Giữa các nguyên tử thuộc các phân tử khác nhau có những bán kính mạng lưới Van der Waals với giá trị gần như không đổi.
- Với các bán kính mạng lưới Van der Waals có thể xây dựng những mô hình không gian về những phân tử tiếp xúc với nhau trong tinh thể.
- Sự phân bố (của các phân tử) được ưu tiên trong tinh thể sẽ là sự phân bố ứng với số tương tác giữa các nguyên tử thuộc các phân tử khác nhau lớn nhất (được phép) nghĩa là đối với tinh thể phân tử thì nguyên lý về sự sắp xếp khít nhất được nghiệm đúng.

Mô hình hình học này đã được chứng minh bởi nhiều công trình nghiên cứu thực nghiệm.

Dưới đây là một thí dụ:

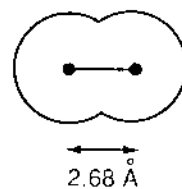
Iôt kết tinh ở mạng lưới trực thoi đáy tâm với các hằng số mạng $a_0 = 4,79 \text{ Å}$, $b_0 = 7,25 \text{ Å}$ và $c_0 = 9,78 \text{ Å}$. Khoảng cách hạt nhân trong cùng một phân tử bằng $2,68 \text{ Å}$ và bán kính Van der Waals xác định được có giá trị là $2,15 \text{ Å}$. Từ đó người ta có thể đưa ra mô hình về phân tử I₂ như hình 18-3. Từ các giá trị của a_0 , b_0 , c_0 ta có thể tính được thể tích của tế bào cơ bản

$$(V_{tb} = 339,6 \text{ Å}^3)$$

Từ mô hình calôt trên ta cũng có thể tính được thể tích của mỗi phân tử và từ đó có thể tính được thể tích hữu hiệu của bốn phân tử trong tế bào ($V_{hh} = 230 \text{ Å}^3$).

Với kết quả trên ta có mật độ phân bố tương đối:

$$P = \frac{V_{hh}}{V_{tb}} = 0,67$$



Hình 18-3. Mô hình calôt về phân tử I₂.

§ 3. TÍNH CHẤT CỦA TINH THỂ PHÂN TỬ

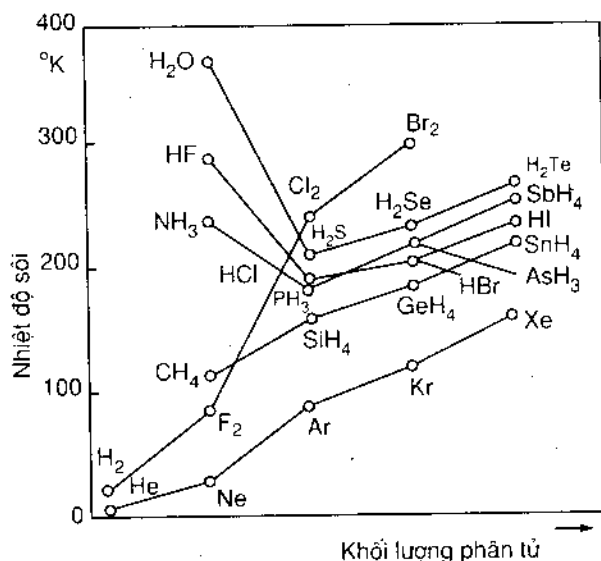
Vì lực liên kết giữa các phân tử tương đối yếu nên cấu trúc của tinh thể phân tử được quyết định bởi cấu tạo của các phân tử riêng rẽ. Tính chất hóa học của tinh thể phân tử cũng do các phân tử riêng rẽ quyết định. Vì vậy, trong trường hợp chung, quang phổ của tinh thể phân tử không khác quang phổ dung dịch của hợp chất tương ứng. Độ dài liên kết cũng như góc liên kết trong phân tử xác định được bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử đối với tinh thể phân tử cũng không khác nhiều so với kết quả thu được đối với phân tử ở trạng thái khí.

Cùng vì lực liên kết Van der Waals yếu nên các phân tử trong tinh thể phân tử dễ bị tách riêng. Do đó các tinh thể loại này tương đối mềm, có hệ số giãn nở nhỏ và nhiệt độ nóng chảy thấp (hầu như không cao quá 300°C). Cùng từ nguyên nhân trên mà các tinh thể phân tử dễ tan trong các dung môi không phân cực.

Nói chung, các tính chất nhiệt của tinh thể phân tử phụ thuộc vào lực liên kết giữa các phân tử. Sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi vào phân tử khối được biểu diễn bằng biểu đồ trong hình 18-4.

Vì lực liên kết Van der Waals giữa các phân tử halôgen cũng như giữa các nguyên tử khí trơ tăng cùng khả năng phân cực hóa của phân tử nên nhiệt độ sôi của các chất trên thuộc cùng một nhóm trong hệ thống tuần hoàn tăng cùng phân tử khối.

Từ biểu đồ trên ta cũng thấy liên kết cầu nối hydro (H_2O , NH_3 , HF) có tác dụng làm tăng nhiệt độ sôi của các hợp chất.



Hình 18-4. Sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi vào phân tử khối.

Chương 19

TÍNH THỂ VỚI QUAN HỆ LIÊN KẾT PHỨC TẠP

§ 1. KHÁI QUÁT

Những tính thể mà ta đã xét ở trên (NaCl, Cu, CO₂, kim cương...) có thể mô tả bằng một trong bốn loại giới hạn về liên kết hóa học. Tuy nhiên, trên thực tế còn có nhiều tính thể mà trong đó lực tương tác có bản chất phức tạp hơn. Dưới đây ta xét một số loại tính thể với quan hệ liên kết phức tạp và với những dạng cấu trúc đặc biệt.

2. TÍNH THỂ ION CỘNG HÓA TRỊ

Như chúng ta đã biết, sự khảo sát về những liên kết có tính chất chuyển tiếp ion - cộng hóa trị có thể xuất phát từ hai cứ điểm khác nhau :

- Nếu liên kết cộng hóa trị là chủ yếu thì người ta xuất phát từ mô hình cộng hóa trị và giải thích tính chất ion bằng sự chuyển dịch các điện tử hóa trị về phía nguyên tử có độ âm điện lớn. Khi đó người ta nói đến độ ion (hay tính chất ion) của liên kết cộng hóa trị.

- Nếu liên kết ion là chủ yếu người ta xuất phát từ mô hình ion và giải thích sự tăng mật độ điện tử ở khoảng giữa hai ion cạnh nhau bằng hiện tượng phân cực hóa ion.

Đối với sự phân cực hóa ion chúng ta có các **quy tắc Fajans** :

Tác dụng phân cực hóa của cation càng lớn khi bán kính của nó càng nhỏ và điện tích của nó càng lớn. Đối với những cation có cùng điện tích và cùng bán kính thì những ion không có cấu hình điện tử của các khí trơ sẽ có hiệu ứng lớn :



- Một anion càng dễ bị phân cực hóa nếu bán kính của nó càng lớn và điện tích (âm) của nó càng cao. Đối với những ion cùng điện tích ta có :



Cùng như sự chuyển dịch điện tử hóa trị được nói ở trên, sự phân cực hóa ion cũng dẫn đến sự giảm năng lượng của hệ thống, nghĩa là làm tăng năng lượng liên kết giữa các ion. Năng lượng giảm (ΔE) này tỷ lệ thuận với khả năng phân cực hóa (α) và tỷ lệ nghịch với khoảng cách (R) của các ion:

$$\Delta E = -\alpha \left(\frac{Z^+ e}{R} \right)^2$$

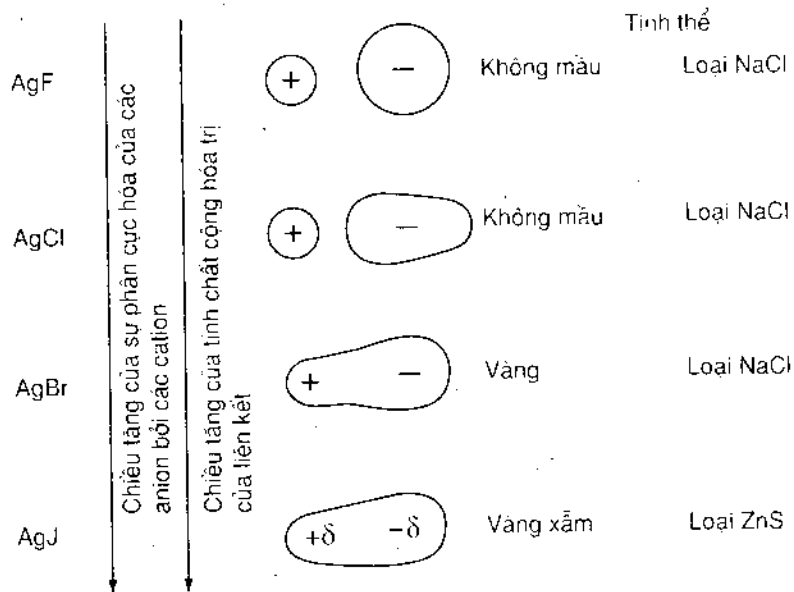
Trong đó, Z^+ là hóa trị của cation và e là điện tích sơ đẳng (tính theo đơn vị tinh điện).

Những tác dụng của sự phân cực hóa ion có thể tóm tắt thành sáu điểm sau:

- Biến đổi sự phân bố điện tích có đối xứng cầu của ion.
- Giảm khoảng cách các ion và tăng năng lượng mạng lưới.
- Giảm điện tích ion và tăng thành phần liên kết cộng hóa trị.
- Giảm số phối trí khi tác dụng phân cực hóa lớn.
- Tăng cường độ hấp thụ ánh sáng cùng với sự phân cực hóa và tăng độ khúc xạ ion.
- Biến đổi độ khúc xạ ánh sáng.

Theo quy tắc Fajans được nói ở trên thì ion F^- là ion khó bị phân cực hóa nhất so với các ion halôgen khác. Vì vậy, các hợp chất florua mang nhiều tính chất ion hơn các hợp chất halôgenua khác tương ứng.

Quan hệ giữa khả năng phân cực hóa của các anion, tính chất liên kết, màu sắc và cấu trúc tinh thể của các halôgenua bạc được trình bày trong hình 19-1.



Hình 19-1. Quan hệ giữa khả năng phân cực hóa của các anion, tính chất liên kết, màu sắc và cấu trúc tinh thể của các halôgenua bạc.

Độ có cực của liên kết hóa học trong tinh thể có thể được xác định bằng thực nghiệm từ sự xác định sự phân bố mật độ điện tử bằng phương pháp rơngơn.

Hình 19-2 là sơ đồ về sự phân bố mật độ điện tử dọc theo khoảng cách ngắn nhất của hai nguyên tử Ga, As, một thí dụ về liên kết ion - cộng hóa trị.

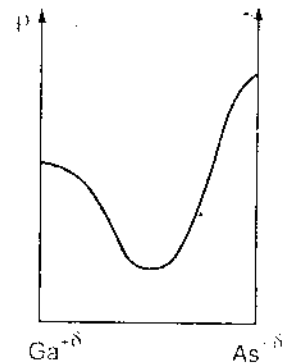
Mật độ điện tử có một giá trị cực tiểu ở khoảng giữa hai nguyên tử nhưng không bằng không.

Khoảng cách từ điểm cực tiểu của mật độ điện tử đến trọng tâm của nguyên tử được coi là bán kính của ion tương ứng.

Trong bảng 19-1 ghi giá trị của bán kính ion xác định được bằng cách trên và bán kính ion xác định được theo phương pháp Pauling cũng như điện tích ion tính được từ giản đồ phân bố mật độ điện tử.

Trên thực tế ta thấy, ngay cả đối với các hợp chất ion kinh điển như LiF, mật độ điện tử giữa hai ion không hoàn toàn bằng không. Điều đó có nghĩa là không có sự chuyển điện tích hoàn toàn từ ion này đến ion khác và do đó điện tích ion thực sự luôn luôn thấp hơn là số oxy hóa.

Từ bảng 19-1 ta cũng thấy khoảng cách từ điểm có mật độ điện tử cực tiểu đến trọng tâm nguyên tử không đồng nhất với bán kính ion của Pauling. Đối với các cation thì khoảng cách trên lớn hơn là bán kính cation của Pauling và đối với các anion thì ta có quan hệ ngược lại. Những kết quả thu được như vậy đã chứng minh là có hiện tượng phân cực hóa các ion.



Hình 19-2. Sự phân bố mật độ điện tử giữa hai cầu tử đứng gần nhau nhất trong tinh thể ion - cộng hóa trị GaAs

Bảng 19-1.

So sánh bán kính ion xác định bằng phương pháp Pauling (a) với bán kính thu được từ giản đồ mật độ điện tử (b) và điện tích ion tính được từ giản đồ trên (theo Sanderson)

Hợp chất	Ion	Bán kính Å		Điện tích
		a	b	
LiF	F ⁻	1,36	1,09	- 0,74
NaCl	Cl ⁻	1,81	1,64	- 0,67
KCl	Cl ⁻	1,81	1,70	- 0,76
MgO	O ²⁻	1,40	1,09	- 0,42
CaF ₂	F ⁻	1,36	1,10	- 0,47
CuCl	Cl ⁻	1,81	1,25	- 0,29
CuBr	Br ⁻	1,95	1,36	- 0,25
LiF	Li ⁺	0,60	0,92	0,74
NaCl	Na ⁺	0,95	1,18	0,67
KCl	K ⁺	1,33	1,45	0,76
MgO	Mg ²⁺	0,65	1,02	0,42
CaF ₂	Ca ²⁺	0,99	1,26	0,94
CuCl	Cu ⁺	0,96	1,10	0,29
CuBr	Cu ⁺	0,96	1,10	0,25

Tính chất ion - cộng hóa trị của một liên kết có thể xác định từ thực nghiệm bằng cách so sánh những dữ kiện thực nghiệm với những kết quả thu được trên cơ sở của sự thừa nhận tính nghiệm đúng của mô hình ion:

- So sánh năng lượng mạng lưới tính được theo hệ thức Born - Landé

$$U_{ml} = \frac{N_A A Z^2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

và năng lượng xác định được chu trình Born - Haber.

- So sánh khoảng cách nguyên tử ngắn nhất tính được từ tổng các bán kính ion và xác định được bằng phương pháp nhiễu xạ rơngen.

- So sánh độ khúc xạ phân tử tính được từ độ khúc xạ ion và độ khúc xạ xác định được trực tiếp từ việc đo chỉ số khúc xạ.

Sự chênh lệch giữa giá trị thực nghiệm và giá trị tính được có thể được coi là thước đo về sự sai lệch của mô hình ion.

Những giá trị thực nghiệm và những giá trị tính toán về khoảng cách nguyên tử cũng như về năng lượng mạng lưới đối với một số tinh thể được ghi trong bảng 19-2.

Bảng 19-2.

Ảnh hưởng của sự phân cực hóa ion đến khoảng cách nguyên tử và năng lượng mạng lưới

Hợp chất	Kiểu mạng lưới	Khoảng cách nguyên tử [Å]		U_{ml} [kcal.mol ⁻¹]		Hiệu năng lượng [kcal.mol ⁻¹]
		Thực nghiệm	$r_c + r_a$	Thực nghiệm	Tính ^(*)	
NaCl	NaCl	2,79	2,79	- 183,0	- 182	1
AgF	NaCl	2,46	2,49	- 228,	- 219	9
AgCl	NaCl	2,77	2,94	- 216,	- 203	13
AgBr	NaCl	2,87	3,09	- 214,	- 197	17
AgI	Blendơ kẽm	2,80	3,33	- 211	- 190	21
ZnS	Blendơ kẽm	2,35	2,57	- 864,5	- 819	45,5
ZnS	Vuaxit	2,35	2,57	- 861,3	- 816	45,3
ZnSe	Blendơ kẽm	2,45	2,74	- 863,1	- 790	73,1
CuCl	Blendơ kẽm	2,34	2,76	- 227,6	- 216	11
CuJ	Blendơ kẽm	2,62	3,15	- 223	- 199	24

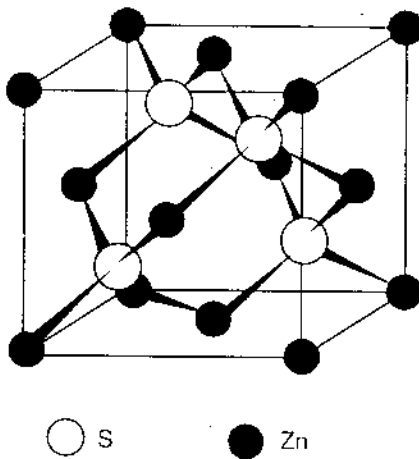
(*) Theo hệ thức Born - Landé.

Từ sự so sánh về giá trị thực nghiệm về giá trị tính được của năng lượng mạng lưới được ghi trong bảng 19-2 ta thấy, đối với những tinh thể có liên kết ion - cộng hóa trị thì sự tính năng lượng mạng lưới theo hệ thức Born - Landé, cần có những sự hiệu chỉnh nhất định vì những hiệu ứng sau đây:

- Giảm khoảng cách ion r_0 .
- Giảm điện tích z_1 và z_2 .
- Giảm hệ số đây Born n .

Dưới đây ta xét một số thí dụ đặc trưng về những tinh thể có liên kết ion - cộng hóa trị.

Dạng cấu trúc sphalêrit (blendơ kẽm) và dạng cấu trúc vuaxit



Hình 19-3. Cấu trúc sphalêrit.

Như đã được nói ở trên, sphalêrit và vuaxit là những dạng thù hình của ZnS.

Với liên kết ion - cộng hóa trị, **mạng lưới sphalêrit** vừa có dạng tương tự như mạng lưới kim cương vừa có dạng giống như mạng lưới NaCl.

So sánh với mạng lưới kim cương ta thấy mạng lưới sphalêrit chỉ khác ở chỗ là các nguyên tử C trong mạng lưới kim cương được thay thế luân phiên bởi các nguyên tử Zn và S. Mỗi nguyên tử như vậy sẽ nằm ở tâm của một tứ diện đều mà 4 đỉnh là 4 nguyên tử khác loại (hình 19-3).

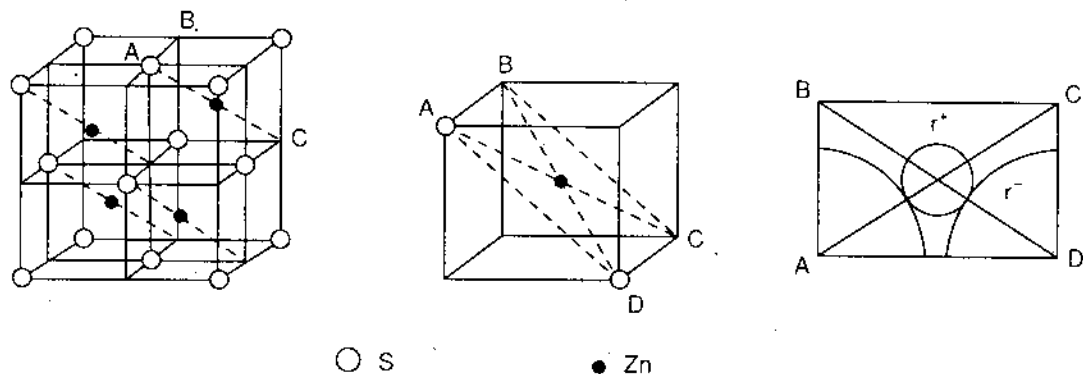
Mặt khác, tương tự như mạng lưới NaCl, mỗi loại nguyên tử (Zn, S) cũng tạo thành một mạng lưới lập phương mặt tâm.

Ở đây cũng có sự lồng hai mạng lưới trên vào nhau. Tuy nhiên, trong trường hợp này phải tịnh tiến mỗi mạng lưới đi một đoạn là $\frac{a}{4}$ theo cả ba trục thì mạng lưới này mới đến nằm trùng lên mạng lưới kia.

Theo phương $\{111\}$, các nguyên tử Zn và S luân phiên tạo thành những mặt phẳng sắp xếp khít nhất theo thứ tự AaBbCc... Từ đó, trong cấu trúc sphalêrit có sự sắp xếp lập phương khít nhất đối với các nguyên tử S, còn các nguyên tử Zn luân phiên chiếm cứ các hốc tứ diện.

Như đã được nói ở chương 15, với sự thừa nhận mô hình ion thì đối với cấu trúc ZnS với số phối trí là 4, ta có điều kiện :

$$0.255 \leq \frac{r^+}{r}$$



Hình 14-4. Tỷ số $\frac{r^+}{r^-}$ đối với sphalerit.

Thật vậy, từ hình 14-4 ta có: $2r^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}$ và khi hai ion trái dấu tiếp xúc nhau ta có :

$$2(r^- + r^+) = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

hay
$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r^- + r^+)$$

Như vậy, ta có :

$$2r^- \leq \frac{4}{\sqrt{3}} (r^+ + r^-) \frac{\sqrt{2}}{2}$$

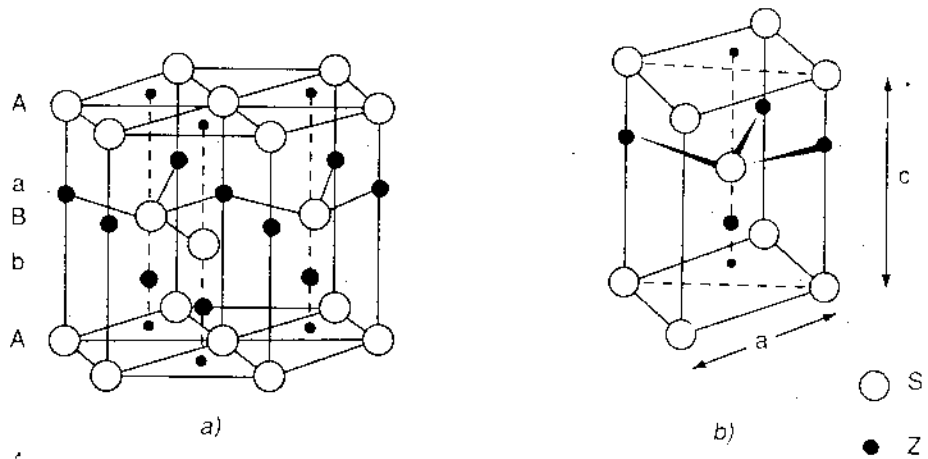
$$r^- \leq \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (r^+ + r^-)$$

$$1 \leq \sqrt{\frac{2}{3}} \left(1 + \frac{r^+}{r^-} \right)$$

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225.$$

Mạng lưới vuaxit được trình bày trên hình 19-5.

Trong mẫu mạng lưới được biểu diễn trong hình 19-5a, các nguyên tử thuộc cùng một loại được phân bố ở các đỉnh của hình lăng trụ sáu phương, ở tâm của hai đáy và ở bên trong của ba trong số sáu hình lăng trụ nhỏ ba phương (trên đường nối tâm của hai đáy tam giác). Những nguyên tử thuộc loại khác nằm trên các cạnh bên của cả sáu hình lăng trụ nhỏ ba phương và ở bên trong ba hình lăng trụ ba phương đã có nguyên tử thuộc loại thứ nhất (cũng trên đường nối tâm của hai đáy tam giác).

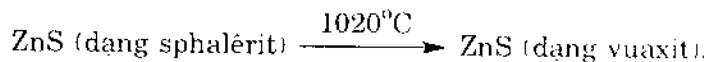


Hình 19-5. Cấu trúc vuaxit.
a) Cấu trúc mạng lưới; b) Tế bào cơ bản sáu phương.

Mỗi nguyên tử như vậy được bao quanh theo kiểu tứ diện bởi bốn nguyên tử khác loại. Do đó, đối với lớp bao quanh gần nhất của một cấu tử thì cấu trúc của vuaxit không khác cấu trúc của sphalêrit. Các liên kết được mô tả bởi sự xen phủ của các hàm lai hóa sp^3 của nguyên tử S và của nguyên tử Zn.

Trong mạng lưới vuaxit có sự phân bố sáu phương khít nhất luân phiên của những lớp nguyên tử khác nhau theo thứ tự AaBbAaBb... Như ta đã biết, đối với cấu trúc sphalêrit có sự sắp xếp lập phương khít nhất; do đó, sự khác nhau giữa cấu trúc sphalêrit và cấu trúc vuaxit chỉ là ở dạng sắp xếp khít nhất của những nguyên tử giống nhau.

Sphalêrit và vuaxit có sự khác nhau rất ít về năng lượng mạng lưới. Vì vậy, ZnS có thể tồn tại ở cả hai dạng:



Những hợp chất kết tinh ở mạng lưới vuaxit chủ yếu là những hợp chất được cấu tạo bằng những nguyên tử nhỏ của những nguyên tố âm điện mạnh như AlN, GaN, InN, BeO, ZnO. Đối với những hợp chất này ta có quy tắc Grimm – Sommerfeld :

Ứng với một cặp nguyên tử phải có tám điện tử hóa trị và các nguyên tố thành phần phải đứng cách đều nhóm carbon trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố (nguyên tố thứ nhất đứng trước nhóm carbon mấy cột thì nguyên tố thứ hai phải đứng sau nhóm carbon cùng bằng ấy cột).

Những hợp chất này được ghi trong bảng 19-3. Ta cũng cần chú ý là, do tính chất ion lớn của liên kết nên NaCl, MgO, AgF, AgCl và AgBr không kết tinh ở các dạng trên mà kết tinh ở dạng NaCl. Ngược lại, có một số ít hợp chất, cũng kết tinh ở dạng cấu trúc sphalêrit và vuaxit mặc dù qui tắc Grimm-Sommerfeld không được thoả mãn, thí dụ: MnTe, NH_4F .

Bảng 19-3.

Quy tắc Grimm - Sommerfeld và các tinh thể có cấu trúc sphalêrit và vuaxit

Chu kỳ	Nhóm trong hệ tuần hoàn			
	IV - IV	III - V	II - VI	I - VII
2	CC	BN	BeO	
3	SiSi	AlP	-	-
2 và 3	SiC	BP, AlN	-	-
4	GeGe	GaAs	ZnSe	CuBr
5	SnSn	InSb	CdTe	AgI
4 và 5	GeSn	GaSb	CdSe	CuI
		InAs	ZnTe	

Quy tắc Grimm - Somnefeld cũng có thể vận dụng được cho các hợp chất phức tạp hơn : Nếu thay các nguyên tử Ga trong GaAs bằng nguyên tử Zn và Si ta sẽ được hợp chất có công thức $ZnSiAs_2$ kết tinh theo một dạng được gọi là **cấu trúc cancôpirit** (chalkopyrit). Ở đây, vị trí của các cation trong mạng lưới sphalêrit được luân phiên thay bằng hai loại nguyên tử khác nhau.

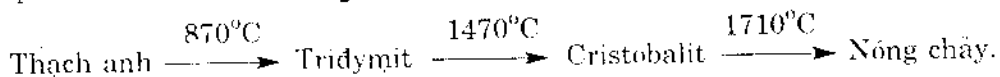
Nhiều hợp chất bán dẫn quan trọng kết tinh ở dạng mạng lưới sphalêrit, vuaxit và cancôpirit.

Do sự phong phú của các khả năng tổ hợp của các nguyên tố có độ âm điện khác nhau nên người ta có thể thu được những hợp chất mà liên kết có tính chất ion khác nhau và từ đó đạt được những tính chất bán dẫn khác nhau.

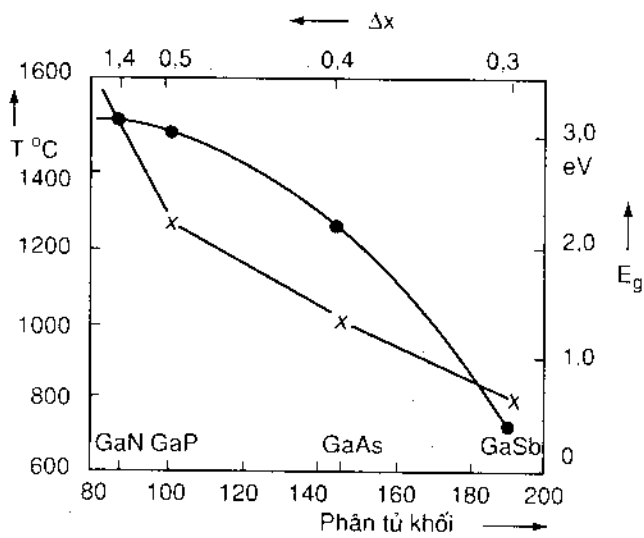
Cuối cùng ta cũng cần chú ý là những hợp chất trên còn có khả năng tạo với nhau những tinh thể hỗn hợp. Trong nhiều trường hợp, các đại lượng như độ rộng của miền cấm và các hằng số mạng phụ thuộc gần như tuyến tính với thành phần của hợp chất. Quan hệ giữa nhiệt độ nóng chảy và độ rộng của miền cấm (E_g) với hiệu độ âm điện Δ_x và phân tử khối của các hợp chất gali (Ga) được biểu diễn trong hình 19-6.

Các dạng cấu trúc cristobalit và tridymit

Ở áp suất bình thường, SiO_2 tồn tại dưới dạng thù hình sau đây :

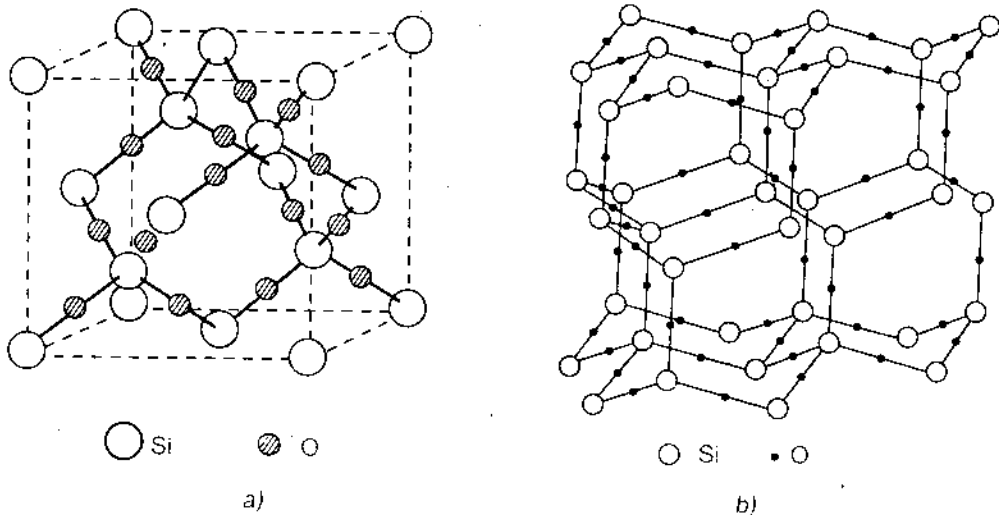


Cristobalit có mạng lưới gần giống mạng lưới kim cương. Nếu xét riêng các phân tử Si thì chúng có mạng lưới hoàn toàn giống mạng lưới kim cương. Tuy nhiên, vì trong tinh thể cristobalit còn nguyên tử O nên các nguyên tử Si không liên kết trực tiếp với nhau mà mỗi nguyên tử Si kết nối với một nguyên tử khác qua một nguyên tử O (hình 19-7).



Hình 19-6. Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy (●) và độ rộng (\times) của miền cấm E_g vào hiệu độ âm điện Δx và phân tử khối (E_g tại 300 K).

nguyên tử O không nằm trực tiếp trên đường nối hai nguyên tử Si. Sự tính toán từ giá trị của các góc trên cho thấy là liên kết tại nguyên tử O phải được mô tả bởi sự tổ hợp của các orbital lai hoá sp và sp^2 .



Hình 19-7. Các dạng thù hình của SiO_2
a) Mạng lưới cristobalit; b) Mạng lưới tridymit.

Một điều đặc biệt lý thú là trong cả hai cấu trúc, các nguyên tử Si từng đôi một có thể được thay thế bằng một nguyên tử thuộc nhóm III và một nguyên tử thuộc nhóm V trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, chẳng hạn người ta thấy các hợp chất $AlPO_4$, BPO_4 , BAO_4 kết tinh theo dạng mạng lưới cristobalit.

§ 3. CẤU TRÚC LỚP VÀ CẤU TRÚC MẠCH

I - KHÁI QUÁT

Khác với những mạng lưới liên kết ba chiều được nói ở trên (kim cương hay các tinh thể nguyên tử khác), các cấu trúc lớp và mạch có đặc điểm là lực liên kết theo một phương hay theo hai phương không gian yếu hơn là lực liên kết theo các phương còn lại. Từ đó dẫn đến tính dị hướng của tinh thể như :

- Tinh thể dễ tách theo phương song song với các lớp hay các mạch.
- Đối với phương thẳng góc với lớp hay mạch tinh thể có hệ số giãn nở nhiệt lớn hơn là đối với phương của lớp hay mạch.
- Chỉ số khúc xạ và độ dẫn điện phụ thuộc vào phương.

Một số thí dụ về cấu trúc lớp và cấu trúc mạch cũng như những lực liên kết trong các cấu trúc đó được ghi trong bảng 19-4.

Bảng 19-4.

Những lực liên kết trong cấu trúc lớp và cấu trúc mạch

Loại cấu trúc	Liên kết khoẻ trong lớp hay mạch	Liên kết yếu giữa các lớp hay mạch	Thí dụ
Cấu trúc lớp	Cộng hoá trị - kim loại	Van der Waals	graphit
	Cộng hoá trị - ion	Van der Waals	CdI ₂ , CrCl ₃
	Cộng hoá trị - ion	Liên kết tĩnh điện yếu	Glimmơ
	Cộng hoá trị - ion	Kim loại	MoS ₂
Cấu trúc mạch	Cộng hoá trị - ion	Van der Waals	PbCl ₂ , SiS ₂
	Cộng hoá trị - ion	Liên kết tĩnh điện yếu	amiăng
	Cộng hoá trị	Van der Waals	Se, Te

II - CẤU TRÚC LỚP

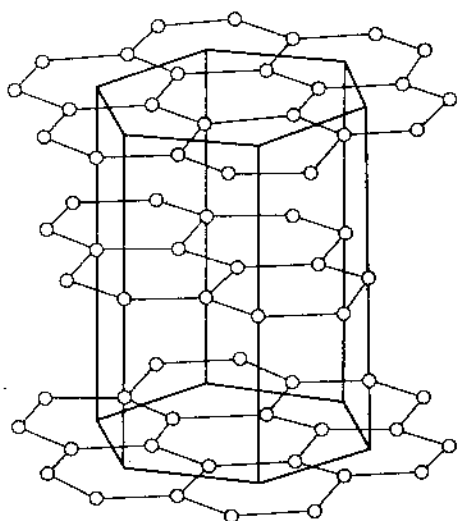
Liên kết cộng hoá trị - kim loại và liên kết Van der Waals.

Thí dụ điển hình về cấu trúc lớp nói chung cũng như về cấu trúc lớp với các quan hệ liên kết được nói ở đây là *graphit* (than chì).

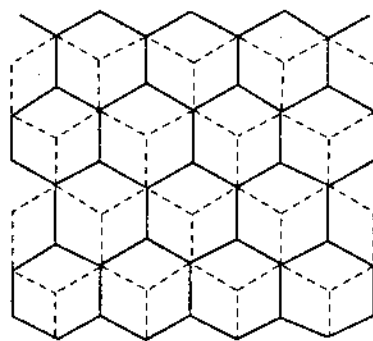
Mạng lưới graphit được biểu diễn trong hình 19-8.

Mạng lưới này được cấu tạo bởi những lớp vòng sáu cacbon chồng lên nhau theo thứ tự AB AB... (hình 19-9). Ứng với sự phân bố trên, tinh thể được coi như cấu tạo bởi

các tế bào cơ bản sáu phương. (Trường hợp phân bố theo thứ tự ABCABC... là trường hợp rất hiếm. Khi đó mạng lưới có đối xứng mặt thoi).



Hình 19-8. Mạng lưới graphit.



Hình 19-9. Sự phân bố các lớp trong graphit.

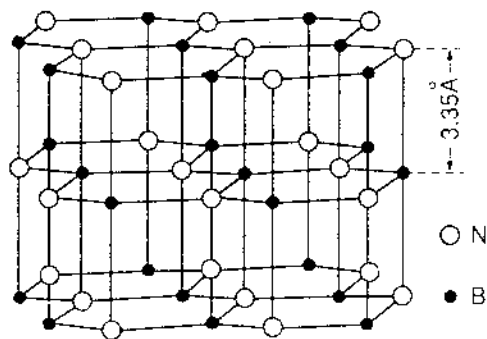
Trong cấu trúc này khoảng cách nguyên tử ngắn nhất trong một lớp thì nhỏ hơn khoảng cách giữa các lớp vì lực liên kết giữa các lớp chỉ là lực yếu Van der Waals.

Trong một lớp, liên kết giữa các nguyên tử cacbon có thể coi như tương tự với trường hợp benzen. Khoảng cách C - C trong graphit có giá trị nằm giữa giá trị khoảng cách C - C trong benzen và giá trị khoảng cách C - C trong parafin (bảng 19-5).

Do sự xen phủ các orbital lai hoá sp^2 của các nguyên tử cacbon xuất hiện các liên kết C - C tạo thành bộ khung của lớp. Các điện tử còn lại thuộc hệ thống điện tử π không định cư. Trong phân tử benzen các điện tử π giải toả trong toàn nhân benzen. Ở đây, trong graphit hệ thống điện tử π giải toả trong toàn bộ của lớp. So sánh với kim cương, graphit có đặc điểm là có độ hấp thụ ánh sáng đặc biệt mạnh. Sự giải toả các điện tử π trong các lớp dẫn đến khả năng dẫn điện lớn của graphit và với một ý nghĩa nào đó, liên kết ở đây có thể coi như mang một phần tính chất cộng hoá trị và một phần tính chất kim loại. Tỷ số độ dẫn điện theo phương của lớp và theo phương thẳng góc với các lớp bằng 10^5 .

Vì khoảng cách giữa các lớp ($3,35 \text{ \AA}$) lớn hơn nhiều so với khoảng cách ngắn nhất giữa các nguyên tử trong một lớp nên nhiều nguyên tử hay nhóm nguyên tử (thí dụ nguyên tử kali, nhóm HSO_4^-) tương đối lớn có thể được phân bố vào khoảng giữa các lớp và tạo thành các hợp chất graphit.

BN đồng điện tử với cacbon và cũng có cấu trúc giống cấu trúc của graphit (hình 19-10).

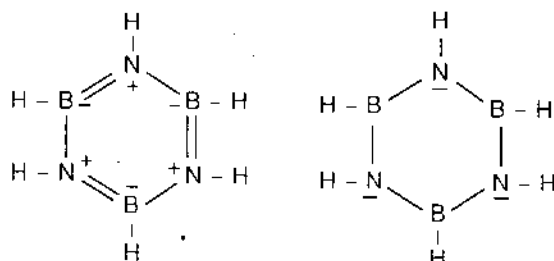


Cấu trúc BN

Hình 19-10. Cấu trúc BN.

khoảng cách giữa các lớp ($3,35 \text{ \AA}$) cũng lớn hơn nhiều so với khoảng cách giữa các nguyên tử gần nhau nhất trong cùng một lớp (bảng 19-5). Liên kết B - N trong BN khác liên kết C - C trong graphit bởi tính chất phân cực của chúng. Do độ âm điện lớn của N nên các điện tử được định cư tại nguyên N và do đó không có khả năng tạo thành hệ thống liên kết π . Vì vậy, khác với graphit, BN không có màu và không dẫn điện.

Borazol (benzen vô cơ), có thể được coi là cấu tử của một lớp BN, cũng có đặc điểm trên.



Sự so sánh các khoảng cách B - N xác định từ thực nghiệm ($1,44 \text{ \AA}$) với giá trị chờ đợi ($1,33 \text{ \AA}$) đối với các cấu tạo cộng hưởng Kekulé cho thấy là cấu tạo giới hạn với một cặp điện tử tự do tại nguyên tử N có một trọng lượng đặc biệt lớn.

Bảng 19-5.

Độ dài liên kết C - C và B - N

Hợp chất	Khoảng cách \AA
n - parafin	1,54
graphit	1,42
benzen	1,39
borazol	1,44
BN	1,45

Liên kết cộng hoá trị - ion và liên kết Van der Waals.

Những đại diện quan trọng nhất của các cấu trúc lớp thuộc nhóm này là một số các halogenua của các kim loại chuyển tiếp (thí dụ CdI_2 , CrCl_3 ...). Ở đây, các ion halôgen được phân bố theo kiểu lập phương hay sáu phương khít nhất, trong khi đó các cation kim loại nhỏ được phân bố một cách đều đặn ở những hốc bát diện ứng với thành phần tỷ lệ lượng của hợp chất. Sự phân bố các cation được thực hiện sao cho chỉ những hốc giữa hai lớp halôgen mới có ion kim loại còn những hốc giữa hai lớp tiếp theo hoàn toàn không bị chiếm cứ.

**Sự chuyển tiếp giữa mạng lưới ion và các cấu trúc lớp
đối với các hợp chất MX₂**

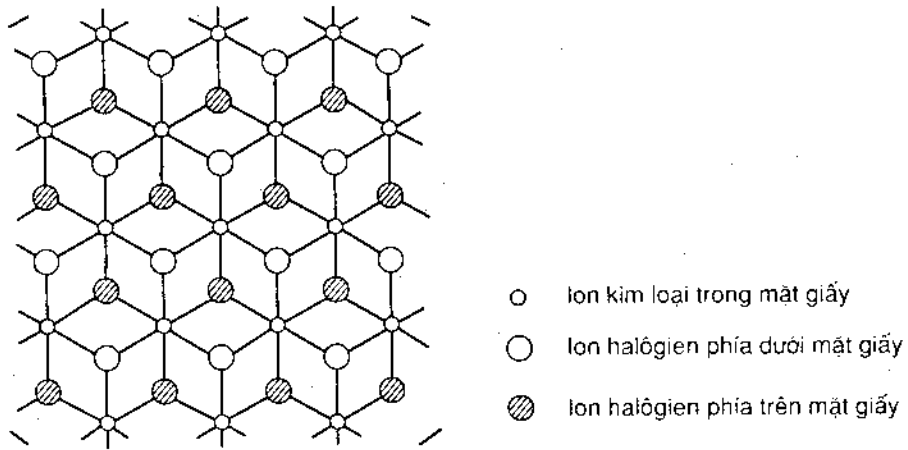
Kiểu mạng lưới phối trí		Kiểu cấu trúc lớp	
Florit	Rutin	CdCl ₂	CdI ₂
Chiều tăng độ phân cực \longrightarrow			
CaF ₂	MgF ₂	MgCl ₂	CaI ₂
	ZnF ₂	ZnCl ₂	MgBr ₂ , MgI ₂
CdF ₂	MnF ₂	CdCl ₂ , CdBr ₂	CdI ₂
	FeF ₂	MnCl ₂	MnI ₂
	CoF ₂	FeCl ₂	FeBr ₂ , FeI ₂
	NiF ₂	CoCl ₂	CoBr ₂ , CoI ₂
	SnO ₂	NiCl ₂ , NiBr ₂	
	TiO ₂	NiI ₂	SnS ₂
ZrO ₂			TiS ₂
			ZrS ₂

Do tác dụng phân cực của các cation tích điện dương mạnh lên hai lớp anion bên cạnh nên sẽ hình thành những nhóm lớp (gồm hai lớp anion và một lớp cation nằm giữa). Sự chuyển tiếp giữa mạng lưới ion và cấu trúc lớp đối với các hợp chất MX₂ được trình bày trong bảng 19-6. Trong mỗi nhóm lớp liên kết có tính chất ion - cộng hoá trị và khoảng cách giữa các ion có giá trị nhỏ hơn là giá trị khoảng cách giữa các nhóm lớp vì lực liên kết giữa các nhóm lớp chỉ là liên kết yếu Van der Waals. Ở trạng thái rắn, đối với hợp chất CdI₂, các ion I⁻ được phân bố theo kiểu sắp xếp quả cầu sáu phương khít nhất. Một nửa các hốc bát diện giữa hai lớp được chiếm cứ bởi các ion Cd²⁺ trong khi đó các hốc giữa các lớp tiếp theo hoàn toàn tự do. Cấu trúc của một nhóm lớp I - Cd - I được trình bày trong hình 19-11. Khoảng cách I - I giữa hai nhóm lớp có giá trị bằng 4,20 Å và nhỏ hơn hai lần bán kính mạng lưới Van der Waals của I là 0,10 Å.

Trong cấu trúc CdCl₂ các ion halôgen được phân bố theo kiểu sắp xếp lập phương khít nhất: ABC ABC... Sự xây dựng một nhóm lớp Cl - Cd - Cl cũng giống như trường hợp CdI₂. Sự khác nhau giữa hai cấu trúc chỉ là sự khác nhau giữa cách chồng các nhóm lớp lên nhau.

Nếu trong mạng lưới anion chỉ có 1/3 các hốc bát diện được chiếm cứ bởi các cation, ta sẽ có hợp chất MX₃. Ở đây, sự phân bố cation được thực hiện sao cho 2/3 số các hốc

giữa hai lớp cation cạnh nhau được chiếm cứ và không một hốc nào giữa hai lớp tiếp theo có các ion dương. Cấu trúc CrCl_3 chẳng hạn có sự phân bố trên.



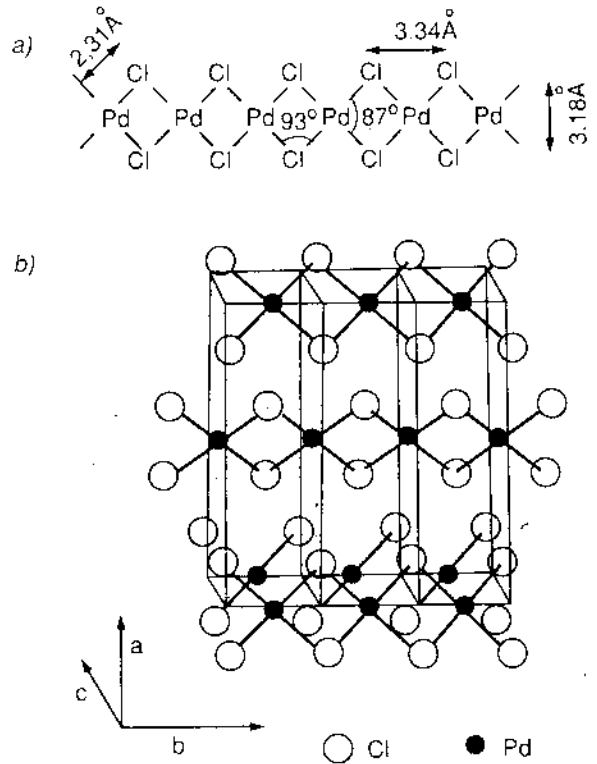
Hình 19-11. Cấu trúc lớp MX_2 (CdCl_2 và CdI_2).

III - CẤU TRÚC MẠCH

Khi tác dụng phân cực của các cation mạnh và do đó, tính chất cộng hoá trị của liên kết lớn, cấu trúc lớp trở nên không bền và cấu trúc mạch sẽ được hình thành. Trong các mạch, tương tác chủ yếu là liên kết cộng hoá trị và tương tác giữa các mạch là tương tác Van der Waals.

Để làm thí dụ ta có thể xét cấu trúc paladi clorua và cấu trúc đồng clorua. Cấu trúc PdCl_2 gồm những mạch vô tận, trong đó các nguyên tử paladi nối kết với nhau qua các nguyên tử clo (hình 19-12). Paladi có cấu hình d^8 và tạo thành các orbital lai hoá dsp^2 hướng về các đỉnh của một hình vuông (thực ra là hình chữ nhật).

Cấu trúc CuCl_2 khác cấu trúc PdCl_2 ở chỗ là các mạch CuCl_2 được phân bố gần nhau sao cho hai nguyên tử clo khác thuộc các mạch

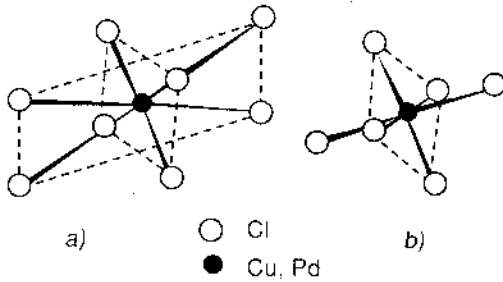


Hình 19-12. Mạng lưới PdCl_2

a) Từng mạch; b) Sự sắp xếp các mạch trong mạng lưới.

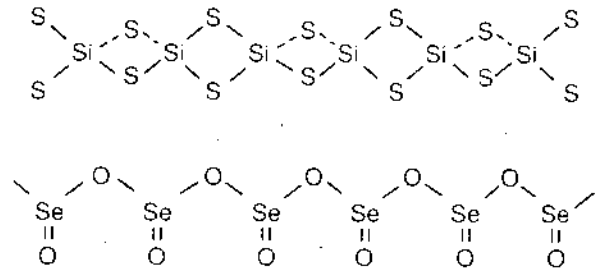
bên cạnh cũng thuộc vào khu vực liên kết tiếp theo của nguyên tử đồng (hình 19-13). Đối với CuCl_2 ta cũng có các orbital lai hoá dsp^2 . Nếu ta giả dụ là các khoảng cách $\text{Cu} - \text{Cl}$ trong mạng lưới CuCl_2 đều bằng nhau thì ta sẽ có cấu trúc lớp giống như trường hợp CdI_2 .

Trong khi CuBr_2 kết tinh trong nước cũng có cấu trúc trên thì CuCl_2 chỉ có cấu trúc tương tự khi kết tinh từ môi trường không nước. Từ dung dịch nước, hợp chất này sẽ kết tinh dưới dạng dihydrat và không có cấu trúc mạch. Một số thí dụ điển hình khác về cấu trúc mạch là SiS_2 , SeO_2 (hình 19-14) và một số các hợp chất khác như SiS_2 , BeCl_2 , selen nguyên tố và dạng không bền của SiO_2 .



Hình 19-13. Sự bao quanh bởi các nguyên tử Cl

a) của nguyên tử Pd trong cấu trúc PdCl_2 ;
b) của nguyên tử Cu trong cấu trúc CuCl_2 .



Hình 19-14. Cấu trúc mạch SiS_2 và SeO_2 .

§ 4 - MẠNG LƯỚI ION PHỨC

Ion phức là những đơn vị cấu trúc hữu hạn tích điện gồm nhiều nguyên tử (CO_3^{2-} , NH_4^+ ...), liên kết với nhau bằng liên kết ion - cộng hóa trị. Điện tích của ion phức được phân bố trên toàn nhóm nguyên tử. Cấu trúc không gian của ion phức được giải thích trên cơ sở mô hình VSEPR.

Ở trạng thái rắn, các hợp chất phức mang nhiều tính chất muối và có những đặc điểm sau đây :

- bảo toàn các ion phức trong dung dịch (trừ đối với các trường hợp các ion phức kim loại thì các ion phức chỉ bảo toàn trong dung dịch khi hằng số bền của ion này lớn hơn là hằng số bền của ion phức mà phối tử là các phân tử đứng mỗi nghĩa là khi có "sự trao đổi phối tử").

- hoà tan chủ yếu trong các dung môi phân cực.

- không thăng hoa và thường bị phân huỷ tại nhiệt độ nóng chảy.

Trên thực tế cũng có những trường hợp mà ion phức không còn giữ tính chất của một đơn vị cấu trúc trong mạng lưới tinh thể, khi ion này được kết hợp với một ion nhỏ có tác dụng phân cực mạnh (như ion Ag^+ chẳng hạn). Thí dụ, trong khi Li_2MoO_4 kết tinh ở dạng cấu trúc phenakit với những nhóm MoO_4 gián đoạn thì ngược lại, Ag_2MoO_4

kết tinh ở dạng cấu trúc spinel. Sở dĩ trong trường hợp sau, nhóm MoO_4 không còn tính chất của một đơn vị cấu trúc vì ion O^{2-} bị phân cực mạnh bởi ion Ag^+ nên liên kết $\text{Ag} - \text{O}$ mang nhiều tính chất cộng hoá trị và mật khác, liên kết $\text{Mo} - \text{O}$ trở nên yếu hơn, khoảng cách $\text{Mo} - \text{O}$ do đó cũng trở nên lớn hơn (vì khi nhiệt độ tăng có sự giảm độ bền liên kết trong nhóm AX_4 nên ở nhiệt độ cao Li_2MoO_4 cũng có một dạng thù hình với cấu trúc spinen).

Bán kính ion của một số ion phức quan trọng được ghi trong bảng 19-7.

Bảng 19-7.

Bán kính của một số ion phức

ion	$r [\text{Å}]$	ion	$r [\text{Å}]$	ion	$r [\text{Å}]$
NO_3^-	1,89	IO_3^-	1,82	SO_4^{2-}	2,30
CO_3^{2-}	1,85	CN^-	1,82	PO_3^{3-}	2,38
ClO_3^-	2,00	CNS^-	1,95	ClO_4^-	2,36
BrO_3^-	1,91	HS^-	1,95	MnO_4^-	2,40

Những ion phức được ghi trong bảng 19-7 có bán kính gần bằng nhau. Vì vậy dạng của cấu trúc tinh thể được xác định chủ yếu bởi bán kính của cation kim loại. Cũng vì vậy, nhiều hợp chất với cùng một anion có tính chất hoá học tương tự nhưng có thể kết tinh ở những dạng mạng lưới khác nhau khi các cation có bán kính khác nhau (thí dụ CaSO_4 và SrSO_4).

Từ những sự kiện trên và do tương tác Coulomb mạnh giữa các ion nên từ các cấu trúc tinh thể ion đơn giản người ta có thể dự đoán cũng như biện luận về cấu trúc tinh thể của các hợp chất phức.

Trên cơ sở đó, ta phân biệt hai nhóm phức:

1. Dạng mạng lưới ban đầu được bảo toàn khi:

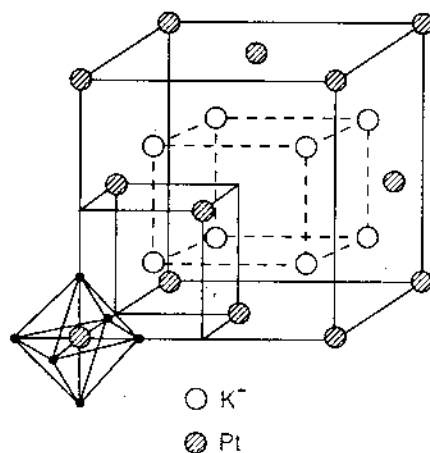
- Ion phức có cấu trúc gần đối xứng cầu:
 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

Thí dụ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}$ có cấu trúc florit.

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ có cấu trúc phân florit

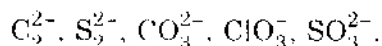
(trong đó các ion F^- được thay thế bằng ion K^+ và các ion Ca^{2+} được thay thế bằng các bát diện PtCl_6 , hình 19-15)

- Ion phức có thể đạt được đối xứng cầu do chuyển động quay: NH_4^+ , CN^- , HS^- , NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- , ClO_3^- . Thí dụ: CsCN , CsHS có cấu trúc CsCl . Các muối NH_4^+ đều có mạng lưới CsCl hay NaCl , trừ trường hợp NH_4F và NH_4HF_2 . Do sự hình thành cầu nối hydro mạnh nên trong hai muối này không có chuyển động quay của ion NH_4^+ . Trên thực tế, NH_4F kết tinh ở dạng mạng lưới vuaxit.



Hình 19-15. Tinh thể $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

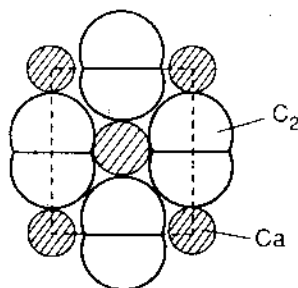
2. Dạng mạng lưới ban đầu thay đổi khi ion phức có đối xứng thấp :



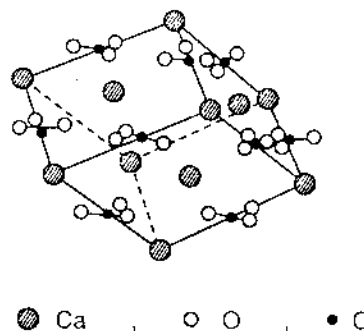
Thí dụ: đối với CaC_2 có sự biến dạng bốn phương của cấu trúc tinh thể lập phương (thí dụ của NaCl).

Tinh thể canxit (calcit), một dạng thù hình của $CaCO_3$, có mạng lưới giống như mạng lưới NaCl, trong đó ion Na^+ được thay thế bằng ion Ca^{2+} và ion Cl^- được thay thế bằng ion CO_3^{2-} nằm song song với nhau, (hình 19-17).

Các hợp chất $MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $CoCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$, $LiNO_3$, $NaNO_3$ kết tinh ở dạng mạng lưới canxit. Khi bán kính cation lớn hơn 1.1 Å thì các hợp chất tương tự thường kết tinh ở dạng cấu trúc aragônit, một dạng thù hình của $CaCO_3$ tồn tại ở nhiệt độ cao (ở nhiệt độ cao, do những chuyển động mạng lưới kích thích nhiệt nên các ion có thể được coi là có thể tích "hữu hiệu" lớn hơn). Các hợp chất $SrCO_3$, $PbCO_3$, KNO_3 có cấu trúc aragônit.



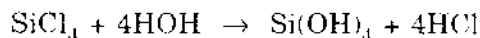
Hình 17-16. Mạng lưới CaC_2 (biến dạng bốn phương của cấu trúc lập phương).



Hình 17-17. Mạng lưới canxit.

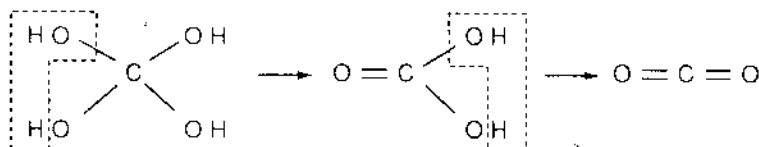
§ 5. SILICAT

Khi phân hủy các hợp chất loại SiX_4 (thí dụ $SiCl_4$) bằng nước thì hợp chất ban đầu xuất hiện là "axit ortho-silic" : $Si(OH)_4$

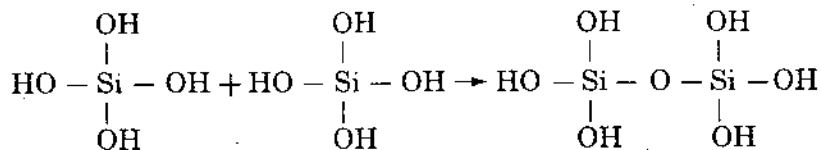


Axit này chỉ bền tại một giá trị pH bằng 3.20 trong một thời gian nào đó. Tại những giá trị pH lớn hơn hay nhỏ hơn sẽ xảy ra hiện tượng trùng ngưng.^(*)

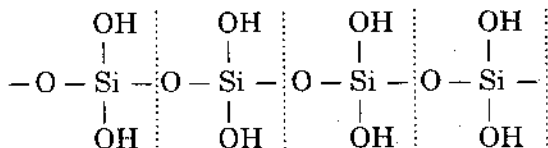
(*) Do có khuynh hướng tạo thành liên kết đôi nên đối với axit ortho - carbonic sẽ có sự tách nước nội phân tử:



Sản phẩm trùng ngưng đầu tiên là axit ortho-disilic $H_6Si_2O_7$:



Sự trùng ngưng tiếp theo sẽ dẫn đến sự hình thành "axit meta - silic" (qua axit polysilic $H_{2n+2} Si_n O_{3n+1}$) với thành phần nguyên là H_2SiO_3



Trong đó, với số mắt xích nhỏ ($n = 3, 4$ hay 6) ta sẽ có các phân tử vòng : $[H_2SiO_3]_3$, $[H_2SiO_3]_4$, $[H_2SiO_3]_6$, và với n lớn ($n = \infty$), trước hết ta sẽ có các mạch hở $[H_2SiO_3]_n$, mà đầu và cuối mạch có thể được bão hoà bằng các nguyên tử của nước. Sự trùng ngưng không chỉ dừng lại ở sự hình thành các mạch. Với sự tách nước tiếp theo, các mạch còn kết hợp lại với nhau thành một cấu trúc mạch kép (dải hay băng) và cấu trúc lớp (lã) mở rộng theo hai chiều trong không gian. Vì trong axit silic $[H_2Si_2O_5]_n$, ứng với cấu trúc lớp, mỗi nguyên tử silic còn một nhóm OH nên sự trùng ngưng tiếp theo còn dẫn đến sự hình thành một cấu trúc không gian ứng với công thức $[SiO_2]_n$, nghĩa là tạo thành anhydrit của axit silic.

Silic đioxyt (SiO_2) tồn tại trong tự nhiên dưới nhiều dạng tinh thể học với tính chất đối xứng tinh thể khác nhau (thạch anh dạng α, β ; α, β - tridymit; α, β - cristobalit) và nóng chảy ở 1710°C .

Khi làm lạnh từ từ SiO_2 nóng chảy ta sẽ được nguyên liệu vô định hình tức là thủy tinh.

Khi đun nóng chảy SiO_2 cùng với muối cacbonat của các kim loại kiềm ta sẽ được hỗn hợp các muối kiềm silicat:



Silicat của các kim loại khác nhau tồn tại rất rộng rãi trong thiên nhiên. Nói chung trong các silicat cũng như trong các axit silic tự do, silic đều có số phối trí là 4. Mỗi nguyên tử silic được bao quanh bởi bốn nguyên tử oxy, phân bố trên bốn đỉnh của một tứ diện mà tâm điểm là nguyên tử silic. Vì vậy nhóm $[SiO_4]$ có thể được biểu diễn bằng một tứ diện (hình 19-18a). Tứ diện $[SiO_4]$ như vậy là đơn vị cấu trúc cơ sở của các silicat cũng như của các axit silic tự do.

Tứ diện $[SiO_4]$ có thể tồn tại riêng rẽ hay được nối kết với nhau. Nếu được thừa nhận là có sự tồn tại của ion Si^{4-} thì sự nối kết các đơn vị cấu trúc qua các đỉnh chung của tứ diện là thuận lợi về mặt năng lượng vì chỉ bằng cách này mới bảo đảm một lực đẩy nhỏ nhất giữa các ion Si^{4+} ứng với một khoảng cách lớn nhất. Mỗi đỉnh chung của hai tứ diện là một nguyên tử oxy thuộc chung hai nguyên tử silic (hình 19-18b). Tại mỗi đỉnh tự do (không nối kết) có một nguyên tử oxy tích điện âm đối với các silicat

và có một nhóm hydroxyn đối với trường hợp axit silic tự do. Sự nối kết các tứ diện $[\text{SiO}_4]$ có thể tạo thành nhóm vòng nhỏ, mạch thẳng hay lớp vô tận. Đối với trường hợp $[\text{SiO}_2]_n$, thì các tứ diện đều có bốn đỉnh chung với các tứ diện khác.

Silicat tự nhiên xuất hiện dưới nhiều dạng khác nhau. Những silicat với những **anion có kích thước hữu hạn** tạo thành mạng lưới ion trong đó các anion là cả nhóm silic - oxy và các cation là các ion kim loại tương ứng.

Trong các *ortho-silicat đơn giản*, nhóm anion SiO_4^{4-} tồn tại riêng rẽ gián đoạn. Thí dụ về các hợp chất này là $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ (phênakit); Zn_2SiO_4 (vilemit).

Trong các *disilicat*, hai tứ diện $[\text{SiO}_4]$ nối kết với nhau qua nguyên tử oxy chung. Thí dụ: $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (thovaitit); $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (hemimophit).

Đến nay người ta mới biết một số rất ít các hợp chất với anion silicat có cấu trúc vòng như $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ và $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ (trong $[\text{KHSiO}_3]_4$). Công thức chung của các anion này là $\text{Si}_n\text{O}_{3n}^{2n-}$. Thí dụ: $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ (benitoit); $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (beryl).

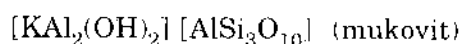
Đối với những silicat mà **anion có kích thước vô hạn** sẽ tồn tại những mạch, những mạch kép (dài) hoặc những lớp (lá) tích điện âm liên kết với nhau bằng những ion kim loại tích điện dương. Những silicat mà anion có cấu trúc mạch đơn với thành phần là $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$ được gọi là *pyroxen*. Thí dụ: MgSiO_3 (entatit); $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (diopsit); $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ (spodumen). Từ các thí dụ này ta thấy các cation và điện tích của chúng không giữ một vai trò quan trọng miễn là tổng các điện tích dương đủ thoả mãn trung hoà điện. Các cation được phân bố giữa các mạch song song $(\text{SiO}_3)_n$, và có tác dụng liên kết giữa các mạch trên với nhau.

Những silicat mà anion có cấu trúc mạch kép (dài) được gọi là *amphibol*. Thí dụ điển hình về loại silicat này là $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$. Các amphibol luôn luôn có nhóm OH (mặc dù có thể không phải là điều kiện cần) liên kết với các cation.

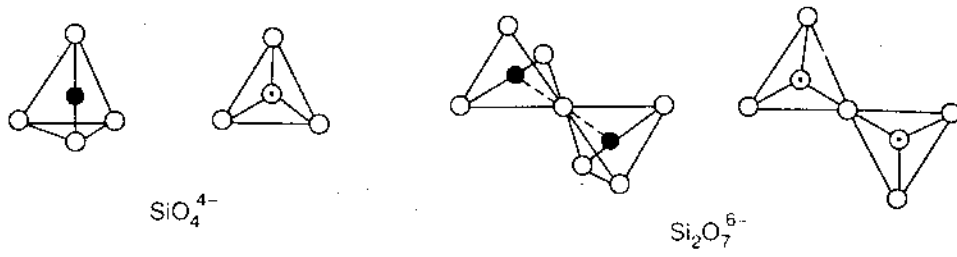
Ở đây các mạch kép $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$ cũng nằm song song với nhau và được liên kết với nhau bởi các cation tích điện dương. Vì lực liên kết giữa các mạch yếu nên tinh thể dễ được tách theo phương song song với các mạch.

Nhiều silicat có cấu trúc lớp với công thức thực nghiệm của anion là $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$. Các lớp cũng được liên kết với nhau bởi các cation và tinh thể cũng dễ được tách thành các lá mỏng. Những thí dụ về các silicat có cấu trúc lớp là $[\text{Al}_2(\text{OH})_2][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (monmorilorit); $[\text{Al}_4(\text{OH})_8][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (kaolinit).

Nếu trong silicat một số nguyên tử silic được thay thế bằng các nguyên tử nhôm ta sẽ được **silicat nhôm** (alumo - silicat). Đặc điểm của silicat nhôm là có sự kết nối các tứ diện $[\text{SiO}_4]$ và $[\text{AlO}_4]$. Vì nguyên tử nhôm có một điện tích hạt nhân dương ít hơn nguyên tử silic nên khi thay thế một nguyên tử silic bằng một nguyên tử nhôm thì điện tích âm của anion tăng một đơn vị. Do đó, sự trung hoà điện tích của phân tử đòi hỏi phải có sự kết hợp thêm các cation. Thí dụ các silicat nhôm:

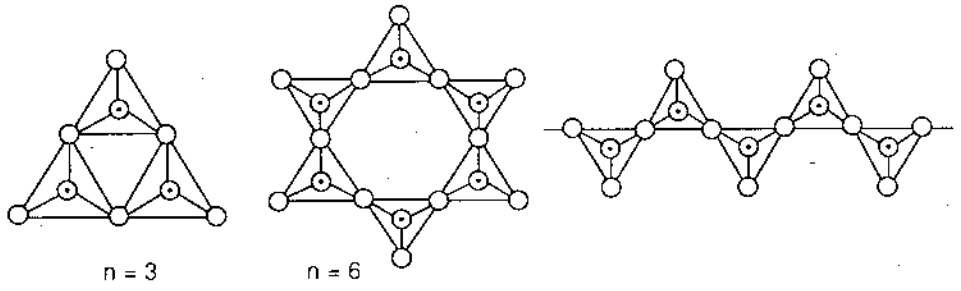


$[\text{CaAl}_2(\text{OH})_2][\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ (macgarit) được coi xuất phát từ $[\text{Al}_2(\text{OH})_2][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (pyrophilit) khi 1 hay 2 nguyên tử Si được thay thế bằng 1 hay 2 nguyên tử Al.



a) Tứ diện $[\text{SiO}_4]^{4-}$

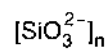
b) Sự kết nối tứ diện



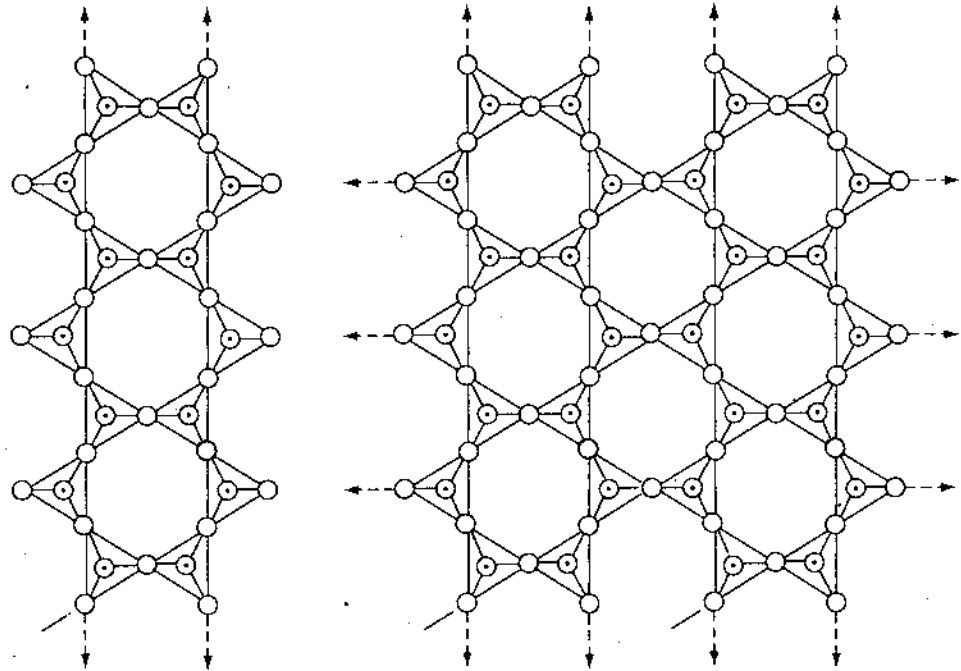
$n = 3$

$n = 6$

c) Cấu trúc vòng



d) Cấu trúc mạch $[\text{SiO}_3]^{2-}_\infty$



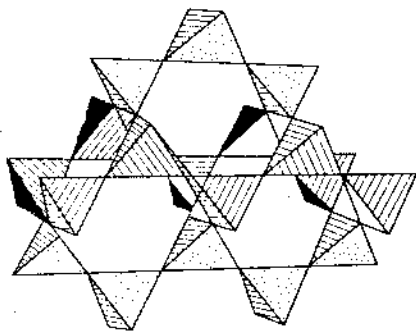
d) Cấu trúc mạch kép $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}_\infty$

e) Cấu trúc lớp lá $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_\infty$

Hình 19-18. Sự nối kết các tứ diện $[\text{SiO}_4]$.

Như ta đã biết, đối với trường hợp silic điôxyt thì các tứ diện đều có 4 đỉnh chung với các tứ diện khác tạo thành một cấu trúc ba chiều. Cấu trúc mạng lưới không gian quan trọng là cấu trúc được hình thành từ sự thay thế một phần nguyên tử silic trong silic điôxyt bằng các nguyên tử nhôm.

Thí dụ : $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pemitit) ;



Hình 19-19. Sự phân bố các tứ diện trong tinh thể cristobalit SiO_2 .

$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (zeolit natri, analxim) ;

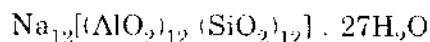
$(\text{Na}_2\text{Ca}) [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (zeolit natri - canxi, chabasit) ;

$\text{Na}_6[\text{Al}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Na}_2\text{S}$ (ultramarin).

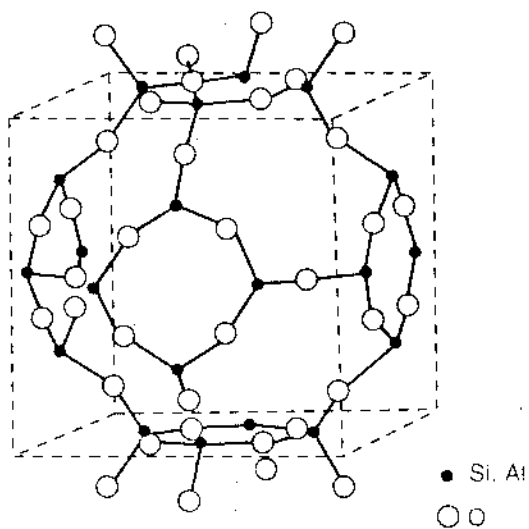
Silicat có **cấu trúc mạng lưới không gian** đặc biệt quan trọng là zeolit (zeolith). Đặc điểm của zeolit là cấu trúc hõ của hệ thống $[\text{Al, SiO}_2]_n$. Trong tự nhiên có nhiều loại zeolit. Ngoài ra, vì zeolit có nhiều ứng dụng nên người ta còn tổng hợp nhiều loại zeolit khác nhau. Nói chung, thành phần

của zeolit có thể biểu diễn bằng công thức $M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$, trong đó n là điện tích của ion kim loại M^{n+} (thông thường là Na^+ , K^+ , hay Ca^{2+}).

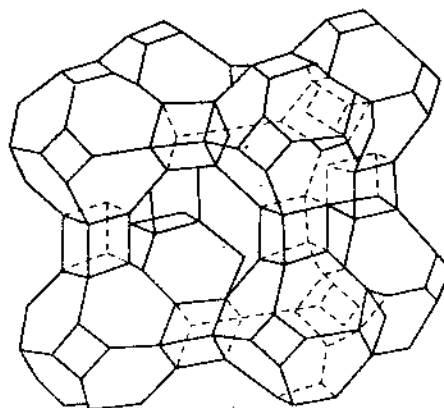
Zeolit, đặc biệt quan trọng đối với các nhà hoá học, là zeolit lập phương. Đơn vị cấu trúc của những hợp chất này là tế bào cơ bản (hình giô) của ultramarin (hình 19-20). Hình 19-21 là cấu trúc của zeolit tổng hợp ứng với công thức:



Ở đây có sự nối kết theo vòng bốn của các tế bào ultramarin.



Hình 19-20. Tế bào cơ bản của ultramarin.



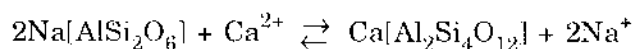
Hình 19-21. Zeolit tổng hợp với công thức $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{18}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Do đặc điểm về cấu trúc (cấu trúc hờ) nên zeolit có nhiều tính chất đặc biệt và có nhiều khả năng khác nhau:

- Chất trao đổi ion.
- Chất hấp phụ.
- Chất xúc tác.
- Chất mang xúc tác.

Như đã được nói ở trên, trong zeolit, các cation không chiếm những vị trí xác định mà có thể di động trong mạng lưới tinh thể nên chúng có thể được thay thế bằng các cation khác (không làm thay đổi tính chất của mạng lưới).

Ta thí dụ cho zeolit natri vào nước có ion Ca^{2+} chẳng hạn (nước cứng) thì sẽ có sự trao đổi ion:



Đó là nguyên tắc của tác dụng khử cứng nước của zeolit. Zeolit tự nhiên là chất trao đổi ion được khám phá ra đầu tiên. Hiện nay người ta sử dụng rộng rãi nhựa trao đổi ion hữu cơ tổng hợp trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Khả năng hấp thụ muối kali và muối amoni của đất có ý nghĩa rất lớn đối với việc bón phân (các muối trên không bị trôi đi theo nước mưa). Khả năng này được giải thích bằng sự trao đổi giữa các ion K^+ , NH_4^+ và ion Ca^{2+} trong zeolit canxi tồn tại trong đất.

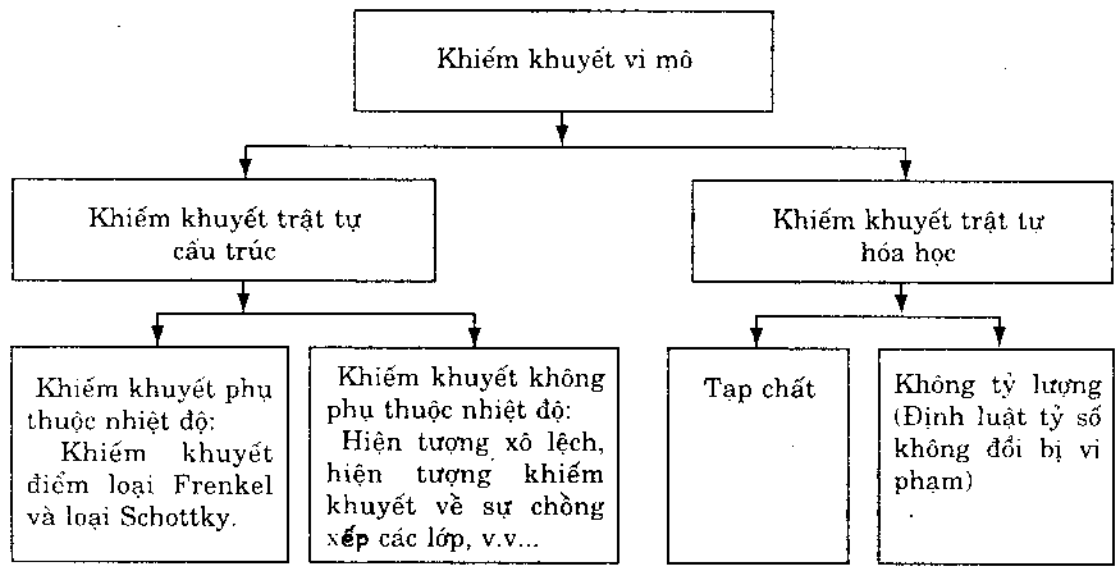
Hiện nay sự nghiên cứu việc ứng dụng zeolit làm chất hấp thụ chọn lọc cũng như trong các quá trình xúc tác đang được đẩy mạnh. Ta thí dụ, nếu nước tinh thể được tẩy khỏi zeolit ($\text{Na}_{12}[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) (đốt nóng tại 350°C trong chân không) thì chất này trở thành một rây phân tử. Khi cho tiếp xúc zeolit khan nước với một chất nào đó thì phân tử của chất này có thể chiếm cứ các khoảng trống trong tinh thể thay thế cho các phân tử nước với giả thiết là chúng có khả năng lách qua được các "đường ống" trong tinh thể. Lực liên kết khi đó là lực tĩnh điện hay lực Van der Waals yếu. Trong trường hợp ngược lại, nếu những phân tử quá lớn, không thâm nhập được vào các khoảng trống trong tinh thể thì chúng sẽ không bị hấp thụ. Bằng cách trên, rây phân tử có thể được sử dụng để tách hỗn hợp các hợp chất thí dụ tách các hợp chất hydrocarbon mạch thẳng khỏi các hợp chất hydrocarbon thơm hay không thẳng (có mạch nhánh).

§ 6. HIỆN TƯỢNG KHIÊM KHUYẾT TRẬT TỰ TRONG TINH THỂ

I - KHAI QUÁT

Trong những phần trên chúng ta đều nói đến những mạng lưới đặc trưng cho các tinh thể lý tưởng. Trên thực tế, do nhiều nguyên nhân phức tạp (nhiều loạn trong quá trình tăng trưởng, ngoại lực, dao động mạng lưới v.v...), ta chỉ có những tinh thể có những khiếm khuyết khác nhau về mặt cấu trúc.

Ngoài những khiếm khuyết vi mô như hiện tượng nứt rạn, mé vỡ, hỏng hóc v.v..., mọi tinh thể đều có những khiếm khuyết vi mô khác như được tóm tắt trong bảng 19-8.



Những khiếm khuyết trên có ảnh hưởng nhất định đến nhiều tính chất của tinh thể như tính chất bán dẫn, tính chất hấp thụ quang học, tính chất hoạt động xúc tác v.v... (Những tính chất, chủ yếu được xác định bởi loại mạng lưới như tinh khúc xạ ánh sáng, nhiễu xạ tia X, tỷ khối, v.v... được coi là những tính chất không chịu ảnh hưởng của các khiếm khuyết tinh thể).

II - KHIẾM KHUYẾT TRẬT TỰ CẤU TRÚC

Các khiếm khuyết điểm xuất hiện khi một số các cấu tử không chiếm cứ các vị trí của mạng lưới. Có hai loại khiếm khuyết điểm chính :

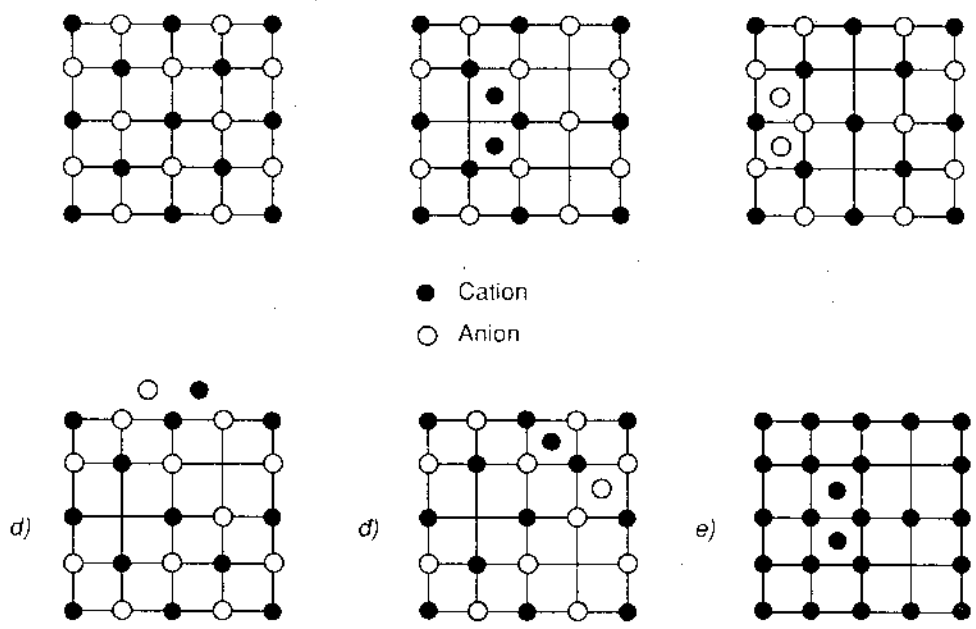
Khiếm khuyết Frenkel : Một số các ion (hay nguyên tử) chiếm cứ các vị trí trung gian (không ở các điểm nút của mạng lưới) và do đó có một số vị trí của mạng lưới không có hạt. Người ta còn thường hay phân biệt khiếm khuyết Frenkel và khiếm khuyết phản Frenkel. Người ta nói đến khiếm khuyết Frenkel khi các cation chiếm các vị trí trung gian của mạng lưới và ngược lại khiếm khuyết phản Frenkel khi các anion chiếm các vị trí này.

Khiếm khuyết Schottky: Thiếu cation và anion ở các nút mạng lưới. Ở đây người ta cũng thường hay phân biệt khiếm khuyết Schottky và khiếm khuyết phản Schottky. Khiếm khuyết Schottky xuất hiện khi anion và cation từ bỏ các nút mạng lưới di chuyển đến các bề mặt tinh thể và khiếm khuyết phản Schottky xuất hiện khi chúng chiếm các vị trí trung gian trước khi chuyển đến các mặt ngoài của tinh thể.

Đối với mạng lưới kim loại thì khiếm khuyết Frenkel trùng với khiếm khuyết phản Schottky.

Nồng độ của các khiếm khuyết điểm phụ thuộc lũy thừa vào nhiệt độ. Tại những nhiệt độ thấp, các cấu tử có xu hướng chiếm trở lại các vị trí lý tưởng của mạng lưới. Vì vậy, trong trường hợp này người ta nói đến khiếm khuyết nhiệt động hay sự cân bằng khiếm khuyết trật tự.

Điều kiện xuất hiện khiếm khuyết Frenkel hay khiếm khuyết Schottky phụ thuộc chủ yếu vào độ lớn các ion và vào các tương quan liên kết. Thực nghiệm cho thấy là đối với các hợp chất halogenua của các kim loại kiềm thì khiếm khuyết chủ yếu là khiếm khuyết Schottky. Vì sự khác nhau về độ lớn các ion không quá lớn và vì tác

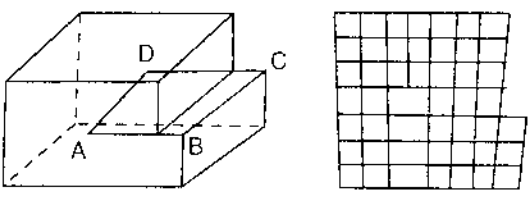


Hình 19-22. Các khiếm khuyết điểm.

- a) Tinh thể lý tưởng; b) Khiếm khuyết Frenkel; c) Khiếm khuyết phản Frenkel;
- d) Khiếm khuyết Schottky; đ) Khiếm khuyết phản Schottky; e) Mạng lưới kim loại (khiếm khuyết Frenkel đồng nhất với khiếm khuyết phản Schottky)

dụng đẩy của các ion nên sự chiếm cứ các vị trí trung gian là không thuận lợi về mặt năng lượng. Trái lại, do tác dụng phân cực hoá mạnh của các ion Ag^+ nên đối với $AgBr$, khiếm khuyết chủ yếu là khiếm khuyết Frenkel.

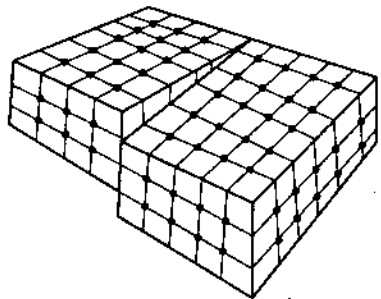
Ngược lại với các khiếm khuyết điểm, đối với một số khiếm khuyết như hiện tượng xô lệch, hiện tượng khiếm khuyết về sự chồng xếp các lớp, hiện tượng sinh đôi, có sự



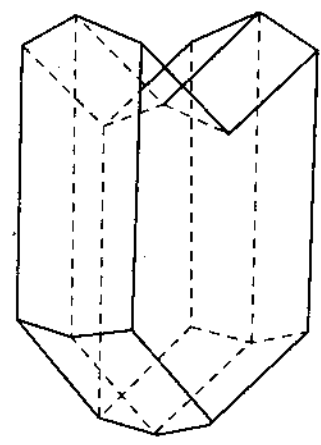
Hình 19-23. Hiện tượng xô lệch bậc thang.

sai lệch của cả một tập thể các hạt so với sự phân bố mạng lưới lý tưởng. Những khiếm khuyết này không phải do sự chuyển động nhiệt của các cấu tử vì năng lượng hình thành cần thiết quá lớn. Các khiếm khuyết này xuất hiện do tác dụng của ngoại lực. Dưới đây là một số khiếm khuyết thuộc loại này:

- Khiếm khuyết xô lệch bậc thang hay xoắn ốc.
- Khiếm khuyết về sự chồng xếp các lớp (thí dụ đối với mạng lưới ZnS đang nhê có sự sắp xếp các lớp theo thứ tự ABCABC thì người ta còn thấy có sự sắp xếp một cách khác chẳng hạn theo thứ tự ABCBABCB...).



Hình 19-24. Hiện tượng xô lệch xoắn ốc.



Hình 19-25. Tinh thể sinh đôi thạch cao.

- Hiện tượng sinh đôi (hiện tượng này xuất hiện trong quá trình hình thành tinh thể do tác dụng của ngoại lực. Tinh thể sinh đôi thạch cao được trình bày trong hình 19-25).

III - KHIÊM KHUYẾT HOÁ HỌC

Các nguyên tử lạ trong mạng lưới.

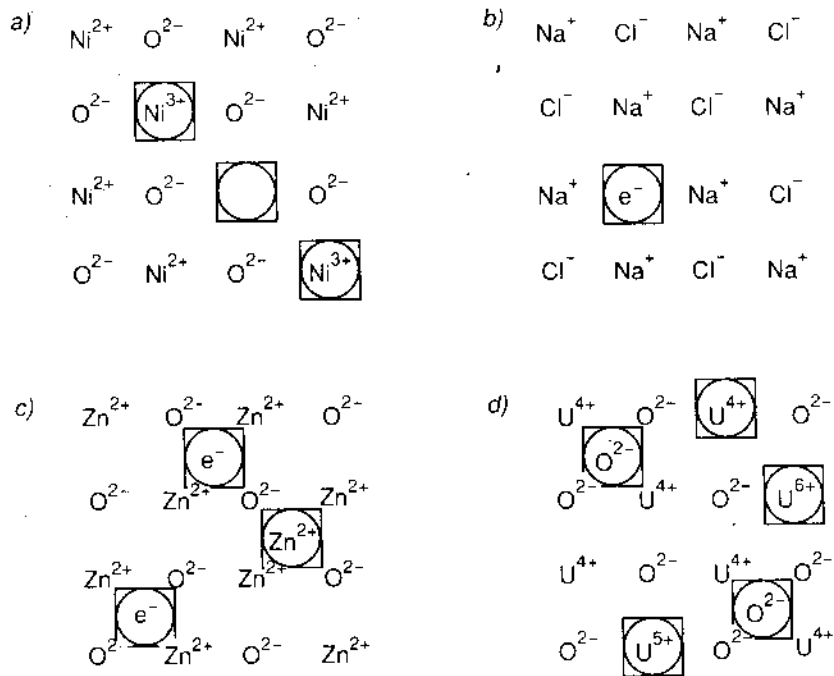
Hiện tại, với phương pháp tinh chế hoá lý hiện đại nhất người ta mới có thể giảm thành phần tạp chất xuống khoảng $10^{-7}\%$. Điều đó có nghĩa là khiếm khuyết hoá học luôn luôn tồn tại. Mặt khác, người ta còn cố ý tạo ra những khiếm khuyết hoá học bằng cách "cấy" thêm những nguyên tử lạ vào tinh thể để đạt được những tinh thể bán dẫn có tính chất mong muốn.

Tinh thể "không lý tưởng" : Một hợp AB được gọi là "không tỷ lượng" khi định luật tỷ số không đổi bị vi phạm. Điều này ảnh hưởng đến sự phân bố các ion với những khả năng sau đây :

- Trong mạng lưới cation có những vị trí trống (dư á kim). Thí dụ: FeO, CO, NiO, Cu₂O.
- Trong mạng lưới anion có những vị trí trống (dư kim loại). Thí dụ: NaCl, KCl, KBr.
- Tại những vị trí trung gian của mạng lưới có các cation và các điện tử (dư kim loại). Thí dụ: CdS, ZnO, CdO, BeO.
- Tại những vị trí trung gian có các anion (dư á kim). Thí dụ UO₂.

Trong tất cả các trường hợp trên, mạng lưới luôn trung hoà điện tích do có thêm những điện tử (trường hợp b và c) hoặc do những cation của cùng một nguyên tố có hoá trị cao hơn (trường hợp a và d).

Hình 19-26b biểu diễn một trung tâm màu (F). Khái niệm trung tâm màu có nghĩa là sự biến đổi tính chất hấp thụ bức xạ của tinh thể. Nếu ta đặt một thể hiệu khoảng vài trăm vôn vào một tinh thể KBr được đốt nóng ở 550°C (qua các điện cực kim loại) thì các điện tử từ catốt được chuyển vào tinh thể và chiếm cứ các vị trí của các ion Br^- , trong khi đó các ion này được chuyển về phía anốt. Vì những điện tử này có năng lượng liên kết nhỏ hơn nhiều so với năng lượng của các điện tử hoá trị nên sự hấp thụ được chuyển dịch về miền khả kiến. Do đó người ta có thể quan sát thấy sự chuyển dịch của "đám mây" màu xanh trong tinh thể (chiều di chuyển sẽ thay đổi cùng với sự đảo các điện cực).



Hình 19-26. Các dạng tinh thể "không lý tưởng"
 a) NiO (Dẫn điện p); b) Trung tâm F (Dẫn điện n);
 c) ZnO (Dẫn điện n); d) $\text{UO}_{2.2.5}$ (Dẫn điện p).

Trong các trường hợp b và c, do sự hấp thụ năng lượng (bức xạ hay nhiệt), các điện tử trong mạng lưới có khả năng di động tự do và do đó đóng góp thêm một giá trị độ dẫn điện điện tử vào độ dẫn điện ion xuất hiện do các khiếm khuyết Frenkel và Schottky. Vì ở đây các điện tử là những hạt mang điện nên các hợp chất trên được là **chất dẫn n**.

Trong trường hợp ngược lại, sự tồn tại các cation hoá trị cao (trường hợp a và d) làm xuất hiện các lỗ dương và các lỗ này cũng có thể chuyển dịch trong tinh thể do sự hấp thụ năng lượng. Ở đây người ta nói đến **chất dẫn p**.

Những tính chất bán dẫn trên cũng là nguyên nhân của sự hoạt động xúc tác của nhiều vật thể rắn.

Những loại dẫn điện trên cũng có thể tồn tại trong các tinh thể đơn chất. Một thí dụ quan trọng thường được nói đến là chất bán dẫn gecmani. Tại nhiệt độ thường, độ dẫn điện của gecmani nguyên chất rất nhỏ. Độ dẫn điện này sẽ tăng nhiều khi một phần các nguyên tử Ge trong mạng lưới được thay bằng các nguyên tử la. Nếu nguyên tử Ge được thay bằng nguyên tử P chẳng hạn thì sẽ có một điện tử hoá trị không tham gia vào liên kết và điện tử này sẽ tham gia vào độ dẫn điện của Ge (dẫn điện n). Trong trường hợp ngược lại, nếu nguyên tử Ge được thay thế bằng nguyên tử B (hoá trị 3) thì ta sẽ có sự dẫn điện p, xuất hiện do sự chuyển dịch của các "lỗ" điện tử.

CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH, TINH THỂ LỎNG VÀ TRẠNG THÁI TẬP HỢP LỎNG

§ 1. KHÁI QUÁT

Như chúng ta đã biết, trong một tinh thể lý tưởng, mỗi nguyên tử được bao quanh bởi những nguyên tử được xác định và các khoảng cách tương ứng cũng là những khoảng cách xác định. Trật tự gần này của tinh thể được mô tả bởi một tế bào cơ bản. Sự lặp lại một cách tuần hoàn các tế bào cơ bản trong mạng lưới dẫn đến một trật tự xa trong tinh thể và quyết định tinh chất bất đẳng hướng của tinh thể.

Khác với trường hợp tinh thể, các chất lỏng và chất vô định hình là những môi trường đẳng hướng, đặc trưng cho sự thiếu một trật tự xa về sự phân bố các hạt. Đặc điểm này cho thấy là giữa trạng thái lỏng và chất vô định hình không có sự khác nhau căn bản về phương diện cấu trúc. Tuy nhiên, khác với các vật thể rắn, do chuyển động tịnh tiến của các hạt, chất lỏng có một cấu trúc luôn luôn thay đổi theo thời gian.

Ngược lại, chất vô định hình lại giống tinh thể ở chỗ là khi không có tác dụng của ngoại lực, vị trí tương đối của các cấu tử cơ bản hầu như không biến đổi.

Từ những đặc điểm trên, ta thấy chất vô định hình có thể được coi là giữ vị trí trung gian giữa trạng thái lỏng và tinh thể.

Ngoài những hệ ngưng tụ được nói ở trên còn có trạng thái tinh thể - lỏng. Trạng thái tinh thể - lỏng giống tinh thể ở tinh chất bất đẳng hướng nhưng đồng thời lại giống trạng thái lỏng ở khả năng chuyển dịch tịnh tiến của các đơn vị cấu trúc.

Nhìn chung, chất lỏng, chất vô định hình và chất lỏng tinh thể là những hệ ngưng tụ trật tự thấp.

§ 2. CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH

Trước đây, chất vô định hình được hiểu là những chất đồng nhất không được giới hạn bởi những mặt phẳng có dạng đều đặn như trường hợp tinh thể. Từ định nghĩa này ta thấy, sự khác nhau giữa tinh thể và chất vô định hình hoàn toàn được xác định một cách chủ quan tùy theo người khảo sát có thể nhận thấy hay không nhận thấy sự tồn tại của những mặt tinh thể tại các đối tượng khảo sát.

Với sự phát triển của phương pháp phân tích cấu trúc rơngơn, ngoài sự khảo sát hình dạng bề ngoài và sự xác định các đại lượng vi mô của tinh thể, người ta còn có thể nghiên cứu về cấu trúc tinh vi nội tại của các vật thể rắn. Sự khảo sát này cho thấy rằng hầu hết các vật thể rắn đều có sự phân bố các nguyên tử một cách đều đặn (có quy luật) theo ba chiều, và cấu trúc nội tại đều đặn của tinh thể được phản ánh ở

hình dạng bên ngoài của chúng. Tuy nhiên, đối với nhiều vật thể rắn, mặc dù người ta không xác nhận được sự tồn tại của những mặt tinh thể, nhưng sự phân tích cấu trúc rơngen cho thấy là chúng vẫn có cấu trúc nội tại đều đặn (thí dụ vàng ở dạng keo). Vì vậy ngày nay, với sự phát triển của phương pháp phân tích cấu trúc rơngen khái niệm "vô định hình" phải được hiểu là các vật thể rắn không có sự phân bố một cách đều đặn các cấu tử cơ bản trong toàn khối chất rắn.

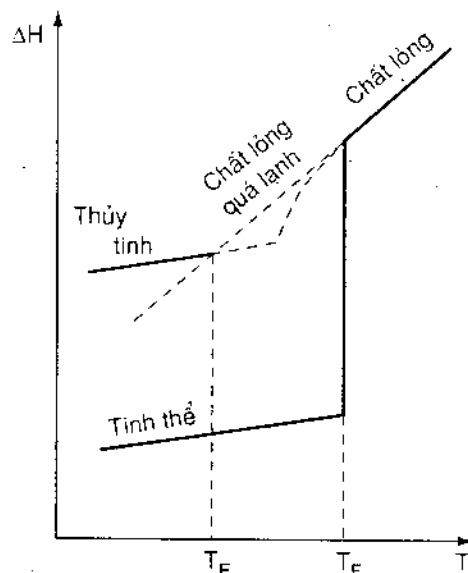
Như chúng ta đã biết, vì thiếu một cấu trúc mạng lưới không gian đều đặn, chất vô định hình không phải là môi trường bất đẳng hướng như trường hợp tinh thể. Chất rắn vô định hình không có nhiệt độ nóng chảy xác định. Khi nhiệt độ tăng, tính lưu động của các hạt tăng theo và chất rắn vô định hình chuyển dần sang trạng thái lỏng. Suốt trong quá trình đó nhiệt độ luôn luôn thay đổi.

Trong những điều kiện khác nhau, khi chuyển từ trạng thái nóng chảy sang trạng thái rắn, nhiều đơn chất (thí dụ lưu huỳnh, selen, photpho) cũng như nhiều hợp chất, đặc biệt là các ôxyt (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , As_2O_3 ,...) có thể tồn tại ở dạng tinh thể hay dạng vô định hình. Về bản chất, sự liên giữa các nguyên tử, phân tử trong một chất rắn vô định hình cũng giống như trong một tinh thể của cùng một chất. Vì thủy tinh (thủy tinh silicat) là vật thể vô định hình điển hình nên người ta còn thường gọi trạng thái vô định hình là trạng thái thủy tinh.

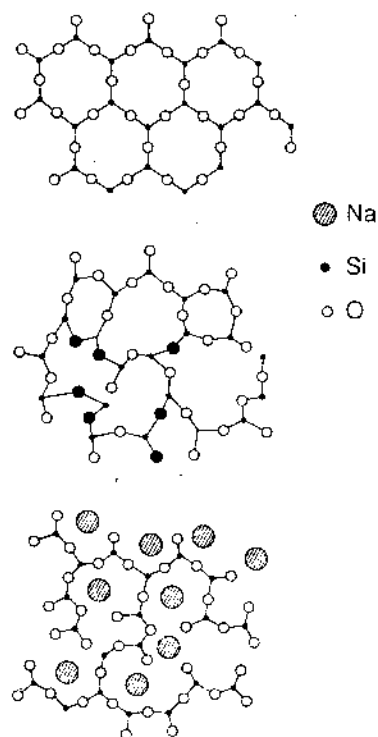
Do nhiều hiệu ứng khác nhau, sự kết tinh có thể bị cản trở và khi làm lạnh xuống dưới nhiệt độ kết tinh (hình 20-1) chất nóng chảy chuyển thành chất lỏng quá lạnh. Đối với nhiều chất trong điều kiện quá lạnh, tại một khoảng nhiệt độ xác định, độ nhớt tăng quá nhanh dẫn đến sự ngừng hoàn toàn của chuyển động tinh tiến và ta có trạng thái thủy tinh.

Sự hình thành thủy tinh như vậy là sự kết tinh bị cản trở và thủy tinh là chất lỏng quá lạnh bị đông cứng.

Hình 20-2 là sơ đồ biểu diễn cấu trúc của tinh thể SiO_2 , của thủy tinh SiO_2 và của thủy tinh natri silicat.

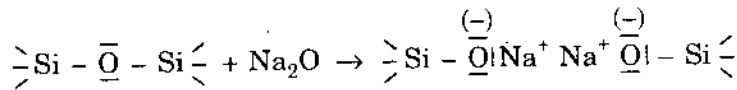


Hình 20-1. Sự phụ thuộc entalpi ΔH vào nhiệt độ.



Hình 20-2. Sơ đồ cấu trúc của tinh thể SiO_2 , của thủy tinh SiO_2 và của thủy tinh natri silicat.

Sự nghiên cứu rơngen cho thấy là tinh thể SiO₂ cũng như thủy tinh SiO₂ đều gồm những nhóm cấu trúc SiO₄ nối kết với nhau qua các đỉnh tạo thành mạng lưới ba chiều. Tuy nhiên, trong khi đối với trường hợp tinh thể, các nhóm tứ diện được nối kết với nhau một cách đều đặn trong toàn bộ tinh thể nghĩa là ta có một trật tự xa thì đối với trường hợp thủy tinh SiO₂ các nhóm tứ diện không được nối kết thành một mạng lưới không gian đều đặn nghĩa là ta chỉ có một trật tự gần trong phạm vi của tứ diện SiO₄. Ngoài silic điôxyt là thành phần chính, các loại thủy tinh kỹ thuật quan trọng còn chứa các ôxyt kiềm hay thổ kiềm (có khi cả hai). Sự có mặt của các ôxyt trên làm ảnh hưởng lớn đến cấu trúc cũng như đến những tính chất của thủy tinh silicat. Trước hết các ôxyt trên làm đứt một phần các cầu nối Si - O - Si theo sơ đồ :

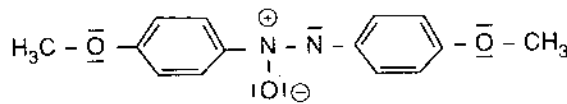


Lượng các ôxyt trên càng tăng thì số các vị trí đứt mạch này càng nhiều và mạng lưới ba chiều trở nên càng yếu. Từ đó xuất hiện các khoảng trống được phân bố một cách thống kê mà tại đó có các ion kiềm hoặc thổ kiềm. Sự yếu mạng lưới được thể hiện rất rõ ở sự giảm nhiệt độ mềm của thủy tinh silicat kiềm, thổ kiềm (~ 500 đến 700°C) so với nhiệt độ mềm của thủy tinh thạch anh (~ 1500°C). Một cách tương tự, nhiều tính chất khác nhau như tỷ khối, chỉ số khúc xạ, độ tán sắc của thủy tinh cũng phụ thuộc vào lượng ôxyt kiềm và thổ kiềm cho thêm.

§ 3. CÁC CHẤT LỎNG TINH THỂ

Như chúng ta đã biết, một số loại hợp chất hữu cơ có khả năng xuất hiện ở trạng thái tinh thể - lỏng.

Thí dụ p, p' - azôxy - anisol và các dẫn xuất.



Khi nóng chảy các chất này trở thành một chất lỏng đục có tính chất chiết quang kép, một tính chất đặc trưng cho nhiều tinh thể. Khi tiếp tục được đốt nóng thì tại một nhiệt độ nhất định chất lỏng này trở nên trong suốt và đồng thời cũng trở nên đẳng hướng về tính chất chiết quang.

Ở mạng lưới tinh thể, các phân tử của các hợp chất trên định hướng song song với nhau và khi chảy lỏng chúng có khả năng chuyển động tự do. Tuy nhiên, khi đó vẫn tồn tại những "ổ" gồm hàng triệu phân tử, mà trong đó vẫn còn sự định hướng song song của các phân tử. Sự định hướng tương đối giữa các "ổ" thay đổi theo thời gian và giữa các "ổ" hay giữa các khu vực này luôn luôn có sự trao đổi các phân tử. Sự tương tác giữa ánh sáng và các khu vực với sự phân bố có trật tự của các phân tử là nguyên nhân của hiện tượng chiết quang kép. Chuyển động tịnh tiến, có tác dụng cản trở sự

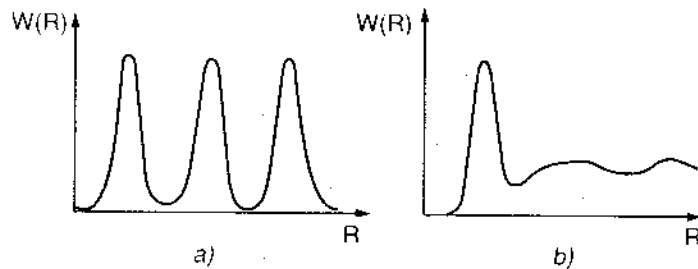
phân bố song song của các phân tử, sẽ tăng cùng với sự tăng của nhiệt độ và tại một nhiệt độ nhất định, trật tự trong các "ổ" phân tử bị phá vỡ. Tại nhiệt độ này hợp chất chuyển từ trạng thái tinh thể - lỏng sang trạng thái lỏng đẳng hướng bình thường và nhiệt độ đó cũng là một đại lượng đặc trưng giống như nhiệt độ nóng chảy.

Điều kiện cần thiết đối với sự xuất hiện trạng thái tinh thể - lỏng là phân tử của hợp chất phải có một dạng thích hợp (mạch dài) và phải có một mômen lưỡng cực vĩnh cửu hay một mômen cảm ứng. Với điều kiện này các phân tử mới có khả năng tương tác với các phân tử bên cạnh và dẫn đến sự định hướng song song của chúng.

§ 4. TRẠNG THÁI TẬP HỢP LỎNG

Lực liên kết hoá học trong chất lỏng được quyết định bởi cấu trúc và những trạng thái điện tử của các nguyên tử hay phân tử trong chất lỏng. Tùy theo lực liên kết hoá học giữa các hạt, người ta phân biệt chất lỏng không có cực và chất lỏng có cực. Đối với chất lỏng không cực (thí dụ CCl_4) lực tương tác là lực khuếch tán và đối với chất lỏng có cực (thí dụ C_2H_5OH) lực tương tác giữa các hạt là lực tương tác lưỡng cực và liên kết cầu nối hydro. Ngoài ra, người ta còn kể đến kim loại lỏng và muối chảy lỏng. Trong trường hợp kim loại lỏng, lực liên kết giữa các nguyên tử là lực liên kết kim loại và trong trường hợp muối chảy lỏng thì lực liên kết giữa các cation là tương tác tĩnh điện giống như trong các tinh thể ion.

Lực liên kết trong chất lỏng gần tương đương với lực liên kết trong vật thể rắn. Nhiệt nóng chảy của một chất thường nhỏ hơn nhiệt bốc hơi khoảng 30 lần. Khi nóng chảy thể tích chỉ thay đổi vào khoảng 10%. Điều đó có nghĩa là khoảng cách giữa các hạt chỉ biến thiên khoảng vài phần trăm.



Hình 20-3. Hàm phân bố bán kính $W(r)$ của tinh thể (a) và của chất lỏng (b).

Cấu trúc chất lỏng được khảo sát đầu tiên bởi P. Debye (Đébai) và J.A. Prins (Prin) bằng phương pháp nhiễu xạ röntgen. Trên giản đồ nhiễu xạ không có nhiều cực đại như trường hợp tinh thể mà chỉ có những cực đại trật tự thấp. Từ vị trí và cường độ của các cực đại nhiễu xạ người ta có thể tính được hàm phân bố $W(r)$ mô tả cấu trúc của chất lỏng (hình 20-3).

Cực đại thứ nhất của hàm phân bố đối với chất lỏng rất giống cực đại thứ nhất đối với trạng thái rắn về vị trí cũng như về cường độ. Từ đó có thể xác định được khu vực

(được gọi là) trật tự gần của chất lỏng. Số trung bình các nguyên tử đứng gần một cách tương đối một nguyên tử khảo sát được xác định bởi diện tích dưới cực đại thứ nhất của đường cong phân bố bán kính. Từ các hàm phân bố tại các nhiệt độ gần điểm nóng chảy người ta có thể tính được số phối trí trung bình từ diện tích của cực đại thứ nhất. Bảng 20-1 ghi số phối trí n_1 và n_2 của chất rắn và của chất lỏng tương ứng.

Bảng 20-1.

Sự biến đổi của số phối trí trong khu vực trật tự gần khi nóng chảy

Nguyên tố	n_1	n_2	Δn
Li	14	9,8	- 4,2
Na	12	9,3	- 4,7
Au	12	11,0	- 1,0
Zn	12	10,8	- 1,2
Cd	12	8,3	- 3,7
Al	12	10,6	- 1,4
Ge	4	8,0	+4,0
Bi	6	7,5	+1,5
Ar	12	10,2	- 1,8

Sự giảm số phối trí khi nóng chảy trong khu vực trật tự gần đối với các vật thể rắn có liên quan với sự xuất hiện các "lỗ", tương tự như các vị trí khiếm khuyết trong tinh thể thực. Ở đây sự chuyển động nhiệt gồm có chuyển động dao động của các hạt chung quanh một vị trí cân bằng tạm thời nào đó và sự chuyển dịch nhanh các hạt từ một vị trí cân bằng sang vị trí cân bằng khác bên cạnh được gọi là chuyển động tịnh tiến.

Vị trí của cực đại thứ nhất của đường cong phân bố bán kính phụ thuộc vào chuyển động dao động vì sự tăng biên độ dao động dẫn đến sự tăng bán kính nguyên tử hữu hiệu và do đó có sự chuyển dịch cực đại về phía bán kính lớn.

Chuyển dịch tịnh tiến đòi hỏi có sự tồn tại của những vị trí trống hay những "lỗ". Khi nhiệt độ tăng, thời gian khu trú của một nguyên tử ở vị trí cân bằng giảm và do đó số nguyên tử thay đổi vị trí tăng. Điều này dẫn đến sự tăng số các "lỗ" và do đó dẫn đến sự giảm số phối trí. Nếu ở trạng thái rắn các nguyên tử không được phân bố đặc khít thì ở trạng thái lỏng sự chuyển động tịnh tiến sẽ dẫn đến sự tăng số nguyên tử ở khu vực trật tự gần vì khi các nguyên tử chuyển dịch vị trí sẽ rơi vào các khoảng trống trên. Đó là trường hợp Ge. Hiện tượng này thể hiện đặc biệt rõ đối với những vật thể rắn có cấu trúc kim cương.

Chuyển động tịnh tiến của các hạt, đặc trưng cho trạng thái tập hợp lỏng, chỉ xuất hiện đối với trường hợp liên kết không định hướng: liên kết giữa các phân tử, liên kết ion(muối nóng chảy) liên kết kim loại(kim loại nóng chảy).

Ở trên chúng ta mới xét đến trường hợp chất lỏng một nguyên tử và ngay cả trường hợp này, lý thuyết cấu tạo cũng không cho sự giải thích đầy đủ mọi tính chất của chúng. Tuy nhiên, sự khảo sát định tính về tương quan liên kết trong các chất lỏng có thể cho những thông tin hữu ích về tính chất của chúng.

Một cách đại cương, nhiệt độ sôi của các chất lỏng tăng cùng phân tử khối của chúng, vì lực tương tác giữa các phân tử tăng do cộng tính của lực khuếch tán. Đối với các dãy đồng đẳng của các hydrocacbon béo ứng với mỗi nhóm CH_2 có sự tăng nhiệt độ sôi từ 20 đến 30°.

Lực tương tác giữa các phân tử cũng chịu ảnh hưởng của các tính chất cấu trúc của phân tử. Đối với những đồng phân hydrocacbon thì những đồng phân mạch thẳng có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của các đồng phân có mạch nhánh vì diện tích tiếp xúc lớn bảo đảm một tương tác mạnh với các phân tử bên cạnh.

Thí dụ: nhiệt độ sôi của n-pentan bằng 30°C trong khi đó 2.2 - đimetyl - propan có nhiệt độ sôi bằng 9,4°C.

Đối với những hydrocacbon có các liên kết đôi thì nhiệt độ sôi tăng cùng với sự tăng của hệ thống liên hợp vì trong trường hợp này khả năng phân cực hoá tăng.

Thí dụ: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ [hexadien - (1,5)] có nhiệt độ sôi bằng 61°C, trong khi đó $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ [hexadien - (2,4)] có nhiệt độ sôi bằng 80°C.

Sự tăng mômen lưỡng cực phân tử dẫn đến sự tăng lực định hướng và do đó cũng dẫn đến sự tăng nhiệt độ sôi. Thí dụ: etylnitrit ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{ONO}$, $\mu = 2,20D$) có nhiệt độ sôi bằng 17°C, trong khi đó nitroetan ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$, $\mu = 3,70D$) có nhiệt độ sôi bằng 114°C.

Độ hoà tan của các tinh thể phân tử phụ thuộc vào năng lượng mạng lưới của tinh thể và lực tương tác giữa phân tử dung môi với chất tan. Nhìn chung ta có quy tắc: những hợp chất giống nhau thì dễ hoà tan vào nhau (similia similibus solvuntur). Quy tắc này có thể dễ giải thích trên cơ sở của lực liên kết giữa các phân tử.

Parafin rắn dễ hoà tan trong hydrocacbon lỏng vì lực tương tác giữa các phân tử của hai loại phân tử trên có cùng bản chất. Nước và các hydrocacbon khó hoà tan vào nhau vì tương tác solvat hoá không mạnh bằng lực liên kết cầu nối hydro giữa các phân tử nước. Rượu metanol dễ hoà tan trong nước vì trong metanol cũng có cầu nối hydro. Trong dãy đồng đẳng của các rượu bậc nhất, sự tăng số nguyên tử cacbon trong phân tử dẫn đến sự tăng lực khuếch tán và do đó dẫn đến sự giảm độ hoà tan trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lutz Zulicke
Hóa học lượng tử, tập I (tiếng Đức), Berlin, 1973.
2. Heinzwerner Preuss
Hóa học lượng tử cho các nhà hóa học (tiếng Đức), Leipzig, 1971.
3. G.Grossmann, J.Fabian, H.W. Kammer
Cấu tạo và liên kết - nguyên tử và phân tử, (tiếng Đức), Leipzig, 1973.
4. J.Sieler, E.Butter, G.Haucke, G.Kuhn, A.Martin
Cấu tạo và liên kết - Hệ ngưng tụ, (tiếng Đức), Leipzig, 1973.
5. W.Kauzmann
Hóa học lượng tử, (tiếng Anh), London 1957.
6. H.B. Gray
Những điện tử và liên kết hóa học, (tiếng Pháp), Paris, 1969.
7. G.Pannetier
Hóa lý đại cương, (tiếng Pháp), Paris, 1969.
8. Đào Đình Thức
Cấu tạo phân tử và cấu tạo tinh thể (tài liệu in rônêô)
Đại học Tổng hợp, 1962.
9. E.V. Spônxi
Vật lý nguyên tử, tập II, Hà Nội, 1967.
10. F.A.Cotton, G.Wilkinson
Hóa học vô cơ (tiếng Đức), Berlin, 1967.
11. R.Brdicka
Những cơ sở của hóa lý (tiếng Đức), Berlin, 1958.
12. Margenan, Murphy
Toán học cho vật lý và hóa học (tiếng Đức), Leipzig, 1964.
13. A.F. Holleman, Egon Wiberg
Giáo trình Hóa vô cơ (tiếng Đức), Berlin, 1955.

MỤC LỤC

PHẦN THỨ HAI

PHÂN TỬ

Chương 1

KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

§1. Phân tử	3
§2. Quá trình phát triển các thuyết về cấu tạo phân tử và liên kết hóa học	4
§3. Cấu tạo phân tử, công thức hóa học	10
§4. Hiện tượng đồng phân	12
I - Đồng phân cấu trúc	12
II - Đồng phân cấu hình	14
III - Đồng phân cấu dạng	17
§5. Liên kết và năng lượng liên kết	18
I - Khái niệm liên kết	18
II - Năng lượng liên kết	20

Chương 2

CẤU TẠO HÌNH HỌC CỦA PHÂN TỬ

§1. Hình học phân tử	27
I - Độ dài liên kết	27
II - Góc liên kết	29
§2. Mô hình tinh điện về hình học phân tử	34
§3. Tính đối xứng của phân tử	41
I - Khái quát, khái niệm	41
II - Các loại cơ bản của các phép đối xứng. Các phép đối xứng quan trọng đối với phân tử	42
III - Nhóm đối xứng	48

Chương 3

TÍNH CHẤT PHÂN TỬ

§1. Sự phân cực của phân tử	54
I - Mômen lưỡng cực vĩnh cửu của phân tử	54
II - Mômen lưỡng cực và cấu tạo phân tử	55

III - Sự phân cực hóa phân tử	60
§2. Tính chất từ của phân tử	68
I - Mômen từ vĩnh cửu	68
II - Mômen từ cảm ứng	68
III - Chất nghịch từ	69
IV - Chất thuận từ	70
§3. Những trạng thái kích thích của phân tử và các phương pháp quang phổ phân tử	71

Chương 4

MỘT SỐ KHÁI NIỆM VỀ LIÊN KẾT, Ý NGHĨA VÀ GIỚI HẠN

§1. Đặt vấn đề	73
§2. Các loại liên kết	73
§3. Độ âm điện và tính chất ion	76
I - Sự biến dạng của các ion và sự phân cực của liên kết cộng hóa trị	76
II - Tính chất ion của liên kết	77
III - Độ âm điện	78
§4. Ý nghĩa và giới hạn của công thức vạch hóa trị	82
§5. Số oxy hóa	91
§6. Hiệu ứng thế	92

Chương V

KHÁI QUÁT VỀ SỰ KHẢO SÁT PHÂN TỬ BẰNG CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

§1. Khái quát	97
§2. Hàm sóng và năng lượng điện tử của phân tử	98
§3. Phép tính biến thiên và việc xác định các hàm gần đúng	101

Chương 6

THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ

§1. Luận điểm cơ bản của thuyết liên kết hóa trị	105
§2. Phương pháp VB và phân tử hai nguyên tử	109
I - Phương pháp Heitler - London và phân tử H_2	109
II - Phương pháp VB và phân tử hai nguyên tử	114
§3. Phương pháp VB và phân tử nhiều nguyên tử	115
§4. Thuyết liên kết hóa trị và sự giải thích định tính về liên kết	117
I - Khái quát	117
II - Thuyết VB và hóa trị của các nguyên tố	118
III - Nguyên lý xen phủ cực đại và tính định hướng hóa trị	122
IV - Sự lai hóa các orbital nguyên tử	124
V - Liên kết xích-ma, liên kết p_i , liên kết đơn-ta	130

VI - Thuyết VB và liên kết cho nhận	135
VII - Thuyết VB và những trường hợp đặc biệt	138
§5. Phương pháp liên kết hóa trị và sự khảo sát định tính và định lượng hiện nay về phân tử	141

Chương 7

THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ

§1. Luận điểm cơ bản của thuyết MO	142
§2. Thuyết MO và phân tử hai nguyên tử	144
I - Phân tử H_2^+	144
II - Sự xen phủ các orbital	151
III - Phân tử hai nguyên tử đồng hạch	153
IV - Các số hạng điện tử của những phân tử thẳng	162
V - Phân tử hai nguyên tử dị hạch	165
VI - Thuyết MO và liên kết cho nhận	171
§3. Thuyết MO và phân tử nhiều nguyên tử	172
I - Phân tử ba nguyên tử AB_2 thẳng	172
II - Phân tử ba nguyên tử AB_2 không thẳng	179
III - Phân tử AB_3 phẳng	184
IV - Phân tử AB_3 tháp tam giác	190
V - Phân tử tứ diện	195
§4. Những orbital đẳng giá trong phân tử nhiều nguyên tử	198
§5. Các mô hình khác nhau về liên kết	200
I - Mô hình liên kết hai tâm	200
II - Mô hình liên kết ba tâm	205
III - Mô hình liên kết nhiều tâm	207
§6. Phương pháp Hückel và các orbital phân tử π không định cư	208
I - Phương pháp gần đúng Hückel	208
II - Hệ thống liên kết π mạch hở	209
III - Biểu đồ phân tử π	218
IV - Những hệ thống liên hợp vòng	225
§7. Hàm sóng nhiều điện tử	234

Chương 8

LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ ION

§1. Phân tử ion	237
§2. Năng lượng liên kết trong phân tử ion	240

Chương 9

TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC PHÂN TỬ

§1. Tương tác VAN DER WAALS	245
§2. Liên kết cầu nối hydro	251

Chương 10

LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ PHỨC

§1. Khái quát về phức chất	258
§2. Các thuyết về liên kết trong phức	264
§3. Thuyết liên kết hóa trị về phức	266
§4. Thuyết trường phối tử	270
I - Mô hình và giới hạn	270
II - Sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử	272
III - Dây hóa học quang phổ	278
IV - Cấu hình điện tử và tính chất của phức kim loại chuyển tiếp với nhiều điện tử d	278
V - Hệ thống các số hạng và quang phổ hấp thụ của phức kim loại chuyển tiếp	283
VI - Ảnh hưởng của cấu hình điện tử đến cấu tạo hình học của phức và tính chất của các hợp chất	291
VII - Sự xen phủ các orbital và thuyết trường phối tử	295
§5. Thuyết MO về phức	296
I - Khái quát	296
II - Phức không có liên kết π . Phức bát diện $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	297
III - Phức có liên kết π .	303
IV - Phức vuông phẳng	305
V - Phức tứ diện	308
VI - Thuyết MO và giá trị của Δ	309
VII - Thuyết MO và tính chất từ của phức	311
§6. Phức cacbonyl, phức ôlêfin và các hợp chất "sandwich"	312
I - Phức cacbonyl	312
II - Phức ôlêfin	313
III - Các hợp chất "sandwich"	314

PHẦN THỨ BA

CÁC HỆ THỐNG NGUNG TỤ

Chương 11

CÁC TRẠNG THÁI TẬP HỢP CỦA VẬT CHẤT

317

Chương 12

ĐẠI CƯƠNG VỀ TINH THỂ

§1. Những tính chất quan trọng của tinh thể	320
---	-----

429

§2. Tác dụng tương hỗ giữa các cấu tử cơ bản trong tinh thể	323
§3. Những loại giới hạn về liên kết hóa học trong tinh thể	325

Chương 13

MẠNG LƯỚI TINH THỂ VÀ ĐỐI XỨNG TINH THỂ

§1. Mạng lưới tinh thể	328
§2. Các hệ tinh thể và các mạng lưới BRAVAIS	329
§3. Tọa độ và chỉ số MILLER	334
I - Tọa độ	334
II - Ký hiệu về phương	335
III - Chỉ số MILLER	335
§4. Tính chất đối xứng của tinh thể	337

Chương 14

SỰ SẮP XẾP CÁC QUẢ CẦU KHÍT NHẤT

§1. Sự sắp xếp các quả cầu đồng nhất	346
§2. Sự sắp xếp các quả cầu sáu phương và lập phương khíit nhất	347

Chương 15

TINH THỂ ION

§1. Mô hình ion và sự hình thành liên kết ion	350
§2. Năng lượng mạng lưới	350
§3. Chu trình BORN - HABER	356
§4. Bán kính ion	359
§5. Cấu trúc của các tinh thể ion	362
I - Khái quát	362
II - Các hợp chất loại AB	362
III - Mạng lưới của các hợp chất AB ₂	366
IV - Một số mạng lưới quan trọng khác	368
§6. Những tính chất của các tinh thể ion	369

Chương 16

TINH THỂ KIM LOẠI

§1. Liên kết hóa học trong các tinh thể kim loại	372
I - Khái quát	372
II - Mô hình khí điện tử	372
III - Mô hình giếng thế	374
IV - Mô hình dải năng lượng	376
§2. Cấu trúc của các tinh thể kim loại	378

§3. Những tính chất của các tinh thể kim loại	382
I - Những tính chất cơ học	382
II - Tính chất điện của kim loại	383

Chương 17

TINH THỂ CỘNG HÓA TRỊ

§1. Đặc điểm về liên kết, cấu trúc và tính chất	384
§2. Mạng lưới kim cương	384
§3. Chất cách điện và chất bán dẫn	385

Chương 18

TINH THỂ PHÂN TỬ

§1. Liên kết trong tinh thể phân tử	388
§2. Cấu trúc tinh thể	388
§3. Tính chất của tinh thể phân tử	391

Chương 19

TINH THỂ VỚI QUAN HỆ LIÊN KẾT PHỨC TẠP

§1. Khái quát	392
§2. Tinh thể ion - cộng hóa trị	392
§3. Cấu trúc lớp và cấu trúc mạch	401
I - Khái quát	401
II - Cấu trúc lớp	401
III - Cấu trúc mạch	405
§4. Mạng lưới ion phức	406
§5. Silicat	408
§6. Hiện tượng khiếm khuyết trật tự trong tinh thể	413
I - Khái quát	413
II - Khiếm khuyết trật tự cấu trúc	414
III - Khiếm khuyết hóa học	416

Chương 20

CHẤT RẮN VÔ ĐỊNH HÌNH, TINH THỂ LỎNG VÀ TRẠNG THÁI TẬP HỢP LỎNG

§1. Khái quát	419
§2. Chất rắn vô định hình	419
§3. Các chất lỏng tinh thể	421
§4. Trạng thái tập hợp lỏng	422

<i>Tài liệu tham khảo</i>	425
---------------------------	-----

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập và sửa bản in:
NGUYỄN VĂN THOẠI

Trình bày bìa:
TẠ THANH TÙNG

Chế bản:
HUỲNH MINH TUẤN

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC - TẬP II

Mã số : PHK02b6 - DAI

In 1.000 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội.

Số xuất bản: 04-2006/CXB/232-1860/GD

In xong và nộp lưu chiểu quý I/2006.



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO

Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội

TÌM ĐỌC SÁCH THAM KHẢO MÔN HOÁ HỌC CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

- | | |
|---|---|
| 1. Cơ sở lý thuyết các quá trình Hoá học | Vũ Đăng Độ |
| 2. BT Cơ sở lý thuyết các quá trình Hoá học | Vũ Đăng Độ |
| 3. Hoá học các hợp chất dị vòng | Nguyễn Minh Thảo |
| 4. Hoá Lí – Tập 1, 2, 3
Tập 4 | Trần Văn Nhân (C. biên)
Nguyễn Văn Tuế |
| 5. Bài tập Hoá Lí | Trần Hiệp Hải |
| 6. Giáo trình Hoá Lí – Tập 1, 2 | Nguyễn Đình Huệ |
| 7. Hoá học Hữu cơ – Tập 1
Tập 2, 3 | Nguyễn Hữu Đình
Đỗ Đình Răng |
| 8. Bài tập Hoá hữu cơ | Nguyễn Hữu Đình |
| 9. Hoá học các hợp chất dị vòng | Nguyễn Minh Thảo |
| 10. Động học và xúc tác | Nguyễn Đình Huệ |
| 11. Hoá học đại cương | Nguyễn Đình Chi |
| 12. Hoá học đại cương (Cao đẳng) | Lê Mậu Quyền |
| 13. Bài tập Hoá học đại cương (Cao đẳng) | Lê Mậu Quyền |
| 14. Một số phản ứng Hoá vô cơ | Nguyễn Duy Ái |
| 15. Phương pháp dạy – học Hoá ở trường PTTH | Nguyễn Xuân Trường |
| 16. 400 BT hoá học THCS | Nguyễn Hữu Thạch |

Bạn đọc có thể tìm mua tại các Công ti Sách – Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng sách của Nhà xuất bản Giáo dục:

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên, 81 Trần Hưng Đạo, 187B Giảng Võ, 23 Tràng Tiền.

Tại Đà Nẵng : 15 Nguyễn Chí Thanh.

Tại Thành phố Hồ Chí Minh : 240 Trần Bình Trọng, Quận 5.



Giá: 49.000đ