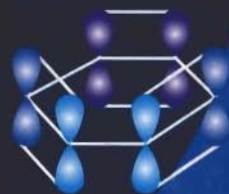
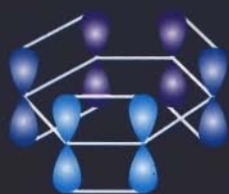
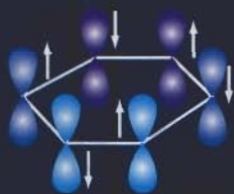
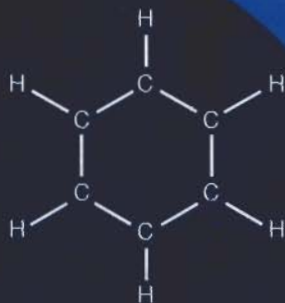
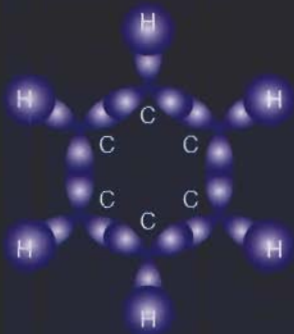


NGUYỄN ĐÌNH HUỆ - NGUYỄN ĐỨC CHUY

THUYẾT LƯỢNG TỬ VỀ NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ

TẬP HAI



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC



NGUYỄN ĐÌNH HUỆ (Chủ biên) – NGUYỄN ĐỨC CHUY

THUYẾT LƯỢNG TỬ VỀ NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ

TẬP HAI

*(Đã được Hội đồng thẩm định sách của Bộ Giáo dục và Đào tạo
giới thiệu làm sách dùng chung cho các trường đại học Sư phạm)*

(Tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

CHƯƠNG 10

PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

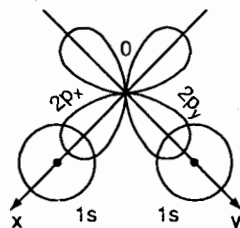
10.1. HOÁ TRỊ ĐỊNH HƯỚNG. SỰ LAI HOÁ CÁC AO

1. Thuyết hoá trị định hướng

Đó là một dạng phát triển của thuyết VB để giải thích *hình học* của phân tử.

Vì các AO p_x, p_y, p_z có trục vuông góc nhau, nên nếu cùng một nguyên tử mà có khả năng liên kết với nhiều nguyên tử khác bằng các \bar{e}_p của mình thì về nguyên tắc các liên kết đó sẽ cắt nhau dưới *góc hoá trị* (cũng gọi là *góc liên kết*) bằng 90° .

Trong phân tử H_2O , những AO tham gia vào liên kết có thể là những AO hoá trị $1s$ của 2 nguyên tử H và $2p_x, 2p_y$ của oxi⁽¹⁾. Để thực hiện nguyên lí xen phủ cực đại thì phải đặt 1, nguyên tử H trên trục x và nguyên tử H thứ 2 trên trục y (H.10.1). Kết quả được 2 liên kết khu trú 2 tâm $2\bar{e} O-H$ dạng σ có trục cắt nhau dưới góc hoá trị HOH bằng 90° . Thực ra góc hoá trị trong H_2O là $104,5^\circ$. Có thể giải thích một phần sự khác nhau đó dựa vào sự phân cực của liên kết O-H. Oxi âm điện hơn H nhiều, hút mạnh hơn cặp \bar{e} liên kết về phía nó làm cho 2 nguyên tử H có dư điện tích dương (khoảng 0,3 e) và sự đẩy tĩnh điện giữa 2 nguyên tử này làm cho góc HOH tăng lên tới 95° (chưa đủ để giải thích góc $104,5^\circ$). Trong phân tử H_2S , liên kết S-H phân cực yếu hơn (vì S có độ âm điện hơi lớn hơn H), do đó góc hoá trị HSH đo được



H.10.1 - Sự xen phủ các AO liên kết trong phân tử H_2O .

(1) Oxi có 3 AO $2p_x, 2p_y, 2p_z$. Có thể chọn bất kì 2 trong 3 AO đó làm AO liên kết.

bằng 92° (tức là gần 90°). Đối với H_2Se (91°) và H_2Te (90°) cũng tương tự.

Trong NH_3 , 3 \bar{e} độc thân $2p_x, 2p_y, 2p_z$ của N hình thành 3 liên kết N – H với 3 \bar{e} 1s của 3 nguyên tử H, góc hoá trị HNH về nguyên tắc là 90° , nhưng thực tế là 107° . Góc hoá trị chỉ xấp xỉ 90° đối với PH_3 (94°) và AsH_3 (92°).

Góc hoá trị $104,5^\circ$ của H_2O và 107° của NH_3 gần với góc tứ diện ($109^\circ 28'$) hơn là gần 90° , do đó cách giải thích những phân tử đó bằng sự lai hoá tứ diện sp^3 các AO hoá trị của nguyên tử trung tâm (O trong H_2O và N trong NH_3) tỏ ra tốt hơn (xem dưới đây). Còn trong H_2S , H_2Se , H_2Te , PH_3 và AsH_3 có góc hoá trị xấp xỉ 90° thì có thể chấp nhận liên kết được thực hiện bởi những AO thuần khiết không lai hoá.

2. Đại cương về sự lai hoá

Sự lai hoá các AO là khái niệm quan trọng nhất của thuyết hoá trị định hướng, được Pauling đưa ra đầu tiên (1931) để giải thích sự định hướng cũng như độ bền của liên kết ở nhiều hợp chất hữu cơ và vô cơ (đặc biệt là phức chất).

Orbitan lai hoá thường là những orbitan *tương đương* nhưng cũng có những orbitan lai hoá không tương đương với nhau. Orbitan lai hoá thu được từ sự tổ hợp tuyến tính những AO hoá trị thuần khiết có *số lượng tử khác nhau* (s, hay d-AO) của *cùng một nguyên tử*, những AO này phải có *năng lượng gần nhau*. Số AO lai hoá thu được bằng số AO tham gia vào sự lai hoá.

Các AO lai hoá phải *chuẩn hoá và trực giao*. Điều kiện trực giao biểu thị tính độc lập tuyến tính của chúng (nếu chúng không trực giao thì mỗi AO lai hoá sẽ chứa một phần của những AO lai hoá còn lại).

Liên kết lai hoá là liên kết thực hiện bởi AO lai hoá của ít nhất một trong 2 nguyên tử tương tác, liên kết đó là *liên kết σ* . Khác với AO thuần khiết, các AO lai hoá được *tập trung gần hết sang một phía* của nguyên tử ứng với hướng của liên kết (thí dụ xem H.10.2a), nhờ đó các mây \bar{e}

của 2 nguyên tử xen phủ nhau dọc theo đường liên kết mạnh hơn so với khi không có sự lai hoá. Như vậy các liên kết lai hoá bền hơn liên kết không lai hoá. Hầu hết các liên kết σ là liên kết lai hoá và bền hơn liên kết π vì liên kết π nói chung không lai hoá và cách xen phủ bên của liên kết π thường yếu.

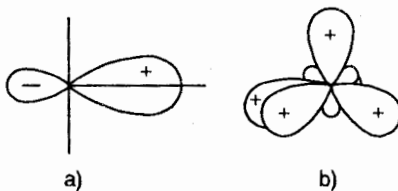
Thuyết lai hoá có tính chất giải thích hơn là tính chất tiên đoán hình học của phân tử. Thường chỉ sau khi đã biết phân tử có hình gì, có những góc hoá trị gì (xác định từ thực nghiệm như nhiễu xạ \bar{e} , nhiễu xạ Rongen, phổ hồng ngoại, v.v...) mới dùng sự lai hoá để giải thích. Thí dụ đối với phân tử hay ion dạng AB_4 , thuyết lai hoá không nói trước được khi nào sự lai hoá là tứ diện hay là vuông phẳng.

Pauling đã xây dựng các dạng lai hoá khác nhau hầu như không sử dụng lí thuyết nhóm. Tuy nhiên, Kimbôn (G.E. Kimball, 1940) chứng minh rằng lí thuyết nhóm là phương pháp tổng quát nhất để xét các AO lai hoá. Khái niệm obitan lai hoá sinh ra từ thuyết VB được dùng cả trong thuyết MO (tuy không cần thiết).

10.2. LAI HOÁ TỨ DIỆN

1. Khảo sát định tính sự lai hoá tứ diện

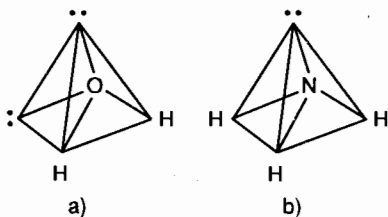
Nói chung sự lai hoá tứ diện sp^3 của nguyên tử trung tâm được thực hiện ở những phân tử và ion AB_4 có dạng tứ diện trong đó nguyên tử trung tâm A có các AO hoá trị ns và np và hình thành 4 liên kết A-B hoàn toàn giống nhau (thí dụ CH_4 , NH_4^+).



H.10.2 - a) Một AO lai hoá sp^3 (chú ý tính khu trú mạnh sang một phía của nguyên tử); b) sự định hướng không gian của 4 AO lai hoá sp^3 .

Trong CH_4 chẳng hạn, 4 AO hoá trị $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ của nguyên tử C tổ hợp tuyến tính với nhau, sinh ra 4 AO mới, tương đương nhau, gọi là 4 AO lai hoá tứ diện sp^3 của C, chúng chỉ khác nhau về hướng trong không gian. Chúng định hướng từ tâm đến 4 đỉnh một tứ diện đều (nguyên tử C đặt tại tâm tứ diện) (H.10.2), các phương này cắt nhau, từng đôi dưới những góc bằng nhau và bằng $109^\circ 28'$ gọi là góc tứ diện. Trong CH_4 mỗi AO lai hoá sp^3 của C xen phủ theo dạng σ với AO $1s$ thuần khiết của 1 nguyên tử H (đặt tại một đỉnh tứ diện), do đó hình thành 4 liên kết σ C – H hoàn toàn giống nhau và tính chất khu trú của mỗi liên kết được tăng lên. Sự lai hoá tứ diện không những có dạng sp^3 mà còn có dạng khác sẽ xét sau.

Phân tử H_2O và NH_3 tuy không thuộc loại AB_4 nhưng vì có góc hoá trị gần với góc tứ diện nên có thể giải thích gần đúng tốt bằng những AO lai hoá sp^3 của oxi và nitơ.



H.10.3 – Giải thích liên kết trong H_2O (a) và NH_3 (b) bằng những AO lai hoá sp^3 của oxi và nitơ.

Cấu hình \bar{e} hoá trị của oxi là $2s^2 2p^4$ hoặc viết rõ hơn là $2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$ tức là có 2 \bar{e} $2p$ độc thân và 2 cặp \bar{e} không phân chia là một cặp $2s^2$ và một cặp $2p^2$. Sau sự lai hoá sp^3 thì mỗi \bar{e} độc thân chiếm một AO lai hoá và hình thành một liên kết σ với \bar{e} $1s$ của 1 nguyên tử H, còn 2 cặp \bar{e}

không phân chia (mỗi cặp biểu thị bằng 2 chấm trên H.10.3a) thì chiếm 2AO lai hoá còn lại, vậy góc hoá trị HOH về nguyên tắc bằng $109^\circ 28'$. Tuy nhiên, theo quy tắc Giletspi (Gillespie) (xem mục 10.8), khi một cặp \bar{e} không phân chia thay thế một cặp \bar{e} liên kết thì nó có xu hướng chiếm một không gian lớn hơn xung quanh hạt nhân và sự đẩy nhau giữa các cặp \bar{e} không phân chia mạnh hơn giữa các cặp \bar{e} liên kết. Tác dụng này làm cho góc HOH ($104^\circ 30'$) nhỏ hơn góc tứ diện.

Phân tử NH_3 cũng có thể giải thích theo sơ đồ tương tự (H.10.3b) trong đó N chỉ có 1 cặp \bar{e} không phân chia chiếm một AO lai hoá sp^3 và vì tác dụng của cặp này không mạnh bằng tác dụng của 2 cặp nên 3 liên kết N–H cắt nhau dưới những góc liên kết xấp xỉ 107° khá gần góc tứ diện.

2. Khảo sát định lượng

a) Các AO lai hoá tứ diện có thể thực hiện từ những AO nào của nguyên tử trung tâm? Câu hỏi này chỉ có thể trả lời nhờ lí thuyết nhóm. Nguyên tử trung tâm (như C trong CH_4) đặt tại gốc toạ độ là tâm O của tứ diện đều. Gọi φ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) là 4 AO lai hoá tứ diện của nó, được hướng tới 4 đỉnh A, B, C, D của tứ diện (H.10.4). Nhóm điểm đối xứng là T_d , bảng đặc biểu là bảng 10.1.

Trước hết tìm biểu diễn Γ mà cơ sở là 4 AO lai hoá tứ diện φ . Theo một quy tắc của lí thuyết nhóm, khi cơ sở của biểu diễn Γ là tập hợp những hàm tương đương nhau thì đặc biểu $\chi(R)$ của biểu diễn Γ đối với phép đối xứng R của nhóm điểm bằng số hàm không đổi trong phép R đó.

Bảng 10.1

Đặc biểu của nhóm T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2'$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
$(z^2, x^2 - y^2);$ E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
$(x, y, z);$ (xy, yz, xz) } T_2	3	0	-1	-1	1
Γ	4	1	0	0	2

Phép đồng nhất E để yên 4 hàm φ_i , vậy Γ có đặc biểu $\chi(E) = 4$. Mỗi trục C_3 đi qua 1 đỉnh tứ diện và tâm O, vậy trong phép quay C_3 có 1

φ_i không đối và $\chi(C_3) = 1$. Trục C_2 là những trục x, y, z (xem H.10.4), phép quay C_2 làm cho cả 4 φ_i đổi chỗ cho nhau, vậy $\chi(C_2) = 0$. Mỗi trục C_2 đồng thời là trục S_4 , vậy $\chi(S_4) = 0$. Mỗi mặt phẳng σ_d đi qua 1 cạnh tứ diện và tâm O, vậy có 2 φ_i không đổi trong phép phản chiếu σ_d và $\chi(\sigma_d) = 2$. Các đặc biểu đó của biểu diễn Γ mà 4 hàm φ_i là cơ sở được ghi ở dòng cuối bảng 10.1, biểu diễn này là khả quy vì có số chiều lớn hơn 3.

Nhìn vào bảng 10.1, dễ thấy $\Gamma = A_1 + T_2$. Điều này có nghĩa các AO lai hoá tứ diện φ chỉ có thể thực hiện từ những AO hoá trị của nguyên tử trung tâm thuộc BBK A_1 và T_2 của nhóm T_d . Thuộc BBK đơn vị A_1 bao giờ cũng có $s - AO$ của nguyên tử trung tâm. Theo bảng 10.1, BBK T_2 gồm bộ các AO p_x, p_y, p_z và bộ các AO d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} của nguyên tử trung tâm.

Kết luận. Các AO lai hoá tứ diện có thể thực hiện từ những AO hoá trị sau đây của nguyên tử trung tâm theo 2 dạng :

- dạng sp^3 (s, p_x, p_y, p_z);
- dạng sd^3 ($s, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$).

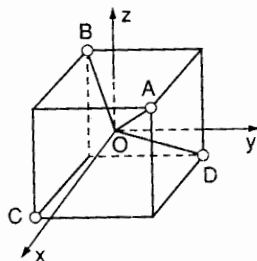
Biện luận : Theo lí thuyết nhóm, 2 dạng lai hoá đó có tính đối xứng như nhau và nếu chỉ xét theo quan điểm của tính đối xứng thuần túy thì không quyết định được là nguyên tử sẽ thực hiện dạng nào hay một hỗn hợp cả 2 dạng. Vấn đề này chỉ có thể giải quyết nhờ kết hợp với quan điểm năng lượng. Các AO tham gia vào sự lai hoá phải có năng lượng gần nhau. Đối với C (và nói chung những nguyên tố chu kì 2), những AO hoá trị là $2s$ và $2p$ còn $d - AO$ thấp nhất là $3d$ có năng lượng cao hơn nhiều, không thể tổ hợp được với $2s$ để cho dạng lai hoá sd^3 .

Trái lại, ở những nguyên tố chuyển tiếp dãy thứ nhất (chu kì 4) như Mn hay Cr, các AO hoá trị là $3d, 4s$ và $4p$; $3d$ có năng lượng hơi thấp hơn $4s$ còn $4p$ thì cao hơn $4s$, vì vậy ở những nguyên tố đó sự lai hoá có thể là hỗn hợp d^3s và sp^3 trong đó dạng d^3s chiếm ưu thế (như ở các ion $MnO_4^-, MnO_4^{2-}, CrO_4^{2-}$) (ghi là d^3s khi mức d thấp hơn mức s).

b) Biểu thức các AO lai hoá sp^3

Chỉ đối với vấn đề các dạng khả dĩ của sự lai hoá mới cần đến lí thuyết nhóm còn về biểu thức của những AO lai hoá thì có thể dùng lí thuyết nhóm hoặc những phương pháp khác. Chỉ cần bảo đảm các AO lai hoá phải *chuẩn hoá và trực giao*. Dưới đây là một trong những phương pháp đơn giản nhất. H.10.4 vẽ hình lập phương có cạnh bằng 2 đơn vị độ dài và ứng với tứ diện đều có 4 đỉnh A, B, C, D. Những tọa độ x, y, z (ghi trong ngoặc đơn) của 4 đỉnh là :

A(1, 1, 1) C(1, -1, -1) B(-1, -1, 1) D(-1, 1, -1). Mỗi AO lai hoá sp^3 có 1/4 tính chất s và 1/4 mỗi tính chất p_x, p_y, p_z vì vậy mỗi AO thuần khiết tham gia vào tổ hợp với hệ số bằng $\sqrt{1/4} = 1/2$ [phải lấy hệ số $\sqrt{1/4}$ vì bình phương của nó tức 1/4 là tính chất (hoặc xác suất) của trạng thái tương ứng]. Chú ý s - AO là dương khắp nơi còn AO p_x, p_y, p_z sẽ nhận hệ số với dấu + hay - tùy theo các điểm A, B, C, D ở về phía + hay - của trục tọa độ tương ứng.



H.10.4 - Để xét sự lai hoá tứ diện sp^3 .

Vậy biểu thức của các AO lai hoá sp^3 như sau (để kiểm lại các AO này đều chuẩn hoá và trực giao) :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_A = \varphi(1, 1, 1) = (1/2)(s + p_x + p_y + p_z) \\ \varphi_2 &= \varphi_B = \varphi(-1, -1, 1) = (1/2)(s - p_x - p_y + p_z) \\ \varphi_3 &= \varphi_C = \varphi(1, -1, -1) = (1/2)(s + p_x - p_y - p_z) \\ \varphi_4 &= \varphi_D = \varphi(-1, 1, -1) = (1/2)(s - p_x + p_y - p_z) \end{aligned} \quad (1)$$

hoặc dưới dạng ma trận :

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

Ghi chú – Các AO lai hoá sp^3 thường kí hiệu te_1, te_2, te_3, te_4 (te là viết tắt của tetrahedral = thuộc tứ diện).

3. Quan hệ giữa bài toán lai hoá và đối xứng hoá các AO

Hai bài toán này *ngược nhau*. Bài toán *lai hoá các AO* là từ những AO khác nhau của nguyên tử trung tâm (đặt tại gốc hệ toạ độ chung của phân tử), thuộc những BBK xác định của nhóm điểm tìm những tổ hợp tuyến tính của chúng (gọi là những obitan lai hoá) sao cho những tổ hợp này *tương đương* với nhau, chỉ khác nhau về hướng trong không gian (những tổ hợp này không còn thuộc BBK nào của nhóm điểm). Trong bài toán *đối xứng hoá các obitan* thì ngược lại : từ những obitan giống nhau của những phối tử giống nhau (không đặt tại gốc hệ toạ độ chung), chưa thuộc BBK nào của nhóm điểm, tìm những tổ hợp tuyến tính của chúng (gọi là những obitan đối xứng hoá hay *obitan nhóm*) sao cho những tổ hợp này thuộc những BBK xác định của nhóm điểm.

Vì hai bài toán (lai hoá và đối xứng hoá) ngược nhau nên nếu trong hai bài toán đều dùng cùng một hệ toạ độ phù hợp với nhóm điểm đã cho thì ma trận các hệ số tổ hợp tuyến tính trong hai bài toán cũng ngược nhau. Từ (2) dễ thấy ma trận các hệ số đối với các obitan lai hoá tứ diện sp^3 là *ma trận unita thực* (điều này đúng với các dạng lai hoá khác), do đó ma trận ngược (nghịch đảo) của nó bằng ma trận chuyển vị của nó mà ma trận này sẽ là ma trận các hệ số đối với các obitan đối xứng hoá theo nhóm tứ diện T_d .

Thí dụ CH_4 thuộc nhóm T_d . Cacbon là nguyên tử trung tâm. Bốn nguyên tử H là 4 phối tử giống nhau, có 4 AO $1s$ giống nhau là s_a, s_b, s_c, s_d phân bố ở 4 đỉnh A, B, C, D của tứ diện (H.10.4), tập hợp 4 AO đó chưa thuộc BBK nào của nhóm T_d . Ma trận ngược với ma trận vuông trong (2) sẽ là ma trận các hệ số trong những tổ hợp đối xứng hoá của 4 AO s_a, s_b, s_c, s_d đó, ma trận ấy có mặt trong p.tr :

$$\begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \\ \gamma_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_a \\ s_b \\ s_c \\ s_d \end{pmatrix} \quad (3)$$

Trong p.tr. này, $\gamma_1, \dots, \gamma_4$ là những *obitan đối xứng hoá* có tính đối xứng phù hợp, theo thứ tự, với những AO s, p_x, p_y, p_z của nguyên tử trung tâm. Thí dụ obitan đối xứng hoá γ_1 thuộc BBK A_1 như $s - AO$ của nguyên tử trung tâm, có dạng :

$$\gamma_1 = (1/2)(s_a + s_b + s_c + s_d) \quad (4)$$

Còn 3 obitan đối xứng hoá $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ thuộc BBK T_2 , có tính đối xứng phù hợp, theo thứ tự, với AO p_x, p_y, p_z (cũng thuộc BBK T_2) của nguyên tử trung tâm :

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= (1/2)(s_a - s_b + s_c - s_d) \\ \gamma_3 &= (1/2)(s_a - s_b - s_c + s_d) \\ \gamma_4 &= (1/2)(s_a + s_b - s_c - s_d) \end{aligned} \quad (5)$$

Trong trường hợp tổng quát, đối với phân tử AB_4 , 4 phối tử có thể là 4 nguyên tử giống nhau nào đó, không phải là 4 nguyên tử H (thí dụ CCl_4) và 4 AO hoá trị của chúng không phải là $s - AO$ mà là $p_\sigma - AO$, khi đó trong (3), (4) và (5) ta sẽ thay s_a, s_b, s_c, s_d bằng $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \sigma_d$ (hoặc $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$) là 4 AO hoá trị p_σ giống nhau của chúng.

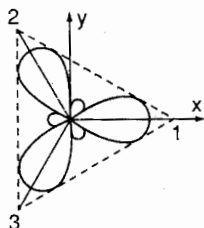
Kết luận. Khi đã giải bài toán lai hoá obitan thì bài toán tương ứng đối xứng hoá obitan cũng được giải quyết đồng thời (một công đôi việc). Chú ý các obitan đối xứng hoá theo cách này bao giờ cũng chuẩn hoá và trực giao.

10.3. NHỮNG DẠNG LAI HOÁ KHÁC

1. Lai hoá tam giác (nhóm D_{3h})

a) Các dạng lai hoá tam giác

Gọi $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ là 3 AO lai hoá tam giác của nguyên tử trung tâm đặt tại tâm O của tam giác đều 123, được định hướng tới 3 đỉnh của tam



H.10.5 - Lai hoá tam giác

giác, trục của chúng cắt nhau từng đôi dưới góc bằng 120° (H.10.5). Nhóm điểm là D_{3h} (bảng 10.2 là bảng đặc biểu).

Biểu diễn Γ mà cơ sở là tập hợp 3 AO lai hoá φ_i đó có đặc biểu bằng số hàm φ_i không đổi trong các phép đối xứng của nhóm D_{3h} và được ghi ở dòng cuối bảng 10.2 (đọc giả có thể thử lại dễ dàng). Dễ thấy Γ là tổng trực tiếp : $\Gamma = A'_1 + E'$

A'_1	E'
$s; d_{z^2}$	$(p_x, p_y); (d_{x^2 - y^2}, d_{xy})$

Vậy 3 AO lai hoá tam giác có thể là kết quả tổ hợp tuyến tính những AO hoá trị sau đây của nguyên tử trung tâm theo 4 dạng : 1) sp^2 (s, p_x, p_y), phổ biến nhất ; 2) sd^2 ($s, d_{x^2 - y^2}, d_{xy}$) ; 3) dp^2 (d_{z^2}, p_x, p_y) ; 4) d^3 ($d_{z^2}, d_{x^2 - y^2}, d_{xy}$).

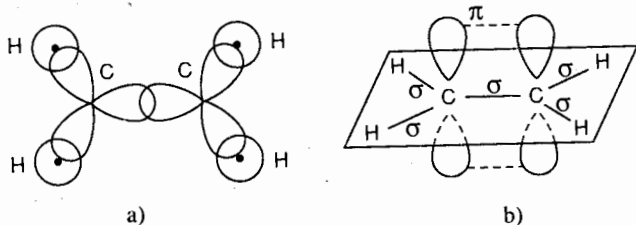
Bảng 10.2

Đặc biểu của nhóm D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$z^2; A'_1$	1	1	1	1	1	1
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1
$z; A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1
(x, y) $(x^2 - y^2, xy)$ } E'	2	-1	0	2	-1	0
$(xz, yz); E''$	2	-1	0	-2	1	0
Γ	3	0	1	3	0	1

Một số thí dụ về lai hoá sp^2 . Sự lai hoá sp^2 dùng để giải thích liên kết trong những phân tử hay ion phẳng có dạng tam giác đều AB_3 (nhóm D_{3h}) trong đó nguyên tử trung tâm có những AO hoá trị ns và np và hình thành 3 liên kết A – B hoàn toàn giống nhau. Thí dụ : BF_3 , BCl_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- .

Đối với hợp chất hữu cơ, dạng lai hoá sp^2 của cacbon rất phổ biến ở các anken như etilen $CH_2 = CH_2$ và ở những hợp chất liên hợp như benzen, butadien, v.v...



H.10.6 – Phân tử etilen : a) các liên kết σ ; b) sơ đồ tổng quát (liên kết σ và π).

Trong phân tử etilen, các AO lai hoá sp^2 của 2 nguyên tử C hình thành một liên kết σ C – C (liên kết thứ nhất) và 4 liên kết σ C – H với 4 AO 1s của 4 nguyên tử H, các liên kết σ đều nằm trong mặt phẳng xy của phân tử (H.10.6). Mỗi nguyên tử C còn một AO $2p_z$ không tham gia vào sự lai hoá sp^2 và có trục \perp với mặt phẳng xy. Hai AO $2p_z$ đó xen phủ bên với nhau (hướng xen phủ chỉ bằng đường nét đứt (---) trên H.10.6b) và hình thành liên kết π (liên kết thứ hai) giữa 2 nguyên tử C. Mây π liên kết π gồm hai phần, một ở trên và một ở dưới mặt phẳng xy (là mặt nút của mây π).

b) Biểu thức các AO lai hoá sp^2

Mỗi AO lai hoá sp^2 có 1/3 tính chất s và 2/3 tính chất p. Đối với AO lai hoá φ_1 định hướng trùng với hướng dương trục x (H.10.5) ta có :

$$\varphi_1 = (1/\sqrt{3})s + (\sqrt{2/3})p_x \quad (6)$$

Còn lại 1/3 tính chất p_x chia đều cho φ_2 và φ_3 , tức là 1/6, do đó hệ số của p_x trong φ_2 và φ_3 là $1/\sqrt{6}$ với dấu âm vì φ_2 và φ_3 đều ở phía âm trục x. Còn p_y chưa dùng đem chia đều cho φ_2 và φ_3 . Vậy hệ

số của p_y trong φ_2 là $+1/\sqrt{2}$, trong φ_3 là $-1/\sqrt{2}$ vì φ_2 ở phía y dương còn φ_3 ở phía y âm. Do đó :

$$\begin{aligned}\varphi_2 &= (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x + (1/\sqrt{2})p_y \\ \varphi_3 &= (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x - (1/\sqrt{2})p_y\end{aligned}\quad (7)$$

Dưới dạng ma trận, ta được :

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & \sqrt{2}/3 & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix}\quad (8)$$

Ma trận ngược với ma trận vuông trong (8) sẽ dùng cho bài toán đối xứng hoá các obitan theo nhóm D_{3h} .

Ghi chú : AO lai hoá tam giác sp^2 thường kí hiệu là tr_1, tr_2, tr_3 (tr là viết tắt của trigonal).

2. Lai hoá thẳng (lai hoá digôn) (nhóm D_{∞})

Sự lai hoá này có thể thực hiện bởi AO hoá trị s và p_z của cùng một nguyên tử, đó là dạng lai hoá sp hoặc bởi AO p_z và d_{z^2} đó là dạng lai hoá pd .

Trong mỗi dạng đó, 2 obitan lai hoá sinh ra định hướng với nhau dưới góc 180° tức là ngược chiều nhau trên một đường thẳng (H.10.7a). Biểu thức của 2 AO lai hoá φ_1 và φ_2 ngược chiều nhau trên trục z có dạng :

$$\varphi_1 = (1/\sqrt{2})(s + p_z) ; \varphi_2 = (1/\sqrt{2})(s - p_z)\quad (9)$$

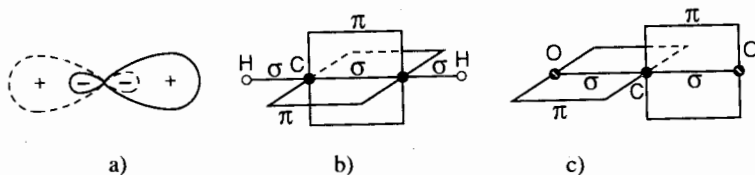
hoặc :

$$\varphi_1 = (1/\sqrt{2})(d_{z^2} + p_z) ; \varphi_2 = (1/\sqrt{2})(d_{z^2} - p_z)$$

φ_1 và φ_2 thường kí hiệu là di_1, di_2 (di là viết tắt của digonal).

Đối với dạng lai hoá sp , những AO hoá trị p_x và p_y không tham gia vào sự lai hoá trở thành những p_π - AO có trục \perp với nhau và với trục của những AO lai hoá. Chúng có thể tham gia hình thành liên kết π trong khi những AO lai hoá sp hình thành liên kết σ . Dạng lai hoá sp được gặp ở một số phân tử thẳng có tâm đối xứng (nhóm $D_{\infty h}$) như

BeH₂, BeCl₂, HgCl₂ v.v..., ở một số hợp chất của cacbon có nối ba như trong phân tử thẳng axetilen HC ≡ CH (H.10.7b) hoặc có 2 nối đôi như trong phân tử thẳng CO₂ (H.10.7c).

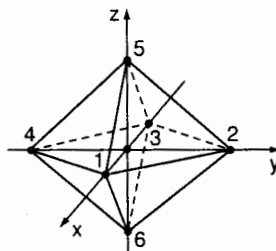


H.10.7. - a) 2 AO lai hoá sp ; b) HC ≡ CH ; c) CO₂

3. Lai hoá bát diện (nhóm O_h)

a) Dạng lai hoá bát diện

Gọi φ_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) là 6 AO lai hoá bát diện của nguyên tử trung tâm (đặt tại tâm O của bát diện đều, tâm này là gốc hệ toạ độ chung), được định hướng đến 6 đỉnh 1, 2, ..., 6 của bát diện (H.10.8). Nhóm điểm là O. Sẽ tìm thấy biểu diễn Γ mà cơ sở là tập hợp 6 AO lai hoá φ_i đó là tổng trực tiếp các BBK sau đây của nhóm O_h :

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$


H.10.8 - Để xét sự lai hoá bát diện

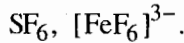
A _{1g}	E _g	T _{1u}
s	(d _{z²} , d _{x²-y²})	(p _x , p _y , p _z)

Vậy 6 AO hoá trị s, d_{z²}, d_{x²-y²}, p_x, p_y, p_z của nguyên tử trung tâm tổ hợp tuyến tính với nhau để cho 6AO lai hoá bát diện φ . Đó là dạng duy nhất của lai hoá bát diện. Nó sẽ viết là :

• Lai hoá d²sp³, tức (n-1)d²nsnp³, trường hợp này phổ biến, thí dụ :



• Lai hoá sp^3d^2 , tức $nsnp^3nd^2$, thí dụ :



b) Biểu thức các AO lai hoá bát diện

Có thể chứng minh rằng biểu thức của 6 AO lai hoá bát diện (d^2sp^3 cũng như sp^3d^2) có thể viết dưới dạng ma trận như sau :

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \\ \varphi_5 \\ \varphi_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & 1/2 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & -1/2 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & 1/2 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & -1/2 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \quad (10)$$

c) Biểu thức các obitan đối xứng hoá theo nhóm bát diện O_h

Ma trận ngược với ma trận vuông trong (10) là ma trận các hệ số trong những tổ hợp đối xứng hoá 6 obitan σ ($i = 1, 2, \dots, 6$) giống nhau của 6 phối tử giống nhau (thí dụ 6 nguyên tử F trong SF_6 hoặc 6 phân tử H_2O trong phức bát diện $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$) theo các BBK của nhóm O_h . Ma trận này có mặt trong p. tr. :

$$\begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$\gamma_1, \dots, \gamma_6$ là 6 obitan đối xứng hoá có tính đối xứng phù hợp theo thứ tự, với những AO hoá trị $s, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y, p_z$ của nguyên tử trung tâm. Vậy γ_1 thuộc BBK A_{1g} , γ_2 và γ_3 thuộc E_g còn γ_4, γ_5 và γ_6 thuộc T_{1u} của nhóm O_h . Các obitan đối xứng hoá này được dùng trong thuyết trường phối tử (thuyết MO) để xây dựng các σ - MO giải toả trong phức bát diện (xem bảng 13.3).

4. Lai hoá vuông phẳng (nhóm D_{4h})

Gọi φ_i ($i = 1, \dots, 4$) là 4 AO lai hoá vuông phẳng của nguyên tử trung tâm đặt tại tâm của hình vuông và định hướng tới 4 đỉnh 1, 2, 3, 4 của hình này. Nhóm điểm là D_{4h} . Sử dụng lí thuyết nhóm sẽ thấy biểu diễn Γ mà cơ sở là tập hợp 4 hàm φ_i đó là tổng trực tiếp các BBK sau của nhóm D_{4h} : $\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$

A_{1g}	B_{1g}	E_u
s, d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	(p_x, p_y)

Vậy lai hoá vuông phẳng có 2 dạng :

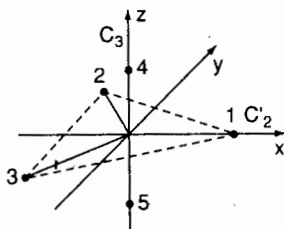
a) dsp^2 ($d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$), thường gặp

thí dụ $[PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$;

b) d^2p^2 ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, p_x, p_y$).

5. Lai hoá song tháp (tháp đôi) tam giác (nhóm D_{3h})

Sự lai hoá này dùng để giải thích 5 liên kết σ A – B giống nhau trong phân tử AB_5 (thí dụ PF_5), PCl_5 có dạng song tháp tam giác, A là nguyên tử trung tâm đặt tại tâm O là gốc hệ toạ độ chung. Bộ 5 AO lai hoá φ_i ($i = 1, \dots, 5$) của A định hướng như trên H.10.9 làm cơ sở cho một biểu diễn Γ của nhóm D_{3h} với những đặc biểu như sau :



H.10.9 – Để xét sự lai hoá song tháp tam giác

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	5	2	1	3	0	3

Trong phép C_3 , 2 hàm φ_4 và φ_5 không đổi : $\chi(C_3) = 2$. Trong mỗi phép C_2 có một φ_i ($i = 1, 2$ hoặc 3) không đổi : $\chi(C_2) = 1$. Trong phép σ_h , φ_1, φ_2 và φ_3 không đổi : $\chi(\sigma_h) = 3$. Trong phép S_3 , sự quay C_3 làm 3 hàm $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ đổi chỗ cho nhau còn sự phản chiếu σ_h làm 2 hàm φ_4 và φ_5 đổi chỗ cho nhau, vậy $\chi(S_3) = 0$. Trong phép $\sigma_v(xz)$,

3 hàm $\varphi_1, \varphi_4, \varphi_5$ không đổi : $\chi(\sigma_v) = 3$. Chú ý khi các φ_i thay đổi, thì bộ 3 hàm $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, trong mặt phẳng $\sigma_h(xy)$, gọi là bộ *obitan xích đạo* thay thế cho nhau ; cũng vậy, bộ 2 hàm φ_4 và φ_5 trên trục $z \perp \sigma_h$, gọi là bộ *obitan trục*, cũng thay thế cho nhau ; không bao giờ obitan xích đạo đổi thành obitan trục và ngược lại trong các phép đối xứng của nhóm D_{3h} . Nói cách khác, 3 obitan lai hoá xích đạo $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ chỉ tương đương với nhau và 2 obitan lai hoá trục φ_4, φ_5 cũng chỉ tương đương với nhau, hai bộ đó là độc lập, bộ này không tương đương với bộ kia.

Nhờ bảng 10.2, dễ thấy Γ là tổng trực tiếp :

$$\Gamma = 2A'_1 + A''_2 + E'$$

A'_1	A''_2	E'
$s ; d_{z^2}$	p_z	$(p_x, p_y) ; (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

Vì Γ chứa $2A'_1$ nên phải lấy cả s và d_{z^2} thuộc A'_1 , còn với A''_2 thì lấy p_z , với E' sẽ lấy hoặc bộ (p_x, p_y) hoặc bộ $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ của nguyên tử trung tâm A để hình thành các AO lai hoá φ_i của nó. Vậy có hai khả năng :

- *Dạng lai hoá dsp^3* ($d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$), thí dụ PF_5 .
- *Dạng lai hoá d^3sp* ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, s, p_z$).

Trong $MoCl_5$ (khí) có thể có một hỗn hợp cả 2 dạng vì các AO $4d$ và $5p$ của Mo có năng lượng gần nhau.

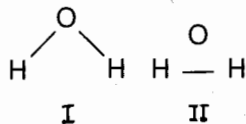
10.4. THUYẾT VB. SỰ CHỒNG CHẤT CÁC SƠ ĐỒ HOÁ TRỊ. BENZEN

1. Mở đầu

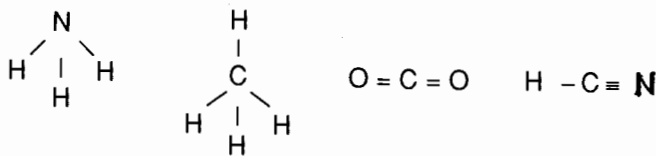
Khi chỉ xét những số hạng cộng hoá trị, không xét những số hạng ion thì trạng thái cơ bản của những phân tử nhiều nguyên tử có liên kết khu trú có thể mô tả đủ tốt chỉ bằng một cấu trúc hoá trị (hay sơ đồ hoá trị) có số tối đa liên kết khu trú 2 tâm $2\bar{e}$. Sơ đồ hoá trị là sơ đồ trong đó kí

hiệu của các nguyên tử được viết theo một thứ tự xác định và nối với nhau bằng những vạch hoá trị thành từng cặp 2 nguyên tử sao cho về nguyên tắc có nhiều liên kết nhất. Số vạch từ mỗi nguyên tử đi ra phải ứng với hoá trị (cộng hoá trị) của nguyên tử đó và sơ đồ hoá trị *phải có nghĩa*.

Thí dụ đối với H_2O , sơ đồ I (có 2 liên kết O - H) là sơ đồ hoá trị chủ yếu còn sơ đồ II (chỉ có một liên kết H - H) ít có ý nghĩa có thể bỏ qua.



Nói chung, các sơ đồ hoá trị thường giống các công thức cấu tạo. Thí dụ :



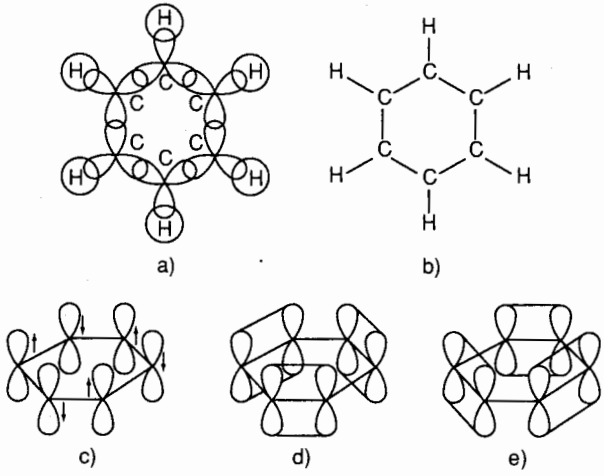
Trong NH_3 và CH_4 các liên kết đều là liên kết σ ; đối với CO_2 và HCN, mỗi liên kết bội (đôi hay ba) gồm một liên kết σ và 1 hay 2 liên kết π . Tất cả các liên kết đó đều là *liên kết khu trú* 2 tâm $2\bar{e}$, không có \bar{e} π *di động* (linh động). Những phân tử chỉ có những liên kết như vậy luôn luôn có thể mô tả chỉ bằng *một sơ đồ hoá trị* và đã được xét ở các phần trên.

Nhưng còn có một lớp rộng lớn và quan trọng những phân tử không thể mô tả bằng một sơ đồ hoá trị. Thuộc lớp này có những *hợp chất hữu cơ liên hợp* như butadien, benzen. Ở những phân tử này, *các liên kết vẫn có thể coi là khu trú*, mô tả chỉ bằng một sơ đồ, Nhưng *đối với các liên kết π* thì tính *khu trú không thể có* vì tính di động cao của \bar{e} π .

2. Mô tả benzen C_6H_6 (H.10.10)

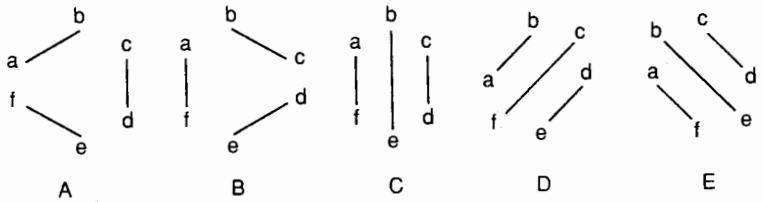
Ngoài các liên kết σ , mỗi nguyên tử C còn có 1 \bar{e} π mô tả bởi 2 $p_z - AO$ (không tham gia vào sự lai hoá sp^2) có trục \perp với mặt phẳng xy của phân tử benzen (H.10.10c) ; 6 \bar{e} π của 6 nguyên tử C hình thành những liên

kết π . Sự khu trú của liên kết được bảo toàn đối với các liên kết σ và chỉ có một sơ đồ hoá trị duy nhất mô tả chúng (H.10.10b). Vấn đề chỉ là ở các $\bar{e}\pi$.



H.10.10 – Phân tử benzen : a) Các liên kết σ ; b) Sơ đồ hóa trị đối với các liên kết σ ; c) 6 p_{π} -AO và spin của $\bar{e}\pi$; d) và e) Hai cấu trúc Kékulé.

Gọi a, b, c, d, e, f là 6 p_{π} - AO (tức $2p_z$) của 6 nguyên tử C. Các p_{π} - AO xen phủ bên từng đôi có spin đối song. Có 5 cách khác nhau hình thành những liên kết π như vậy (H.10.11). Còn có những cách khác nối các p_{π} - AO thành từng đôi nhưng chỉ 5 cách của H.10.11 không có những liên kết cắt chéo nhau mới là độc lập.



H.10.11 – Những sơ đồ hoá trị độc lập có số tối đa liên kết π (3 liên kết π) đối với 6 $\bar{e}\pi$ trong benzen.

Khi ghép 5 sơ đồ π với sơ đồ σ duy nhất thì được một bộ 5 cấu trúc độc lập *chính tắc* cho phân tử benzen ứng với những công thức cấu tạo cổ điển của Kekulé, (Kekulé, 1866) và Đioa (Dewar, 1867) :



A



B



C



D



E

Kekulé

Đioa

Nhưng không một công thức cấu tạo nào trong các công thức này phản ánh đúng cấu tạo và thuộc tính của benzen (xem chi tiết trong các sách hoá học hữu cơ). Nói khác, phân tử benzen không thể mô tả chỉ bằng một công thức cấu tạo cổ điển. Kekulé đã mô tả bằng 2 công thức A và B và Đioa bằng 3 công thức C, D, E.

3. Sự chống chất các sơ đồ hoá trị

Trong sự *gắn đúng* $\bar{e}\pi$ (xem mục 12.1), có thể nghiên cứu các $\bar{e}\pi$ độc lập với các $\bar{e}\sigma$, tức là không xét $\bar{e}\sigma$, chỉ tính $\bar{e}\pi$. Khi đó bài toán phân tử benzen thu về bài toán 6 $\bar{e}\pi$ của 6 nguyên tử C. Vì hệ 6 $\bar{e}\pi$ của 6 nguyên tử C trong benzen không thể mô tả chỉ bằng một sơ đồ duy nhất nên thuyết VB đã mô tả nó bằng sự *chống chất cả 5 sơ đồ hoá trị độc lập* của hình 10.11, tức là viết hàm sóng Ψ của hệ 6 $\bar{e}\pi$ dưới dạng tổ hợp tuyến tính của bộ *đầy đủ* 5 hàm riêng liên kết $\psi_A, \psi_B, \psi_C, \psi_D, \psi_E$ ứng với 5 sơ đồ (cấu trúc) độc lập đó :

$$\Psi = C_A\psi_A + C_B\psi_B + C_C\psi_C + C_D\psi_D + C_E\psi_E \quad (12)$$

ψ_A, ψ_B ứng với 2 cấu trúc Kekulé, ψ_C, ψ_D và ψ_E ứng với 3 cấu trúc Đioa ; $\psi_A = \psi_{ab, cd, cf}$ tức là ứng với một liên kết π giữa a và b, một liên kết π giữa c và d và một liên kết π giữa e và f ; $\psi_B = \psi_{bc, de, fa}$ cũng có ý nghĩa tương tự ; đối với ψ_C, ψ_D, ψ_E cũng vậy.

4. Tính năng lượng

Theo phương pháp biến phân tuyến tính Ritz, năng lượng $E = E_\pi$ của hệ $6 \bar{e}\pi$ trong benzen mô tả bởi hàm sóng Ψ (12) là nghiệm của định thức thế kỉ 5×5 :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} & \dots & H_{AE} - ES_{AE} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - ES_{BB} & \dots & H_{BE} - ES_{BE} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{EA} - ES_{EA} & H_{EB} - ES_{EB} & \dots & H_{EE} - ES_{EE} \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

trong đó các phần tử ma trận H_{AA}, H_{AB}, \dots có dạng :

$$H_{AA} = \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau; H_{AB} = \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau, \text{ v.v...}$$

ở đây \hat{H} là hamintôniên đối với $6 \bar{e}\pi$ của benzen. Sự giải p. tr. (13) sẽ cho 5 nghiệm đối với E (vì p. tr. đó là p. tr. bậc 5 đối với E). Nghiệm thấp nhất thu được trong sự gần đúng của phương pháp VB là :

$$E = Q + 2,61A \quad (14)$$

trong đó Q là tích phân *Culông* ($Q < 0$) :

$$Q = \langle abcdef | \hat{H} | abcdef \rangle \quad (15)$$

a, b, c, d, e, f là $p_\pi - AO$ (tức $2p_z$) của 6 nguyên tử cacbon ; còn A là tích phân *trao đổi* giữa 2 AO cạnh nhau ($A < 0$) ;

$$A = A_{ab} = A_{bc} = A_{cd} = A_{de} = A_{af} = \langle ab | \hat{H} | ba \rangle \quad (16)$$

Do tính đối xứng của bài toán có thể thấy ngay $C_A = C_B = C_1$ và $C_C = C_D = C_E = C_2$. Nếu đặt $C_1 = 1$ thì sẽ thu được $C_2 = 0,434$. Hàm sóng Ψ (12) (chưa chuẩn hoá) đối với hệ $6 \bar{e}\pi$ của benzen ở trạng thái cơ bản sẽ là :

$$\Psi = \psi_A + \psi_B + 0,434 (\psi_C + \psi_D + \psi_E) \quad (17)$$

Trọng lượng của 2 số hạng Kekulé tính ra % là :

$$\frac{2c_1^2}{2c_1^2 + 3c_2^2} = \frac{2}{2 + 3(0,434)^2} = 78\%$$

và của 3 số hạng Đioa là 22%. Trong mỗi cấu trúc Đioa có một liên kết π bị kéo dài hơn các liên kết π khác, do đó cấu trúc Đioa kém "bền" hơn cấu trúc Kêkulê và chỉ tham gia với trọng lượng bé là điều tất nhiên. Như vậy độ bền của benzen chủ yếu gắn liền với các số hạng Kêkulê. Nếu chỉ tính với 1 số hạng Kêkulê, tức là đặt $\Psi = \Psi_A$ sẽ được :

$$E_{\text{Kekulé}} = Q + 1,50 A \quad (18)$$

Do đó năng lượng tính khi chồng chất cả 5 cấu trúc được hạ thấp một lượng là :

$$\Delta E = E - E_{\text{Kekulé}} = (2,61 - 1,50)A = 1,11 A \quad (19)$$

so với năng lượng tính chỉ với 1 cấu trúc "bền" nhất (tức cấu trúc Kêkulê). ΔE gọi là *năng lượng cộng hưởng*. Trị thực nghiệm (xác định bằng phương pháp nhiệt hoá học) của ΔE đối với benzen vào khoảng 150,6 kcal/mol (trị tuyệt đối). Từ đó suy ra trị tuyệt đối của tích phân trao đổi $A \approx 138$ kcal/mol.

Chú ý khi mô tả benzen chỉ bằng một cấu trúc thì $6\bar{e}\pi$ được khu trú từng đôi (có spin đối song) trong 3 liên kết riêng rẽ, nói cách khác mỗi cấu trúc Kêkulê hay Đioa xét riêng ứng với một phân tử giả định có 3 liên kết đôi nhưng những phân tử giả định này không có trong thực tế.

5. Về thuyết cộng hưởng

Sự xây dựng hàm sóng gần đúng dưới dạng một tổ hợp tuyến tính các hàm riêng liên kết ứng với những sơ đồ hoá trị độc lập được Pauling (1933) giải thích sai lầm như là phản ánh sự tồn tại một hỗn hợp những dạng cấu trúc khác nhau và có thực của phân tử, những dạng này được xem như là có tương tác "cộng hưởng" với nhau, hiểu theo nghĩa là phân tử không ngừng chuyển rất nhanh từ dạng cấu trúc này sang dạng cấu trúc khác và ngược lại. Sự cộng hưởng đó dường như làm hạ thấp năng lượng của hệ là làm tăng tính bền vững của phân tử. Những kết quả áp dụng phương pháp chồng chất các sơ đồ hoá trị vào những hợp chất cụ thể (kể cả những trường hợp chồng chất những cấu trúc ion và cấu trúc cộng hoá trị) đều được Pauling hiểu lầm là hệ quả của sự cộng hưởng.

Thuyết cộng hưởng của Pauling mâu thuẫn với CHLT. Thực vậy, khi nói về trạng thái dừng của phân tử thì sự phân bố mật độ $\bar{\epsilon}$ phải được bảo toàn không đổi trong thời gian, do đó phải không được có những sự thay đổi cấu tạo, nói cách khác không hiện tượng cộng hưởng vật lí nào có thể tồn tại ở đây. Những sơ đồ hoá trị chỉ là những xây dựng phụ trợ để tính phân tử theo phương pháp gần đúng.

Thuyết cộng hưởng đã bị phê phán tại hội nghị về Thuyết cấu tạo hoá học trong Hoá học Hữu cơ do Ban Hoá thuộc Viện Hàn lâm Khoa học Liên Xô (cũ) triệu tập tại Matxcova tháng 6/1951. Sự phê phán không dừng đến phương pháp xây dựng hàm sóng dưới dạng chồng chất những số hạng riêng rẽ ứng với những cấu trúc (sơ đồ hoá trị) độc lập. Phương pháp gần đúng này là dạng phát triển hợp pháp của thuyết VB. Đại lượng gọi là "năng lượng cộng hưởng" vẫn được dùng trong hoá học và chỉ là hiệu giữa trị lí thuyết của năng lượng khi có sự chồng chất bộ đầy đủ các cấu trúc độc lập và trị tính được khi chỉ dùng một cấu trúc "bền" nhất chứ không phải là sinh ra do sự "cộng hưởng giữa các cấu trúc" như Pauling đã giải thích sai.

10.5. THUYẾT OBITAN PHÂN TỬ. MO GIẢI TOẢ VÀ KHU TRÚ

1. Mở đầu

Đối với phân tử nhiều nguyên tử, thuyết MO sẽ được xét tiếp ở nhiều chương sau. Ở đây chỉ xét một vài thí dụ minh hoạ cho chủ đề: *Trong những điều kiện xác định, thuyết MO có thể mô tả phân tử bằng những MO khu trú cũng như bằng những MO giải toả.*

MO về nguyên tắc là *giải toả, nhiều tâm*. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp có thể xây dựng những MO *khu trú* có ít tâm hơn, thí dụ có 2 tâm. Ích lợi của những MO *khu trú* 2 tâm là nó cho phép bảo toàn quan

niệm truyền thống về liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử trong phân tử, quan niệm này gắn liền với nhiều quy tắc cộng tính, thí dụ quy tắc cộng tính đối với năng lượng liên kết của nhiều phân tử hữu cơ, được thực nghiệm xác nhận.

Nhưng MO khu trú không thích hợp trong việc mô tả các hợp chất hữu cơ *liên hợp* hoặc những *trạng thái \bar{e} kích thích* (trái với trạng thái cơ bản) và những quá trình *ion hoá* của mọi phân tử nói chung. Thí dụ đối với CH_4 , theo bức tranh khu trú thì nó có 4 liên kết C-H hoàn toàn như nhau, khi bứt 1 \bar{e} ra khỏi CH_4 phải vẽ 4 cấu trúc khác nhau có một liên kết C-H chỉ có 1 \bar{e} . Trường hợp này thuyết VB phải giải quyết bằng sự chông chát cả 4 cấu trúc. Còn trong thuyết MO thì rất đơn giản : chỉ việc mô tả CH_4 bằng MO giải toả bao gồm toàn phân tử. Trong quá trình kích thích \bar{e} lên mức cao hơn hoặc ra khỏi phân tử, \bar{e} đó bị đẩy từ một MO chung của phân tử chứ không phải từ một liên kết khu trú riêng biệt nào. Bức tranh giải toả là đặc biệt thuận tiện trong những phép tính phổ \bar{e} (từ ngoại và nhìn thấy) của phân tử : nếu \bar{e} chuyển dời từ MO giải toả ψ_1 lên MO giải toả ψ_2 cao hơn thì năng lượng chuyển dời bằng hiệu năng lượng $\Delta E = E_2 - E_1$ của 2MO đó.

2. Phân tử 3 nguyên tử thẳng đối xứng : BeH_2 (nhóm $D_{\infty h}$)

BeH_2 có 4 \bar{e} hoá trị (2 của Be và 2 của 2 nguyên tử H đánh số H_a , H_b). Trục z là trục phân tử.

a) Mô tả khu trú

Dùng 2 AO lai hoá digônian sp của nguyên tử Be trung tâm :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z); \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_z) \quad (20)$$

Xây dựng 2 MO khu trú 2 tâm của BeH_2 dưới dạng tổ hợp tuyến tính của φ_1 với s_a và φ_2^* với s_b (s_a và s_b là những AO 1s của H_a và H_b):

$$\chi_1 = a_1\varphi_1 + a_2s_a; \quad \chi_2 = a_1\varphi_2 + a_2s_b \quad (21)$$

χ_1 và χ_2 là những σ - MO lk khu trú tương đương mô tả riêng rẽ những liên kết 2 tâm Be - H_a và Be - H_b; a_1 và a_2 là những hệ số obitan.

Ở trạng thái cơ bản, 4 \bar{e} hoá trị của BeH₂ điền đầy 2 MO lk khu trú 2 tâm đó: $\chi_1^2\chi_2^2$ (vỏ kín), vậy số hạng cơ bản của BeH₂ là $^1\Sigma_g^+$ (số hạng cơ bản của mọi phân tử thẳng đối xứng thuộc nhóm D $_{\infty h}$ và có vỏ kín bao giờ cũng là $^1\Sigma_g^+$). Cả 2 cặp \bar{e} lk đều phân bố gần 2 nguyên tử H vì H âm điện hơn Be, do đó, trong (21) $a_2 > a_1$.

b) Mô tả giải toả

Đối với phân tử hay ion dạng AB_n, quy tắc chung xây dựng các MO LCAO giải toả là chỉ có thể ghép hữu hiệu với nhau những AO hoặc tổ hợp AO có cùng dạng đối xứng. Theo bảng đặc biểu 7.8 của nhóm D $_{\infty h}$, các AO hoá trị 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z của nguyên tử trung tâm Be (đặt ở gốc toạ độ) được xếp loại theo các dạng đối xứng (các BBK) của nhóm D $_{\infty h}$ như sau.

$$\frac{\Sigma_g^+}{2s} \quad \left| \quad \frac{\Sigma_u^+}{2p_z} \quad \right| \quad \frac{\Pi_u}{(2p_x, 2p_y)}$$

Còn đối với 2 nguyên tử H_a và H_b dễ thấy tổ hợp cộng $(1/\sqrt{2})(s_a + s_b)$ có dạng đối xứng Σ_g^+ và tổ hợp trừ $(1/\sqrt{2})(s_a - s_b)$ có dạng đối xứng Σ_u^+ ($1/\sqrt{2}$ là thừa số chuẩn hoá). Vậy AO 2s của Be chỉ có thể ghép với tổ hợp cộng $(1/\sqrt{2})(s_a + s_b)$ của 2 nguyên tử H. Kết quả được 2 σ - MO giải toả 3 tâm là 1 MO lk σ_g và 1 MO plk σ_g^* (các MO giải toả được kí hiệu theo các BBK của nhóm D $_{\infty h}$ với chữ bé, dấu * chỉ MO plk) (H.10.12):

$$\begin{aligned} \sigma_g &= c_1 2s + c_2 (1/\sqrt{2})(s_a + s_b) \\ \sigma_g^* &= c_1' 2s - c_2' (1/\sqrt{2})(s_a + s_b) \end{aligned} \quad (22)$$

Còn AO 2p_z của Be chỉ có thể ghép với tổ hợp trừ, kết quả được 2 σ - MO giải toả 3 tâm là 1 MO lk σ_u và 1 MO plk σ_u^* (H.10.12):

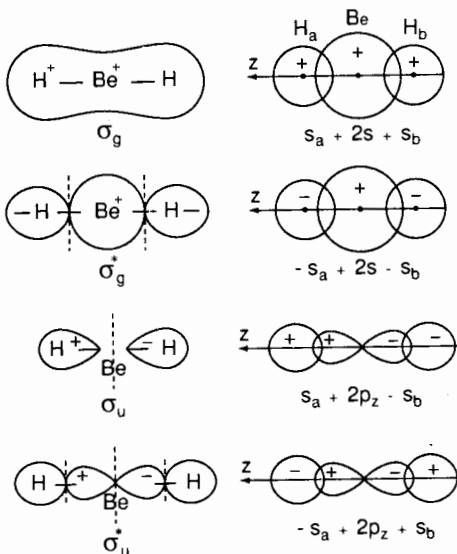
$$\begin{aligned} \sigma_u &= c_3 2p_z + c_4 (1/\sqrt{2})(s_a - s_b) \\ \sigma_u^* &= c_3' 2p_z - c_4' (1/\sqrt{2})(s_a - s_b) \end{aligned} \quad (23)$$

Chú ý MO giải toả plk có mặt nút giữa 2 nguyên tử cạnh nhau còn MO giải toả lk không có loại mặt nút đó.

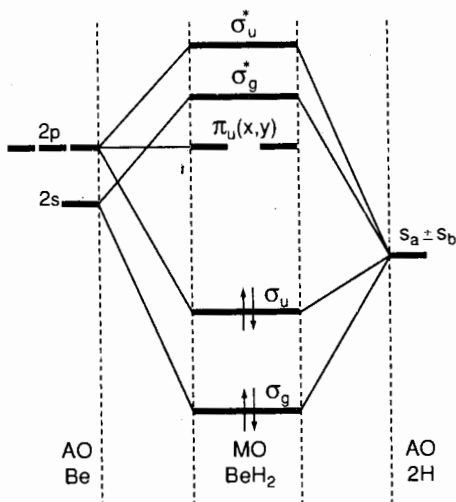
Không có tổ hợp nào của s_a và s_b có tính đối xứng Π_u . Vậy 2 AO $2p_x$ và $2p_y$ của Be không xen phủ được với những AO 1s của 2 nguyên tử H, chúng chỉ chuyển đơn thuần thành 2 MO $\pi_u(x, y)$ klk (không liên kết) có cùng năng lượng (suy biến bậc 2). H.10.13 là giản đồ mức năng lượng MO của BeH_2 .

Với 4 \bar{e} hoá trị chiếm 2 MO lk thấp nhất, cấu hình \bar{e} cơ bản của BeH_2 là $\sigma_g^2 \sigma_u^2$ ($1^1 \Sigma_g^+$).

Chú ý các mức 2s và 2p của Be đều cao hơn mức 1s của H, tức là các MO lk σ_g và σ_u có năng lượng gần các AO 1s của các nguyên tử H hơn là gần các AO 2s và 2p của Be. Nói cách khác các MO lk giải toả σ_g và σ_u của BeH_2 mang nhiều tính chất 1s của 2 nguyên tử H hơn là tính chất 2s hay $2p_z$ của Be, tức $c_2^2 > c_1^2$ và $c_4^2 > c_3^2$. Như vậy, \bar{e} trên các MO lk đó phần lớn thời gian ở gần các hạt nhân H và chỉ



H.10.12 - Các σ -MO giải toả lk và plk của BeH_2 (... là những mặt nút của MO).



H.10.13 - Giản đồ mức năng lượng MO của BeH_2 .

ở gần hạt nhân Be một thời gian ngắn hơn. Trái lại các MO plk σ_g^* và σ_u^* mang nhiều tính chất 2s hay $2p_z$ của Be hơn là tính chất 1s của 2 nguyên tử H, tức $c_1'^2 > c_2'^2$ và $c_3'^2 > c_4'^2$.

c) Chuyển MO giải toả thành MO khu trú

Ở đây trình bày một cách đơn giản tuy chỉ gần đúng. Khi chỉ xét các \bar{e} hoá trị thì hàm sóng \bar{e} toàn phần đầy đủ (kể cả spin) của trạng thái cơ bản của BeH_2 là định thức Slaytơ xây dựng từ các MO giải toả có \bar{e} hoá trị chiếm, định thức này viết tắt như sau :

$$\Psi = \left| \sigma_g \overline{\sigma_g} \sigma_g \overline{\sigma_u} \right| \quad (24)$$

với quy ước thường lệ : $\sigma_g = \sigma_g \alpha$, $\overline{\sigma_g} = \sigma_g \beta$, v.v... (α, β là những hàm spin l \bar{e}).

Một trong những thuộc tính của định thức là nếu cộng hoặc trừ 2 cột của định thức với nhau thì định thức không đổi. Nếu trước khi viết định thức, ta lập những tổ hợp :

$$\xi_1 = \sigma_g + \sigma_u; \xi_2 = \sigma_g - \sigma_u \quad (25)$$

thì định thức thu được sẽ là :

$$\Psi' = \left| \xi_1 \overline{\xi_1} \xi_2 \overline{\xi_2} \right| \quad (26)$$

định thức này có dạng $\Psi' = c\Psi$, tức chỉ khác định thức Ψ một hằng số nhân c nào đó (có thể kiểm lại dễ dàng). Nhưng trong CHLT, hai hàm sóng Ψ và $\Psi' = c\Psi$ chỉ khác nhau về hằng số nhân c thì mô tả cùng một trạng thái.

Nếu khi lập những tổ hợp ξ_1 và ξ_2 , đối với σ_g (22) và σ_u (23) ta chấp nhận gần đúng $c_1 = c_3 = a_1 \sqrt{2}$ và $c_2 = c_4 = a_2 \sqrt{2}/2$ thì sẽ được:

$$\xi_1 = \sigma_g + \sigma_u = a_1 \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z) + a_2 s_a \quad (27)$$

$$\xi_2 = \sigma_g - \sigma_u = a_1 \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_z) + a_2 s_b$$

Đó không gì khác là 2 MO khu trú 2 tâm tương đương χ_1 và χ_2 (21) của BeH_2 .

3. Phân tử 3 nguyên tử đối xứng có góc : H₂O (nhóm C_{2v})

a) Mô tả khu trú

Dùng 2 orbital lai hoá tứ diện sp³ của oxi, thí dụ φ_1 và φ_2 :

$$\varphi_1 = (1/2)(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) \quad (28)$$

$$\varphi_2 = (1/2)(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

để hình thành 2 liên kết σ khu trú O-H_a và O-H_b với 2 AO 1s (S_a và S_b) của 2 nguyên tử hydro H_a và H_b, sẽ được 2 σ - MO lk khu trú 2 tâm tương đương χ_1 và χ_2 :

$$\chi_1 = \lambda_1\varphi_1 + \lambda_2s_a ; \chi_2 = \lambda_1\varphi_2 + \lambda_2s_b \quad (29)$$

λ_1 và λ_2 là những hệ số orbital. Năng lượng các MO tăng theo thứ tự : $E(\chi_1) = E(\chi_2) < E(\varphi_3) = E(\varphi_4) < E(\chi_1^*) = E(\chi_2^*)$ trong đó φ_3 và φ_4 là 2 AO lai hoá sp³ của oxi không tham gia vào các liên kết O-H (mỗi AO lai hoá ấy được chiếm bởi một cặp \bar{e} hoá trị không phân chia của oxi), còn χ_1^* và χ_2^* là những MO plk khu trú tương ứng với χ_1 và χ_2 .

Cả 2 MO lk (χ_1 và χ_2) và cả 2 AO lai hoá φ_3 và φ_4 (không tham gia vào liên kết) đều được điền đầy ở trạng thái cơ bản của H₂O, vậy cấu hình \bar{e} cơ bản của H₂O là $\chi_1^2 \chi_2^2 \varphi_3^2 \varphi_4^2$ (vỏ kín), số hạng cơ bản là ¹A₁, tức thuộc BBK đơn vị A₁ của nhóm C_{2v} và có độ bội 2S + 1 = 1.

b) Mô tả giải toả

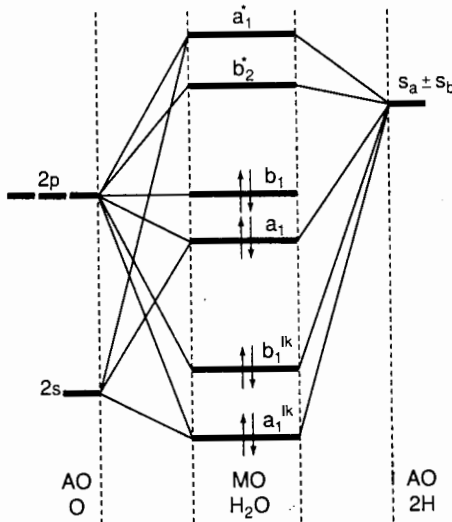
Sử dụng lí thuyết nhóm. Chọn mặt phẳng yz làm mặt phẳng phân tử H₂O. Theo bảng 7.9, sự ghép các AO hoá trị của oxi với những tổ hợp AO đối xứng hoá của 2 nguyên tử H có cùng dạng đối xứng dẫn đến những σ - MO giải toả 3 tâm như sau (các MO được kí hiệu theo các BBK của nhóm C_{2v}) :

$$\psi_1 (A_1) = c_1 2s + c_2 2p_z + c_3 (1/\sqrt{2}) (s_a + s_b) \quad (30)$$

$$\psi_2 (B_2) = c_4 2p_y + c_5 (1/\sqrt{2}) (s_a - s_b) \quad (31)$$

Mỗi dạng đối xứng ứng với một định thức thế kỉ riêng. MO dạng $\psi(A_1)$ có 3 ẩn c_1, c_2, c_3 , định thức thế kỉ 3×3 tương ứng cho 3 nghiệm : một nghiệm liên kết mạnh⁽¹⁾ là $a_1^{lk} = \psi_1$, một nghiệm hầu không liên kết là $a_1 = \psi_3$ và một nghiệm phản liên kết mạnh là $a_1^* = \psi_6$.

Còn định thức thế kỉ 2×2 đối với MO dạng $\psi(B_2)$ cho 2 nghiệm : một nghiệm liên kết khá mạnh là $b_2^{lk} = \psi_2$, một nghiệm phản liên kết khá mạnh là $b_2^* = \psi_5$.



H.10.14 - Giản đồ mức năng lượng MO của H₂O.

AO $2p_x$ của oxi, có trục \perp với mặt phẳng yz của phân tử, không tham gia được vào các liên kết σ (nó chỉ có thể hình thành liên kết π nhưng các nguyên tử H không có AO hoá trị p_x). Vì vậy $2p_x$ của oxi trở thành π - MO klk (không liên kết) của H₂O và kí hiệu là $b_1 = \psi_4 = 2p_x$.

(1) Cũng có thể đặt $\psi_1 = a_1^{lk} = 1a_1$; $\psi_3 = a_1$ hầu klk = $2a_1$; $\psi_2 = b_2^{lk} = b_2$.

H.10.14 là giản đồ các mức năng lượng MO của H₂O. Sự xếp thứ tự $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_6$ ứng với sự tăng dần năng lượng. Với 6 \bar{e} hoá trị của oxi và 2 \bar{e} hoá trị của 2 nguyên tử H chiếm những MO thấp nhất, cấu hình \bar{e} cơ bản của H₂O là $(a_1^{lk})^2 (b_2^{lk})^2 (a_1)^2 (b_1)^2$ (vỏ kín), số hạng cơ bản là 1A_1 .

Chú ý khác với BeH₂, các mức 2s và 2p của oxi đều thấp hơn mức 1s của H, do đó các MO a_1^{lk} và b_2^{lk} của H₂O mang nhiều tính chất orbital của oxi hơn là của hidro.

4. Những trường hợp khác

a) Khi xây dựng những σ - MO giải toả của NH₃ (nhóm C_{3v} cần sử dụng bảng xếp loại theo dạng đối xứng của nhóm C_{3v} (bảng 7.10).

b) Đối với CH₄ (nhóm T_d) bảng 10.3 là bảng xếp loại dựa vào các hệ thức (4) và (5).

Bảng 10.3

Xếp loại theo dạng đối xứng của nhóm T_d

Dạng đối xứng	Carbon	Hidro
A ₁	2s	(1/2) (s _a + s _b + s _c + s _d)
T ₂	2p _x	(1/2) (s _a - s _b + s _c - s _d)
	2p _y	(1/2) (s _a - s _b - s _c - s _d)
	2p _z	(1/2) (s _a + s _b - s _c - s _d)

Chỉ có thể ghép 2p_x của C với tổ hợp các AO đối xứng hoá của 4 nguyên tử H (H_a, H_b, H_c, H_d) ghi cùng hàng với 2p_x trong bảng 10.3. Đối với 2p_y và 2p_z cũng vậy.

c) Đối với những phân tử hay ion tam giác phẳng dạng AB₃ (nhóm D_{3h}) như BF₃, BCl₃, NO₃⁻, CO₃²⁻, sự xếp loại dựa vào bảng đặc biểu của nhóm D_{3h} (bảng 10.2) và vào nghịch đảo của ma trận vuông trong

hệ thức (8). Sự xếp loại này cần cho sự xây dựng các σ – MO giải toả và được ghi ở bảng 10.4.

Bảng 10.4

Xếp loại theo dạng đối xứng của nhóm D_{3h}

Dạng đối xứng	Cacbon	3 phối tử giống nhau
A	2s	$(1/\sqrt{3})(\sigma_a + \sigma_b + \sigma_c)$
E'	2p _x	$(1/\sqrt{6})(2\sigma_a - \sigma_b - \sigma_c)$
	2p _y	$(1/\sqrt{2})(\sigma_b - \sigma_c)$

$\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$ là 3 AO hoá trị của 3 phối tử giống nhau mà những tổ hợp đối xứng hoá của chúng có khả năng hình thành liên kết σ với AO hoá trị của nguyên tử trung tâm. Đó là AO 1s của H trong BH₃ (phân tử giả định)⁽¹⁾ hoặc p _{σ} của F trong BF₃, của Cl trong BCl₃, của oxi trong NO₃⁻ hay CO₃²⁻.

10.6. MÔ HÌNH LIÊN KẾT BA TÂM

1. Mở đầu

Trong phân tử nhiều nguyên tử, về nguyên tắc, mỗi cặp nguyên tử cạnh nhau cần có ít nhất một cặp \bar{e} liên kết. Trong phân tử BeH₂ (chỉ có những liên kết đơn), có 2 MO lk giải toả 3 tâm, mỗi MO này chiếm bởi 2 \bar{e} . Đó là *liên kết 3 tâm bình thường* (có 4 \bar{e} chiếm 2 MO lk). Nếu chuyển MO giải toả thành MO khu trú thì được 2 MO lk khu trú 2 tâm 2 \bar{e} bình thường.

Trong một số phân tử, số \bar{e} có thể ít hơn số \bar{e} cần thiết nói trên, thí dụ có thể có những liên kết 3 tâm nhưng chỉ có 2 \bar{e} liên kết. Đó là những *phân tử thiếu \bar{e}* , thí dụ điển hình là điboran B₂H₆.

(1) BH₃ không bền, nó dimer hoá thành điboran B₂H₆.

Trong một số phân tử khác, có thể có những liên kết 3 tâm $4\bar{e}$ nhưng không bình thường ở chỗ là chỉ có $2\bar{e}$ chiếm 1 MO lk còn $2\bar{e}$ kia chiếm 1 MO *klk* (không liên kết), tức là thiếu mất 1 MO lk. Đó là những *phân tử thiếu obitan liên kết* (đôi khi gọi là *phân tử thừa \bar{e}* nhưng thuật ngữ này không đạt vì khó hiểu). Thí dụ : XeF_2 .

Khi nói về mô hình liên kết 3 tâm là người ta muốn nói tới những liên kết 3 tâm *không bình thường* (thiếu \bar{e} hoặc thiếu MO lk). Hơn nữa, trong mô hình này, 3 tâm (3 nguyên tử) được dùng như một *đơn vị cấu trúc toàn vẹn*, không thể chia nhỏ hơn được. Đó là loại mô hình đơn giản hoá, dùng để mô tả định tính gần đúng.

2. Liên kết 3 tâm $2\bar{e}$ (thiếu \bar{e}). Điboran B_2H_6

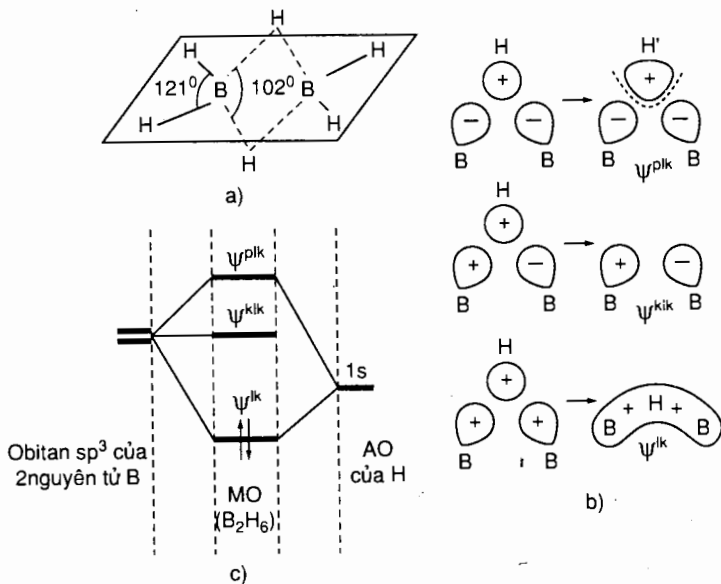
Theo thực nghiệm (nhiều xạ \bar{e}), trong B_2H_6 , 4 nguyên tử H ở hai đầu và 2 nguyên tử B nằm trong cùng mặt phẳng còn 2 nguyên tử H ở phần giữa⁽¹⁾ (tham gia vào liên kết cầu nối) phân bố đối xứng trên và dưới mặt phẳng đó (H.10.15a). Như vậy xung quanh mỗi nguyên tử B có 4 nguyên tử H làm thành một hình tứ diện biến dạng.

Có thể cho rằng trong mỗi nhóm BH_2 ở hai đầu, mỗi liên kết B-H là liên kết σ bình thường ($2\text{ tâm } 2\bar{e}$) tạo bởi sự xen phủ giữa AO 1s có $1\bar{e}$ của H và AO lai hoá⁽²⁾ sp^3 cũng có $1\bar{e}$ của B. Như vậy mỗi nguyên tử B chỉ còn $1\bar{e}$ hoá trị với 2 AO lai hoá sp^3 . Bốn AO lai hoá này của 2 nguyên tử B và 2 AO 1s của 2 nguyên tử H (cầu nối) sẽ hình thành những MO khu trú ở tâm của hệ cầu nối (hệ cầu nối gồm 2 nguyên tử B và 2 nguyên tử H, tức có 4 tâm nằm trong một mặt phẳng \perp với mặt phẳng chứa 2 nhóm BH_2 ở hai đầu ; về nguyên tắc MO giải toả của hệ

(1) Cộng hưởng từ hạt nhân xác minh rằng 2 nguyên tử H này khác với 4 nguyên tử H ở hai đầu.

(2) Góc HBH trong mỗi nhóm BH_2 ở hai đầu xấp xỉ 120° , do đó dùng những AO lai hoá sp^2 của B thì tốt hơn nhưng sự tính phức tạp hơn, vì vậy để đơn giản ở đây chỉ dùng những AO lai hoá sp^3 .

cầu nối phải gồm cả 4 tâm, nhưng để đơn giản ta tách hệ cầu nối thành một cầu nối trên gồm 2 nguyên tử B và H trên và một cầu nối dưới với vẫn 2 nguyên tử B đó nhưng với H dưới, mỗi cầu nối ứng với một hệ MO khu trú 3 tâm B-H-B). Sơ đồ hình thành các MO khu trú 3 tâm là H.10.15b. Kết quả được 1 MO lk hình cong (quả chuối) không có mặt nút, 1 MO klk và 1 MO plk có một mặt nút (chấm chấm) đối với cầu trên cũng như cầu dưới. H.10.15c là giản đồ mức năng lượng các MO đó.

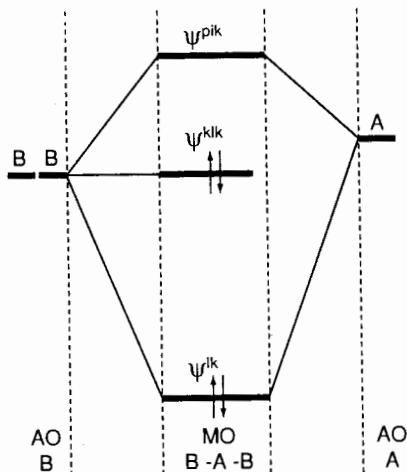


H.10.15 – a) Phân tử B_2H_6 ; b) Sự hình thành các MO khu trú 3 tâm trong hệ cầu nối; c) giản đồ mức năng lượng các MO 3 tâm trong cầu nối B-H-B của diboran.

Mỗi liên kết cầu B-H-B của diboran là một liên kết 3 tâm $2\bar{e}$: H đưa vào $1\bar{e}$ và cả 2 nguyên tử B cũng chỉ đưa vào có $1\bar{e}$. Ở trạng thái cơ bản, $2\bar{e}$ này chiếm MO ψ^{lk} . Liên kết này yếu vì chỉ có một cặp \bar{e} liên kết chung cho 3 nguyên tử.

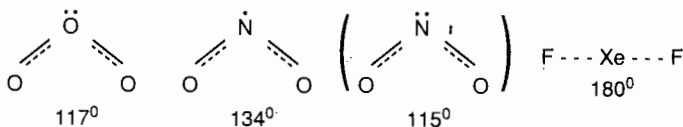
3. Liên kết 3 tâm 4 e⁻ (thiếu orbital liên kết)

Liên kết này có thể gặp ở một số bộ 3 nguyên tử B-A-B nào đó, mỗi nguyên tử đóng góp một p-AO vào liên kết 3 tâm, nguyên tử trung tâm A đưa vào 2 e⁻ còn mỗi phối tử đưa vào 1 e⁻. Kết quả được 1 MO lk, 1 MO klk và 1 MO plk hình dạng tuy khác với H.10.15b nhưng chúng có các mức năng lượng (H.10.16) giống như trên giản đồ H.10.15c (mức p-AO của A thấp hay cao hơn mức p-AO của B tùy trường hợp cụ thể). Điều đáng lưu ý là tuy có 4 e⁻ nhưng chỉ có 2 e⁻ chiếm MO ψ_{lk} còn 2 e⁻ chiếm MO ψ_{klk} (vì thiếu 1 MO lk) nên 2 e⁻ này không có đóng góp gì vào liên kết, do đó liên kết cũng yếu.



H.10.16 – Liên kết 3 tâm 4 e⁻ (thiếu 1 MO lk).

Xét một số thí dụ :



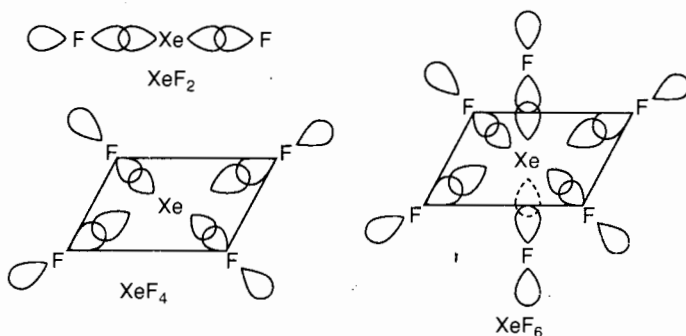
Những hệ này chỉ có 3 nguyên tử, do đó MO 3 tâm của chúng là MO giải toả và liên kết 3 tâm tương ứng được ghi bằng những vạch nét đứt. Đối với 3 hệ đầu, đó là liên kết π , đối với XeF₂ đó là liên kết σ .

Có thể cho rằng trong O₃, NO₂ và NO₂⁻, các liên kết σ là những liên kết khu trú 2 tâm 2 e⁻ bình thường trong đó có sự tham gia của 2 AO lai hoá sp² của nguyên tử trung tâm (vì góc liên kết gần với 120°), còn AO lai hoá sp² thứ ba thì chiếm bởi một cặp e không phân chia (trong O₃ và NO₂⁻) hoặc bởi 1e độc thân (trong NO₂).

Các π – MO giải toả 3 tâm thì hình thành từ một p_{π} – AO (không tham gia vào sự lai hoá sp^2) của nguyên tử trung tâm và từ một p_{π} – AO của mỗi phối tử. Kết quả được 1 π –MO *lk* chiếm bởi $2\bar{e}$, 1 π – MO *klk* cũng chiếm bởi $2\bar{e}$ (không có đóng góp gì vào liên kết) và 1 π – MO *plk* không có \bar{e} như đã trình bày trên H.10.16.

Trong XeF_2 , các MO giải toả 3 tâm là σ – MO hình thành từ một p_{σ} – AO của Xe và từ một p_{σ} – AO của mỗi nguyên tử F. Hệ 3 σ – MO 3 tâm này cũng có $4\bar{e}$: $2\bar{e}$ trên MO *lk* và $2\bar{e}$ trên MO *klk*.

Cũng có thể giải thích liên kết trong XeF_4 và XeF_6 dựa vào mô hình liên kết 3 tâm $4\bar{e}$ như trong XeF_2 . Trong XeF_4 có 2 loại liên kết đó còn trong XeF_6 có 3, tuy nhiên những liên kết 3 tâm này là khu trú vì chỉ bao gồm từng đoạn F–Xe–F của XeF_4 hay XeF_6 chứ không giải toả trong toàn phân tử (H.10.17).



H.10.17 – Giải thích liên kết trong XeF_2 , XeF_4 và XeF_6 theo mô hình liên kết 3 tâm $4\bar{e}$

Chú ý xung quanh Xe còn có 3 cặp \bar{e} không phân chia trong XeF_2 , 2 cặp trong XeF_4 và 1 cặp trong XeF_6 .

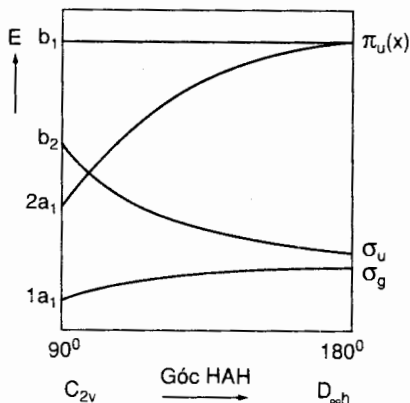
Ghi chú : 1) Cách giải thích XeF_2 và XeF_4 phù hợp với thực tế còn cách giải thích XeF_6 cần được bổ sung vì thực tế cho biết XeF_6 có hình bát diện biến dạng chứ không phải là bát diện đều.

2) Liên kết trong $C_3H_5^-$ (anion của gốc allyl) cũng là một thí dụ về liên kết π giải toả 3 tâm $4\bar{e}$ (thiếu orbital liên kết) (xem mục 12.3).

10.7. TIÊN ĐOÁN HÌNH HỌC CỦA MỘT SỐ PHÂN TỬ ĐƠN GIẢN THEO THUYẾT MO

1. Giản đồ tương quan đối với phân tử AH_2 dạng thẳng và không thẳng

Những mức năng lượng của một số MO giải toả lk và klk được ghi ở cột phải H.10.18 đối với phân tử AH_2 thẳng và ở cột trái đối với AH_2 có góc HAH bằng 90° . Trong giản đồ này $1a_1 = a_1^{lk}$, $2a_1 = a_1$ hầu không liên kết, $b_2 = b_2^{lk}$, $b_1 = b_1^{klk}$ (MO của phân tử AH_2 không thẳng kí hiệu theo các BBK của nhóm C_{2v} với chữ nhỏ). Giản đồ tương quan do Oansơ (A.D.Walsh) xây dựng (1953) cho biết biến thiên của năng lượng MO khi góc HAH tăng từ 90° đến 180° . Ta thấy MO lk thấp nhất $1a_1$ của phân tử không thẳng chuyển dần thành MO σ_g của phân tử thẳng (kí hiệu theo các BBK của nhóm $D_{\infty h}$) và MO lk b_2 chuyển thành σ_u (vì $1a_1$ và σ_g ứng với tổ hợp $s_a + s_b$ còn b_2 và σ_u ứng với $s_a - s_b$, xem lại mục 10.5, phân tử H_2O và BeH_2).



H.10.18 - Giản đồ tương quan đối với phân tử AH_2 thẳng và không thẳng

Vậy năng lượng của $1a_1$ tăng⁽¹⁾ chậm, của b_2 giảm nhanh hơn trong khi đó MO klk b_1 chuyển thành π_u (năng lượng không đổi vì chỉ ứng với p - AO của nguyên tử A). Trái lại, năng lượng của MO hầu không liên kết

(1) Theo nguyên bản của Oansơ (A.D.Walsh, 1953) thì năng lượng $1a_1$ hơi cao hơn σ_g và giảm chậm khi góc HAH tăng, nhưng điều này mâu thuẫn với một số tài liệu mới, thí dụ sự tồn tại của ion H_3^+ (có $2\bar{e}$) với cấu hình có góc. Vì vậy phải sửa lại là năng lượng $1a_1$ tăng chậm.

$2a_1$ tăng nhanh theo góc HAH cho tới khi gặp π_u . Tóm lại σ_g hơi cao hơn $1a_1$; σ_u thấp hơn b_2 còn π_u cao hơn $2a_1$ rất nhiều. Các đường cong $1a_1$ và $2a_1$ có cực đại còn đường cong b_2 có cực tiểu tại 180° vì khi góc HAH tăng từ 180° đến 270° thì chúng lặp lại giống như từ 180° trở về 90° .

2. Hệ quả

Trên cơ sở đó có thể tiên đoán dạng hình học của phân tử AH_2 như sau. Nếu AH_2 chỉ có $2\bar{e}$ hoá trị thì nó phải có góc ở trạng thái cơ bản vì đặt $2\bar{e}$ này vào mức $1a_1$ thì năng lượng thấp hơn so với khi đặt vào mức σ_g . Thực tế đã xác nhận điều đó đối với ion H_3^+ (có $2\bar{e}$) thu được trong phản ứng toả nhiệt $H_2 + H^+$, ion đó có cấu hình góc. Nếu AH_2 có $4\bar{e}$ hoá trị thì nó phải là thẳng ở trạng thái cơ bản vì mức σ_u thấp hơn mức $2a_1$. Thực tế đúng như vậy, thí dụ BeH_2 và HgH_2 , cả 2 đều thẳng và có $4\bar{e}$ hoá trị. Nếu AH_2 có từ 5 đến 8 \bar{e} hoá trị nó phải có góc ở trạng thái cơ bản vì ít nhất 1 \bar{e} được đặt vào MO hầu không liên kết $2a_1$ có năng lượng thấp hơn π_u rất nhiều. Thực tế cũng đúng như vậy. Thí dụ gốc metilen CH_2 và ion NH_2^+ có 6 \bar{e} hoá trị, H_2O , H_2S , H_2Se và H_2Te có 8 \bar{e} hoá trị.

Chú ý trong trạng thái kích thích đầu tiên thì BeH_2 hay HgH_2 trở thành có góc vì ở dạng thẳng, \bar{e} bị đẩy lên mức π_u quá cao không lợi bằng khi nó chiếm mức $2a_1$ của dạng không thẳng.

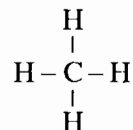
10.8. THUYẾT SỨC ĐẨY GIỮA CÁC CẶP \bar{e} HOÁ TRỊ

Thuyết sức đẩy giữa các cặp \bar{e} hoá trị (gọi tắt là thuyết sức đẩy) (tiếng Anh valence shell electron pair repulsion) là một thuyết gần đúng dựa trên mô hình cặp \bar{e} khu trú (tiếng Anh localized electron pair, viết tắt LEP) để tiên đoán và mô tả dạng hình học của phân tử không chứa những nguyên tố chuyển tiếp. Thuyết này do hai nhà khoa học Anh Situyích (N. Sidgwick) và Paoen (H. Powell) xây dựng đầu tiên (1940) sau đó được Lenna Giôn (Lennard Jones), Naihôm (R.S. Nyholm) và nhất là Giletspi (R.J. Gillespie) phát triển thêm.

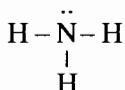
Thuyết này hấp dẫn ở chỗ nó đơn giản và cho khả năng tiên đoán chính xác các góc hoá trị trong những phân tử đối xứng dạng AB_n chỉ có những liên kết đơn σ , không có những cặp \bar{e} không phân chia (viết tắt là kpc) và giải thích một cách định tính các góc hoá trị trong những phân tử có những cặp \bar{e} kpc hoặc có những liên kết bội (đôi hay ba).

1. Những luận điểm cơ bản

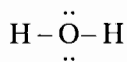
Trong thuyết sức đẩy chỉ cần xét những \bar{e} hoá trị xung quanh nguyên tử trung tâm A, tức là những \bar{e} hoá trị của A và những \bar{e} hoá trị do các phối tử B (là nguyên tử hay nhóm nguyên tử hay phân tử) đóng góp rồi đếm xem có bao nhiêu cặp \bar{e} lk và bao nhiêu cặp \bar{e} kpc. Thí dụ đối với phân tử chỉ có những liên kết σ :



4 cặp \bar{e} lk
quanh C



3 cặp \bar{e} lk và
1 cặp \bar{e} kpc
quanh N.



2 cặp \bar{e} lk và
2 cặp \bar{e} kpc
quanh O.

Giletspi dùng ngay kí hiệu B để chỉ cặp \bar{e} lk σ và dùng thêm kí hiệu E để chỉ cặp \bar{e} kpc, do đó CH_4 là phân tử dạng AB_4 , còn NH_3 có dạng AB_3E , H_2O có dạng AB_2E_2 . Trong trường hợp chung, phân tử AB_nE_m có A là nguyên tử trung tâm, B là các phối tử và có n cặp \bar{e} lk, m cặp \bar{e} kpc, vậy tổng số cặp \bar{e} hoá trị xung quanh A là $q = n + m$.

Những luận điểm cơ bản của thuyết sức đẩy (hay thuyết LEP) là hai quy tắc sau :

a) Cấu hình các liên kết của nguyên tử (hay ion) trung tâm đa hoá trị chỉ phụ thuộc vào tổng số cặp \bar{e} hoá trị $q = n + m$ bao quanh nó.

b) Những mây của những cặp \bar{e} hoá trị được phân bố sao cho sự đẩy giữa những cặp \bar{e} đó là cực tiểu.

Lực đẩy có dạng $F \sim 1/r^n$ (\sim có nghĩa là tỉ lệ với), r là khoảng cách giữa hai "trọng tâm" của hai mây. Nếu $n = 2$ thì lực đẩy là lực tĩnh điện Culông. Nhưng ngoài lực đẩy loại này, những cặp \bar{e} trên những obitan

khác nhau còn đẩy nhau với lực F có $n \neq 2$ (lực không Culông). Cho rằng r bằng nhau đối với mọi cặp \bar{e} , bài toán là phân bố những tâm (trọng tâm) của mây của những cặp \bar{e} (đẩy nhau theo những lực nói trên) sao cho chúng cách xa nhau nhất trên một quả cầu mà tâm là hạt nhân của nguyên tử trung tâm A. Bài toán này đã được giải chặt chẽ đối với q từ 2 đến 12. Bảng 10.5 trình bày những kết quả đối với những phân tử AB_nE_m không có những liên kết bội và có q từ 2 đến 7.

Các góc α tạo bởi hai nửa đường thẳng từ tâm hình cầu đi qua hai tâm những mây của những cặp \bar{e} dưới đây có những trị khác nhau ứng với trị q khác nhau :

q	Cấu hình $AB_n = q$	Góc α
2	Thẳng	180°
3	Tam giác đều	120°
4	Tứ diện đều	109°
5	Song thập tam giác	90° (1 tâm ở xích đạo, 1 tâm ở trục) 120° (2 tâm ở xích đạo) 180° (2 tâm ở trục)
6	Bát diện đều	90° (2 tâm gần nhau) 180° (2 tâm đối diện)

AB_2E có góc

AB_2E_3 thẳng

AB_3E thập tam giác

AB_5E thập vuông

AB_2E_2 có góc

AB_4E_2 vuông phẳng

AB_4E tứ diện biến dạng

AB_6E bát diện không đều

AB_3E_2 hình chữ T.

AB_7 song thập ngũ giác
















2. Một số quy tắc khác (do Giletspi và Naihôm bổ sung năm 1957)

a) Một cặp \bar{e} kpc chiếm một không gian lớn hơn so với một cặp \bar{e} tham gia vào một liên kết đơn. Sức đẩy giữa các cặp \bar{e} hoá trị giảm theo

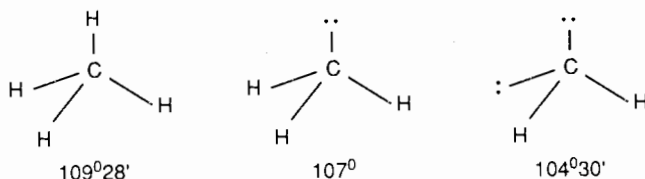
thứ tự : cặp kpc – cặp kpc (E – E) > cặp kpc – cặp lk (E – B) > cặp lk – cặp lk (B – B).

Bảng 10.15

**Hình học của những phân tử AB_nE_m
không có những liên kết bội (đôi hay ba)**

$q = n + m$	AB_nE_m	Cấu hình	Thí dụ
2	AB_2		BeH_2
3	AB_3		BF_3
	AB_2E		$SnCl_2$
4	AB_4		CH_4
	AB_3E		NH_3
	AB_2E_2		H_2O
5	AB_5		PCl_5
	AB_4E		SF_4
	AB_3E_2		ClF_3
	AB_2E_3		XeF_2
6	AB_6		SF_6
	AB_5E		IF_5
	AB_4E_2		XeF_4
7	AB_7		IF_7
	AB_6E		XeF_6

Lí do rất đơn giản : cặp \bar{e} kpc chỉ chịu tác dụng hút chủ yếu của một hạt nhân, do đó nó dễ chiếm một không gian lớn hơn so với một cặp \bar{e} lk bị hút mạnh hơn tới hai hạt nhân. Vậy trong một dãy phân tử cùng dạng (có cùng số e trong lớp vỏ hoá trị) *khi một cặp \bar{e} kpc thay thế một cặp \bar{e} lk thì nó có xu hướng chiếm một không gian lớn hơn xung quanh nguyên tử* (quy tắc Giletspi). Điều này làm giảm góc hoá trị tạo bởi các liên kết. Thí dụ :

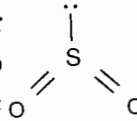


Một hệ quả quan trọng khác là đối với các phân tử dạng AB_4E , AB_3E_2 , AB_2E_3 (hình học của chúng suy ra từ dạng song thập tam giác), những cặp \bar{e} kpc bao giờ cũng chiếm những vị trí xích đạo (để có không gian lớn hơn so với những cặp \bar{e} lk). Điều này giải thích cấu hình tứ diện biến dạng của SF_4 , cấu hình chữ T của BrF_3 , cấu hình thẳng của XeF_2 , I_3^- , v.v...

b) Phối tử B càng âm điện càng hút mạnh cặp \bar{e} lk về phía nó, do đó cặp này càng xa nguyên tử trung tâm, tức là không gian dành cho cặp \bar{e} lk này bị giảm bớt. Vậy *không gian của một cặp \bar{e} lk giảm khi độ âm điện của phối tử tăng*. Kết quả là góc hoá trị hợp bởi những liên kết của nguyên tử trung tâm với những phối tử càng âm điện càng có trị nhỏ hơn.

Thí dụ trong NF_3 góc hoá trị FNF bằng 102° bé hơn góc hoá trị HNH (107°) trong NH_3 vì F âm điện mạnh hơn H. Cũng vậy ta có PI_3 (102°), PBr_3 ($101,5^{\circ}$), PCl_3 ($100,3^{\circ}$), PF_3 ($97,8^{\circ}$), các phân tử này đều có dạng AB_3E (tháp tam giác).

c) Bảng 10.5 được xây dựng cho những phân tử AB_nE_m không có những liên kết bội. Tuy nhiên nó cũng có thể áp dụng cho những phân tử có liên kết đôi hay ba nhờ quy tắc sau : Hai cặp \bar{e} của một liên kết đôi hoặc ba cặp \bar{e} của một liên kết ba chiếm một không gian lớn hơn không gian của một cặp \bar{e} thuộc một liên kết đơn.

Nhờ quy tắc này khi cần xác định hình học của những phân tử có liên kết bội (đôi hay ba) thì trước hết chỉ cần đếm số cặp \bar{e} của những liên kết σ và số cặp \bar{e} kpc, chưa cần xét \bar{e} của những liên kết π . Thí dụ trong phân tử SO_2 , mỗi liên kết $S=O$ là một liên kết đôi, gồm một cặp \bar{e} σ và một cặp \bar{e} π , ngoài ra nguyên tử S còn có một cặp \bar{e} kpc. Khi chưa xét số cặp \bar{e} π thì xung quanh nguyên tử trung tâm S có 2 cặp \bar{e} lk σ và 1 cặp \bar{e} kpc và có thể áp dụng cấu hình AB_2E của bảng 10.5 cho phân tử SO_2 , tức  SO_2 có cấu hình góc (hình chữ V). Sau đó khi kể đến những cặp \bar{e} π thì chỉ để đánh giá không gian của 2 cặp \bar{e} (σ và π) thuộc mỗi liên kết đôi. Trong thuyết sức đẩy, tuy chưa xác định được rõ ràng quan hệ giữa không gian 2 cặp \bar{e} của một liên kết đối với không gian của một cặp \bar{e} kpc, nhưng người ta thường chấp nhận gần đúng hai không gian đó xấp xỉ bằng nhau, như vậy góc hoá trị OSO trong SO_2 xấp xỉ 120° , phù hợp tốt với thực nghiệm (121°).

Ghi chú. Cũng như mọi thuyết gần đúng dựa trên mô hình này hay mô hình khác, thuyết sức đẩy cũng vấp phải những khó khăn do khuyết điểm của mô hình gây ra. Bên cạnh nhiều tiên đoán đúng, thuyết sức đẩy cũng có nhiều tiên đoán sai. Thí dụ theo thuyết sức đẩy, các phân tử halogenua kim loại kiềm thổ MX_2 (X là halogen F, Cl, Br, I) phải có cấu hình thẳng vì đều có 2 cặp \bar{e} lk σ ($q=2$), nhưng tiên đoán này chỉ chính xác khi $M=Be$ và hoàn toàn sai khi $M=Ba$ (tất cả các halogenua của Ba đều có cấu hình góc) ; đối với $M=Mg$ hay Ca thì florua có góc, các halogenua khác là thẳng. Nguyên nhân những sai lệch là do mô hình LEP không hề lưu ý đến việc các cặp \bar{e} được đặt trên những obitan nào và đến kích thước của nguyên tử trung tâm.

CHƯƠNG 11

PHỔ PHÂN TỬ

11.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỔ PHÂN TỬ

1. Mở đầu

Các phương pháp phổ phân tử được áp dụng rộng rãi để nghiên cứu cấu tạo phân tử, động học và cơ chế các phản ứng hoá học, phân tích định tính, định lượng thành phần của hỗn hợp... Các vạch trên phổ phân tử thể hiện sự thay đổi trạng thái năng lượng của chất nghiên cứu khi tương tác với bức xạ điện từ có tần số xác định. Vị trí và cường độ các vạch của phổ phân tử cho thông tin để nghiên cứu phân tử. Người ta chú ý đến hai quá trình :

a) Phân tử thu năng lượng của bức xạ điện từ, thực hiện *quá trình hấp thụ*.

b) Phân tử ở trạng thái kích thích tức là trạng thái có mức năng lượng cao hơn chuyển về trạng thái có mức năng lượng thấp hơn, giải phóng ra năng lượng dưới dạng bức xạ điện từ, thực hiện *quá trình phát xạ*.

Để cho phân tử có khả năng hấp thụ năng lượng dưới dạng bức xạ điện từ, ngoài trạng thái cơ bản ra phải có ít nhất một trạng thái năng lượng ở mức cao hơn, đó là trạng thái kích thích. Ở điều kiện thường, các trạng thái kích thích của phân tử có thể là trạng thái quay, trạng thái dao động hoặc trạng thái \bar{e} sẵn có trong phân tử. Sự thay đổi các trạng thái năng lượng này của phân tử được thể hiện trên phổ vi sóng, phổ hồng ngoại, phổ tán xạ tổ hợp (Raman), phổ tử ngoại, phổ nhìn thấy... Ngoài ra còn có trạng thái năng lượng bị suy biến ở điều kiện thường, không thể hiện trên những phổ hấp thụ nói trên, đó là trạng thái spin của \bar{e} , của hạt nhân nguyên tử trong phân tử. Ở từ trường ngoài mạnh, các

trạng thái spin của electron, proton trong phân tử bị tách mức, sự thay đổi trạng thái năng lượng của chúng được thể hiện trên phổ cộng hưởng thuận từ electron và phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

2. Đơn vị phổ và các vùng phổ

Khi hệ chuyển từ trạng thái năng lượng E_1 lên trạng thái E_2 cao hơn, nó hấp thụ năng lượng ΔE :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (1)$$

h là hằng số Planck, ν là tần số bức xạ, λ là độ dài sóng (hay bước sóng), c là tốc độ ánh sáng trong chân không ($c = 2,998.10^{10}$ cm/s), $c = \nu\lambda$, $\bar{\nu} = 1/\lambda$ là số sóng.

Nếu phân tử hấp thụ một photon tần số ν thì năng lượng của phân tử tăng lên là $h\nu$. Khi phát ra một photon thì năng lượng của phân tử bị kích thích cũng giảm đi $h\nu$.

Tuỳ theo vùng phổ, người ta dùng các đơn vị sau. Vùng phổ tử ngoại và nhìn thấy dùng eV, J (đơn vị năng lượng), cm^{-1} (số sóng), $\text{nm} = 10^{-9}$ m (độ dài sóng). Vùng phổ hồng ngoại dùng cm^{-1} (số sóng), $\mu = 10^{-6}$ m (độ dài sóng). Vùng phổ tần số radio dùng Hz (hec), MHz (mêgahec) = 10^6 Hz (tần số dao động). Có thể đổi dễ dàng các đơn vị cho nhau theo bảng 11.1.

Bảng 11.1

Quan hệ giữa các đơn vị năng lượng, số sóng và tần số dao động

	eV	cm^{-1}	kJ/mol	MHz
1eV	–	8065,5	96,45	$2,418.10^8$
1cm^{-1}	$1,24.10^{-4}$	–	$1,19.10^{-2}$	$2,998.10^4$
1kJ/mol	$1,036.10^{-2}$	83,59	–	$2,506.10^6$
1MHz	$4,136.10^{-9}$	$3,336.10^{-5}$	$3,99.10^{-7}$	–

Tùy theo độ dài sóng (hay số sóng) của bức xạ tương tác với chất nghiên cứu người ta phân chia một cách tương đối các vùng phổ khác nhau theo sơ đồ H.11.1

30 MHz		300 GHz										
10 ⁻⁴		10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷ cm ⁻¹
Phổ tử cực		Phổ quay		Phổ dao động		Phổ ẽ						
Vùng sóng radĩo		Vùng vi sóng		Vùng hồng ngoại		Vùng tử ngoại			Bức xạ Ronghen			
				Xa	Gần	Vùng nhìn thấy	Gần	Chân không				
Phổ cộng hưởng từ												
Phổ cộng hưởng tử cực hạt nhân												

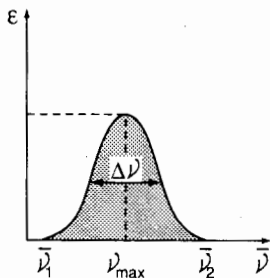
H.11.1 – Sơ đồ phân chia vùng phổ

3. Độ hấp thụ

Phổ phân tử được nghiên cứu chủ yếu dưới dạng hấp thụ. Độ hấp thụ bức xạ điện từ được biểu thị bằng định luật Lambe – Bia (Lambert – Beer) :

$$\epsilon = (1/cl) \log (I_0/I) \quad (2)$$

ϵ là hệ số tắt mol (hệ số hấp thụ) của chất khảo sát, c là nồng độ của chất trong dung dịch (mol/lit), l là bề dày của lớp dung dịch được ánh sáng đi qua (cm) ; I_0 là cường độ của tia tới, I là cường độ của tia ló ; $D = \log (I_0/I)$ là mật độ quang của chất khảo sát (đọc trên máy đo phổ).



H.11.2 – Đường cong hấp thụ

Từ kết quả thực nghiệm trên phổ và định luật Lambe – Bia có thể vẽ được đường cong hấp thụ của chất nghiên cứu theo tọa độ $\bar{\nu} - \epsilon$ (H.11.2).

Theo lí thuyết cổ điển thì cường độ chuyển dời tỉ lệ với diện tích giới hạn bởi đường cong hấp thụ ϵ và trục số sóng $\bar{\nu}$ (diện tích gạch chéo ở H.11.2) nếu chấp nhận đường cong có dạng Gaoxơ (Gauss). Cường độ chuyển dời cũng có thể tính bằng cơ học lượng tử. Khi đó có thể chứng minh rằng nó tỉ lệ với bình phương của momen chuyển dời \bar{Q} .

4. Phổ hồng ngoại (IR : infra red)

IR thuộc vào một trong những phương pháp vật lí quan trọng nhất và phổ biến nhất để nghiên cứu cấu tạo phân tử, phân tích các chất hữu cơ, động học và cơ chế các phản ứng hoá học.

Phổ hồng ngoại của phân tử gồm có phổ quay thuần tuý và phổ dao động quay, dạng thứ hai quan trọng hơn.

11.2. PHỔ QUAY THUẦN TUÝ

1. Sự quay của phân tử 2 nguyên tử

Phân tử 2 nguyên tử có 2 bậc tự do quay tức là có thể quay xung quanh 2 trục x và y thẳng góc nhau và thẳng góc với trục z (trục nối 2 hạt nhân) tại tâm quán tính (trọng tâm) của phân tử. Còn sự quay xung quanh trục z không gây ra biến đổi năng lượng nào. Trong sự gần đúng thứ nhất, có thể xét chuyển động quay của phân tử 2 nguyên tử độc lập với chuyển động của các \bar{e} , độc lập với chuyển động dao động của các hạt nhân, đồng thời bỏ qua ảnh hưởng của lực li tâm, coi phân tử 2 nguyên tử như là một "quay tử cứng" tức là một hệ 2 nguyên tử có khối lượng m_1 và m_2 cách nhau một khoảng r_0 không đổi. Khi đó sự quay của phân tử 2 nguyên tử tương đương với sự quay của một hạt có khối lượng bằng khối lượng rút gọn $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ của phân tử và đặt cách trục quay một khoảng cố định bằng r_0 của phân tử (r_0 là khoảng cách cân bằng giữa 2 hạt nhân, tức độ dài của liên kết).

Khi quay tử cứng không tương tác với trường ngoài nó không có thế năng, $U = 0$, năng lượng E_{qy} của nó chỉ thuần tuý là động năng quay và

theo cơ học lượng tử chỉ nhận những trị *gián đoạn* xác định bởi *số lượng tử quay J* :

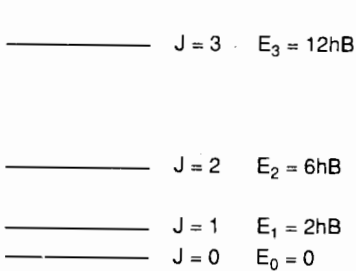
$$E_{\text{qy}} = E_j = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = h B J(J+1) \quad (3)$$

Số lượng tử quay J (tương tự như số lượng tử obitan l) chỉ nhận những trị nguyên không âm, J = 0, 1, 2, 3, ... còn B là *hằng số quay* :

$$B = h/4\pi I \quad (4)$$

I là *momen quán tính* của phân tử ($I = I_x = I_y ; I_z = 0$).

$$I = \mu r_0^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_0^2 \quad (5)$$



(3) chỉ ra rằng các mức năng lượng quay không phân bố ở những khoảng cách đều nhau ; J càng tăng, các mức càng xa nhau (H.11.3).

2. Phổ quay thuần túy của phân tử 2 nguyên tử

H.11.3 – Một số mức năng lượng quay thấp trong phân tử 2 nguyên tử.

Phổ này sinh ra do sự chuyển dời giữa các mức quay khi trạng thái dao động và trạng thái \bar{v} của phân tử

không thay đổi, những chuyển dời đó tuân theo quy tắc chọn lọc : $\Delta J = \pm 1$, tức là chỉ được phép giữa 2 mức quay cạnh nhau. Đối với 2 mức J và J' (J' là mức cao hơn) ta có :

$$E_j = hBJ(J+1) ; \quad E_{j'} = hBJ'(J'+1).$$

Hiệu giữa 2 mức năng lượng đó là :

$$\Delta E_{\text{qy}} = E_{j'} - E_j = hB [J'(J'+1) - J(J+1)]$$

Vạch phổ quay tương ứng có tần số là :

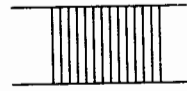
$$\nu_{\text{qy}} = \frac{\Delta E_{\text{qy}}}{h} = B [J'(J'+1) - J(J+1)] \quad (6)$$

Trong phổ quay hấp thụ, theo quy tắc chọn lọc, $J' = J + 1$, do đó

$$v_{\text{qy}} = 2B(J + 1) \quad (7)$$

Với $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ ta được một dãy vạch $v_0 = 2B, v_1 = 4B, v_2 = 6B, v_3 = 8B \dots$

Vậy phổ quay thuần túy của phân tử 2 nguyên tử trong sự gần đúng quay tử cứng là một dãy vạch tuy sát nhau nhưng cách đều nhau (H.11.4), khoảng cách giữa 2 vạch cạnh nhau là $\Delta v = 2B$.



H.11.4 – Phổ quay thuần túy của phân tử 2 nguyên tử.

Nhưng phân tử không thực sự là "quay tử cứng". Do lực li tâm xuất hiện khi quay nên độ dài liên

kết r_0 tăng và theo (5) momen quán tính I cũng tăng còn theo (3) thì E giảm. Như thế các vạch không cách đều nhau chính xác, khoảng cách giữa 2 vạch cạnh nhau giảm dần khi J tăng.

Vì ΔE_{qy} rất nhỏ, phổ quay thuần túy của phân tử 2 nguyên tử chỉ xuất hiện ở vùng hồng ngoại xa có bước sóng từ vài chục đến vài trăm micron và có thể ở cả vào vùng sóng vô tuyến điện.

Dựa vào phổ quay của phân tử 2 nguyên tử có thể xác định được độ dài liên kết r_0 của phân tử. Thí dụ :

	HF	HCl	HBr	HI	CO
r_0 (Å)	0,87	1,29	1,42	1,62	1,13

Các kết quả này xấp xỉ trùng với những giá trị thu được từ những phương pháp khác.

Ghi chú. 1) Chỉ những phân tử có momen lưỡng cực điện khác không, nghĩa là không đối xứng trong sự phân bố các điện tích mới cho được phổ quay thuần túy. Những phân tử đối xứng như $H_2, Cl_2, N_2, v.v.$ không có phổ quay thuần túy trong điều kiện thường.

2) Việc tính mức năng lượng quay của phân tử nhiều nguyên tử khá phức tạp, ta không xét ở đây.

11.3. DAO ĐỘNG VÀ PHỔ DAO ĐỘNG QUAY PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ

1. Mô hình dao động tử điều hoà tuyến tính

Gọi m_1 và m_2 là khối lượng của 2 nguyên tử coi như những chất điểm đặt tại tâm của 2 hạt nhân và cách tâm quán tính (hay trọng tâm) của phân tử những khoảng r_1 và r_2 :

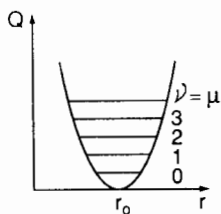
$$m_1 r_1 = m_2 r_2 ; r_1 + r_2 = r$$

r có giá trị r_0 khi hai hạt nhân ở vào vị trí cân bằng. Đối với mô hình quay tử cứng, ta đã giả thiết r luôn luôn bằng r_0 . Nhưng thực ra, 2 hạt nhân không đứng yên mà thực hiện những dao động quanh vị trí cân bằng của chúng. Có thể chấp nhận gần đúng những dao động nhỏ của 2 hạt nhân là những dao động điều hoà tuyến tính (theo đường thẳng), tức là tương đương với dao động của một hạt có khối lượng bằng khối lượng rút gọn $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ của phân tử và có thể năng dao động bằng :

$$U = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2 = \frac{1}{2} kq^2 \quad (8)$$

k là hằng số lực, liên hệ với tần số ν_e của dao động theo hệ thức :

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9)$$



H.11.5. – Đường cong thế năng (parabon) và những mức năng lượng dao động (đường thẳng ngang) của phân tử 2 nguyên tử coi như dao động tử điều hoà tuyến tính.

(8) chỉ rằng sự phụ thuộc của thế năng dao động U vào $(r - r_0)$ là một sự phụ thuộc parabol. Vì r_0 là một hằng số nên sự phụ thuộc của U vào r cũng là sự phụ thuộc parabol. Do đó nếu lấy một hạt nhân làm gốc tọa độ và ghi khoảng cách r giữa nó với hạt nhân thứ hai trên trục hoành, ghi thế năng U trên trục tung, đường biểu diễn thu được sẽ là một parabol (H.11.5)

Phương trình Schrödinger đối với dao động tử điều hoà tuyến tính (một thứ nguyên) là :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 \right) \psi_v(q) = E_v \psi_v(q) \quad (10)$$

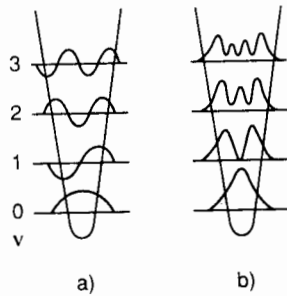
trong đó $q = r - r_0$, μ là khối lượng rút gọn của phân tử 2 nguyên tử, $\psi_v(q) = \psi_{dd}$ (dd = dao động), $E_v = E_{dd}$. Phương trình (10) giải được chính xác. Kết quả thấy rằng năng lượng dao động E_v chỉ có thể nhận một dãy những *trị gián đoạn* xác định bởi *số lượng tử dao động* v :

$$E_v = hv_e \left(v + \frac{1}{2} \right); v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

Những mức năng lượng dao động E_v được biểu thị trên H.11.5 bằng những đường thẳng ngang. Các mức phân bố cách đều nhau, khoảng cách giữa hai mức cạnh nhau luôn luôn bằng hv_e .

Năng lượng của mức thấp nhất ($v = 0$) gọi là *năng lượng dao động không* và bằng $E_0 = (1/2) hv_e$.

Hàm dao động điều hoà ψ_v được xác định bởi số lượng tử dao động $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ và biểu thị qua đa thức Hecmit. Biểu thức này phức tạp. Chỉ cần chú ý là ứng với mỗi trị của v có một hàm ψ_v , số nút của hàm này bằng đúng số lượng tử v .

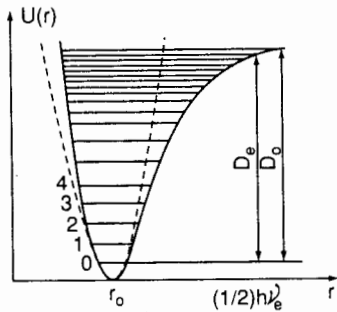


H.11.6 – a) Hàm dao động ψ_v và b) mật độ xác suất ψ_v^2 tương ứng với các mức năng lượng E_v của dao động tử điều hoà tuyến tính.

2. Dao động không điều hoà của phân tử 2 nguyên tử. Sự phân li phân tử

a) Đường cong thế năng thực

Mẫu dao động tử điều hoà tuyến tính chỉ có thể áp dụng gần đúng cho một vài dao động thấp nhất có biên độ còn nhỏ, ở gần cực tiểu của đường cong thế năng. Đường cong dạng parabol không thể giải thích



H.11.7 – Đường cong thế năng thực và những mức dao động thực của phân tử 2 nguyên tử (đường parabol chấm chấm là đường cong thế năng giả định khi dao động là điều hoà).

thế năng tới trạng thái bắt đầu phân li (đường tiệm cận của đường cong thế năng).

• *Năng lượng phân li D_0* ứng với khoảng cách từ trạng thái cơ bản của phân tử (cấu hình e cơ bản và mức dao động thấp nhất $v = 0$) đến trạng thái bắt đầu phân li. Các nhà hoá học thường dùng năng lượng phân li D_0 . Giữa D_e và D_0 có hệ thức.

$$D_e = D_0 + (1/2) h v_e$$

c) *Năng lượng dao động thực của phân tử*

Năng lượng dao động thực của phân tử 2 nguyên tử có thể biểu thị bằng phương trình kinh nghiệm :

$$E_{\text{dd}} = E_v = h v_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h v_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (12)$$

trong đó x_e là hệ số không điều hoà. Từ (12) suy ra hiệu ΔE_{dd} giữa 2 mức v và v' ($v' > v$) :

$$\Delta E_{\text{dd}} = h v_e (v' - v) [1 - (v' + v + 1) x_e] \quad (13)$$

hiệu ứng làm yếu liên kết và khả năng phân li phân tử thành nguyên tử khi biên độ dao động tăng.

Nói chung dao động thực của phân tử không phải là dao động điều hoà. Đường biểu diễn thế năng theo khoảng cách r giữa 2 hạt nhân không phải là một parabol mà có dạng như trên H.11.7.

b) *Năng lượng phân li của phân tử 2 nguyên tử*

Từ đường cong thế năng thực có thể định nghĩa hai năng lượng phân li :

• *Năng lượng phân li D_e* ứng với khoảng cách từ cực tiểu của đường cong

Nếu 2 mức ở cạnh nhau ($v' = v + 1$), ta được :

$$\Delta E_{dd} = h\nu_e [1 - 2(v + 1) x_e] \quad (14)$$

Biểu thức này cho ta thấy khi v tăng dần thì hiệu ΔE_{dd} giữa 2 mức cạnh nhau giảm dần và cuối cùng bằng không, tức là các mức sát dần vào nhau (H.11.7). Như vậy năng lượng dao động không thể vượt quá một giới hạn nào đó. Giới hạn này chính là năng lượng phân li D_e .

d) *Hàm Moócxơ* (Morse, 1929)

Đây là hàm kinh nghiệm đơn giản nhất mô tả gần đúng khá tốt đường cong thế năng thực của phân tử 2 nguyên tử. Nó có dạng :

$$U(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_0)]\}^2 \quad (15)$$

a là một hằng số đặc trưng cho phân tử. Hàm Moócxơ cũng có thể viết, với $q = r - r_0$:

$$U(r) = D_e (1 - e^{-aq})^2 \quad (16)$$

Sự giải phương trình Srôđingơ (10) trong đó hàm thế năng dao động điều hoà $(1/2)kq^2$ được thay bằng hàm Moócxơ (16) sẽ cho phép tìm được năng lượng dao động không điều hoà :

$$E_{dd} = E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_e)^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (17)$$

So sánh hệ thức này với (12) ta được :

$$x_e = \frac{h\nu_e}{4D_e} \quad \text{hoặc} \quad D_e = \frac{h\nu_e}{4x_e} \quad (18)$$

3. Phổ dao động quay của phân tử 2 nguyên tử

Trong thực tế đối với phân tử 2 nguyên tử và nhiều nguyên tử, ít khi quan sát được phổ dao động thuần túy bởi vì nói chung khi có sự thay đổi trạng thái dao động thì trạng thái quay cũng thay đổi. Phổ sinh ra do sự thay đổi đồng thời cả hai dạng năng lượng đó của phân tử khi trạng thái \bar{v} không thay đổi gọi là *phổ dao động quay*, phổ này thường xuất hiện ở vùng hồng ngoại gần.

a) Cấu trúc dao động của phổ dao động quay của phân tử 2 nguyên tử

Để nêu bật cấu trúc dao động của phổ, tạm thời ta hãy gác một bên sự thay đổi trạng thái quay của phân tử.

Nếu dao động của phân tử 2 nguyên tử là dao động điều hoà thì chuyển dời giữa các mức dao động tuân theo quy tắc chọn lọc $\Delta v = \pm 1$. Khi đó dễ thấy rằng bất cứ chuyển dời được phép nào của phân tử – dao động tử điều hoà cũng chỉ cho một vạch duy nhất có tần số ν_{dd} bằng tần số dao động riêng ν_e của dao động tử điều hoà :

$$\nu_{dd} = \frac{\Delta E_{dd}}{h} = \frac{E_{v+1} - E_v}{h} = \nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Nhưng thực ra, dao động của phân tử là dao động không điều hoà. Khi đó quy tắc chọn lọc là $\Delta v = v' - v =$ bất kì, tức là mọi chuyển dời giữa các mức v và v' bất kì đều được phép ($\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). Do đó phổ dao động (giả thiết không có sự thay đổi trạng thái quay) là một tập hợp nhiều dãy vạch, mỗi dãy ứng với những chuyển dời từ một mức dao động xác định đến các mức khác, mỗi vạch của dãy có tần số ν_{dd} suy ra từ (13) :

$$\nu_{dd} = \frac{\Delta E_{dd}}{h} = \nu_e (v' - v) [1 - (v' + v + 1)x_e] \quad (19)$$

Dãy thu được do những chuyển dời từ mức dao động cơ bản ($v = 0$) lên những mức cao hơn ($v' = 1, 2, 3, \dots$) (phổ hấp thụ) gọi là *dãy cơ bản* hay *dãy không*, đối với dãy này (19) trở thành :

$$\nu_{dd}(0, v') = v'\nu_e - v'(v' + 1)x_e\nu_e \quad (20)$$

và ta được một tập hợp những vạch như sau :

$$\nu_1 = \nu_{0 \rightarrow 1} = \nu_e - 2x_e\nu_e$$

$$\nu_2 = \nu_{0 \rightarrow 2} = 2\nu_e - 6x_e\nu_e$$

$$\nu_3 = \nu_{0 \rightarrow 3} = 3\nu_e - 12x_e\nu_e$$

$$\nu_4 = \nu_{0 \rightarrow 4} = 4\nu_e - 20x_e\nu_e, \dots$$

Vạch $v_0 \rightarrow 1$ thường gọi là "âm cơ bản", các vạch khác có tần số cao hơn, $v_0 \rightarrow 2, v_0 \rightarrow 3, \dots$ gọi là "hoạ âm" thứ nhất, thứ hai, v.v..

Những dãy khác cũng có cấu trúc tương tự. Ở mỗi dãy khoảng cách giữa hai vạch cạnh nhau giảm dần khi v' tăng nghĩa là khi tần số tăng. Thí dụ đối với dãy không :

$$\Delta v_1 = v_2 - v_1 = v_e - 4x_e v_e$$

$$\Delta v_2 = v_3 - v_2 = v_e - 6x_e v_e$$

$$\Delta v_3 = v_4 - v_3 = v_e - 8x_e v_e$$

Tuy nhiên hiệu giữa các hiệu đó lại là một hằng số :

$$\Delta(\Delta v) = \Delta v_1 - \Delta v_2 = \Delta v_2 - \Delta v_3 = 2x_e v_e = hv_e^2/2D_e \quad (21)$$

Từ đó suy ra một phương pháp đơn giản để xác định *năng lượng phân li* D_e của phân tử 2 nguyên tử dựa vào sự phân tích cấu trúc dao động của phổ hồng ngoại.

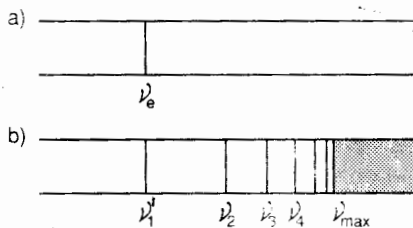
Trong mỗi dãy, các vạch sít dần vào nhau về phía tần số cao và cuối cùng tiến tới một giới hạn v_{\max} ứng với sự phân li phân tử (H.11.8).

b) *Cấu trúc quay của phổ dao động quay*

Như đã nói, phổ dao động quay sinh ra do sự chồng chất

những lượng tử quay và lượng tử dao động. Hiệu ΔE_{dd} giữa các mức dao động thấp lớn hơn nhiều (khoảng 100 lần) so với hiệu ΔE_{qy} giữa các mức quay thấp, do đó cấu trúc dao động của phổ về cơ bản không bị xâm phạm. Nhưng mỗi vạch v_{dd} bây giờ biến thành một *dám* tức là một tập hợp nhiều vạch nhỏ rất gần nhau có tần số :

$$v = \frac{\Delta E_{dd}}{h} + \frac{\Delta E_{qy}}{h} = v_{dd} + v_{qy}$$



H.11.8 - Sơ đồ cấu trúc dao động trong phổ của dao động từ a) điều hoà b) không điều hoà (phần gạch chéo là vùng liên tục).

Đối với v_{dd} ta dùng hệ thức (19), còn đối với v_{qy} , để đơn giản, ta dùng mẫu quay tử cứng, tức là dùng hệ thức (6) như thế sẽ được :

$$v = v_{dd} + B [J'(J' + 1) - J(J + 1)] \quad (22)$$

Đối với một đám đã cho, đặc trưng bằng những số lượng tử dao động v và v' đã cho tức là có $v_{dd} = \text{const}$, ta áp dụng quy tắc chọn lọc $\Delta J = \pm 1$ đối với số lượng tử dao động J , sẽ được 2 nhóm vạch. Một nhóm ứng với $J' = J + 1$ gọi là *nhánh R* và nhóm thứ 2 ứng với $J' = J - 1$ gọi là *nhánh P* của đám.

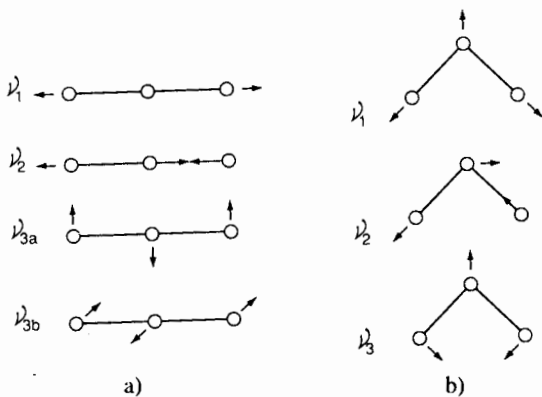
11.4. DAO ĐỘNG VÀ PHỔ DAO ĐỘNG QUAY CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

1. Dao động chuẩn

Trong phân tử nhiều nguyên tử, dao động của các hạt nhân xung quanh những vị trí cân bằng của chúng rất phức tạp nhưng có thể phân tích gần đúng thành một số hữu hạn những dao động nhỏ, điều hoà, đơn giản gọi là *dao động chuẩn* hay *dao động cơ bản*.

Đối với *phân tử n nguyên tử không thẳng*, số dao động chuẩn bằng $3n - 6$ (vị trí của mỗi nguyên tử trong không gian xác định bằng 3 toạ độ độc lập, vậy hệ có $3n$ bậc tự do trong đó có 3 bậc tự do dùng để xác định chuyển động tịnh tiến và 3 bậc tự do để xác định định chuyển động quay của phân tử, như vậy còn $3n - 6$ bậc tự do dao động). *Phân tử n nguyên tử thẳng* chỉ có 2 bậc tự do quay, do đó số bậc tự do dao động và số dao động chuẩn bằng $3n - 5$. H.11.9 trình bày các dao động chuẩn của phân tử 3 nguyên tử thẳng và không thẳng.

Nếu mỗi dao động chuẩn có một tần số dao động riêng thì dao động là *không suy biến*. Nếu ứng với cùng một tần số có nhiều dao động chuẩn khác nhau thì dao động là *suy biến*.



H.11.9 – Các dao động chuẩn của phân tử 3 nguyên tử thẳng (a) và không thẳng (b).

2. Phân loại dao động chuẩn

Đặc trưng cơ bản của dao động chuẩn là tần số chuẩn và dạng của dao động chuẩn, thể hiện bằng sự thay đổi độ dài liên kết và góc liên kết. Từ đó ta chia dao động chuẩn thành hai loại : dao động hoá trị và dao động biến dạng.

Dao động hoá trị là dao động chủ yếu làm thay đổi độ dài liên kết còn góc liên kết hầu như không thay đổi.

Thí dụ : dao động v_1, v_2 ở H.11.9a.

Dao động biến dạng là dao động chủ yếu làm thay đổi góc liên kết, còn độ dài liên kết hầu như không đổi. Thí dụ dao động v_{3a}, v_{3b} ở H.11.9a và v_3 ở H.11.9b.

Về nguyên tắc, khi xét quá trình dao động, không xét sự tịnh tiến và sự quay của phân tử nên trên H.11.9 các mũi tên chỉ hướng và biên độ dao động của nguyên tử phải chọn sao cho tổng vectơ của chúng bằng không.

Trong các dao động chuẩn ở H.11.9a, dao động v_{3a} , và v_{3b} là *suy biến bậc hai*, có cùng tần số, cùng ứng với một mức năng lượng.

3. Mức năng lượng dao động chuẩn

Mỗi dao động chuẩn i của phân tử là một dao động điều hoà, mức năng lượng của nó là :

$$E_v^{(i)} = hv_c^{(i)} \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

$v_c^{(i)}$ là tần số chuẩn, v_i là số lượng tử dao động chuẩn thứ i . Biểu thức trên chỉ đúng khi biên độ dao động không lớn.

4. Phổ dao động quay

Trạng thái dao động quay là trạng thái tổ hợp của các mức dao động và các mức quay. Nhưng khoảng cách giữa các mức dao động thấp lớn hơn nhiều so với khoảng cách giữa các mức quay thấp, nên ta có thể coi sự quay là *nhều loạn* của chuyển động dao động.

Đối với những phân tử nhỏ có đối xứng nhất định, có thể dùng bảng đặc biểu để xác định các dao động chuẩn. Nói chung mỗi dao động chuẩn ứng với một vạch trong phổ hồng ngoại. Nhưng không phải tất cả các dao động chuẩn đều xuất hiện trên phổ hồng ngoại vì có tần số dao động chuẩn bị suy biến và có dao động hoá trị đối xứng không làm thay đổi momen lưỡng cực của phân tử. Thí dụ phân tử CO_2 thẳng có $v_1 = 1345\text{cm}^{-1}$, $v_2 = 2350\text{cm}^{-1}$, $v_{3a} = v_{3b} = 668\text{cm}^{-1}$, nhưng trên phổ hồng ngoại chỉ xuất hiện hai vạch 2350cm^{-1} và 668cm^{-1} vì v_1 là dao động hoá trị đối xứng, v_{3a} và v_{3b} bị suy biến (H.11.9a).

Trong thực tế, nhiều phân tử lớn chứa các nhóm nguyên tử như nhau, thí dụ các nhóm $-\text{CH}_2-$ trong parafin, cho nên số vạch phổ ít hơn nhiều so với số vạch chuẩn xác định theo số bậc tự do dao động. Mỗi nhóm chứa nguyên tử đều có một tần số dao động nhất định gần như không thay đổi ở trong các phân tử khác nhau. Các vạch phổ hồng ngoại tương ứng của chúng được gọi là các *vạch đặc trưng* dùng để phân tích định

tính các chất. Thí dụ vạch của nhóm C = O vào khoảng 1700cm^{-1} , của nhóm OH gần 3600cm^{-1} , nối đôi khoảng 1650cm^{-1} , nối ba khoảng 2200cm^{-1} .

11.5. PHỔ \bar{e} HAY PHỔ TỬ NGOẠI VÀ NHÌN THẤY CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

Sự chuyển mức năng lượng giữa các trạng thái \bar{e} của phân tử 2 hay nhiều nguyên tử ứng với vùng phổ tử ngoại (UV, tiếng Anh ultra violet) và nhìn thấy nên các phổ này gọi chung là *phổ \bar{e}* . Phổ \bar{e} nằm trong khoảng độ dài sóng $100 - 800\text{ nm}$ ($1\text{ nm} = 10\text{ \AA}$). Từ $200 - 400\text{ nm}$ là vùng tử ngoại gần, dưới 100 nm là vùng tử ngoại xa hay tử ngoại chân không, từ $400 - 800\text{ nm}$ là vùng phổ nhìn thấy. Trước hết ta xét phổ \bar{e} của phân tử 2 nguyên tử.

1. Trạng thái \bar{e} của phân tử 2 nguyên tử

Các phân tử này thuộc nhóm điểm $C_{\infty v}$ hoặc $D_{\infty h}$. Trạng thái \bar{e} của chúng được đặc trưng trước hết bằng số lượng tử Λ

Nếu $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$

trạng thái \bar{e} gọi là : $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Riêng trạng thái Σ còn phân ra thành Σ^+ và Σ^- và các phân tử thuộc nhóm $D_{\infty h}$ còn có những trạng thái chẵn (g) và lẻ (u).

	$ \Lambda $	0	0	1	2
Trạng thái \bar{e}	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nhóm } C_{\infty v} \\ \text{Nhóm } D_{\infty h} \end{array} \right.$	Σ^+	Σ^-	Π	Δ
		$\Sigma_g^+ \Sigma_u^+$	$\Sigma_g^- \Sigma_u^-$	$\Pi_g \Pi_u$	$\Delta_g \Delta_u$

Mỗi trạng thái \bar{e} của phân tử còn được đặc trưng bằng độ bội $2S + 1$. S là số lượng tử spin tổng (gọi tắt là spin tổng). Độ bội ghi ở phía trên bên trái, kí hiệu của trạng thái, thí dụ $^1\Sigma_g^+$, $^3\Pi_u$, v.v...

2. Quy tắc chọn lọc đối với chuyển dời \bar{e} trong phân tử 2 nguyên tử

Trong phổ \bar{e} của phân tử 2 nguyên tử, các chuyển dời \bar{e} phải tuân theo những quy tắc chọn lọc sau :

a) $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$. Vậy những chuyển dời được phép là $\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Pi \leftrightarrow \Pi, \Delta \leftrightarrow \Delta, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Delta$, còn chuyển dời $\Sigma \leftrightarrow \Delta$ bị cấm.

b) Chỉ được phép những chuyển dời giữa các trạng thái Σ cùng dấu tức là $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ hoặc $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$, còn $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ thì bị cấm.

Tuy nhiên chuyển dời $\Sigma^+ \leftrightarrow \Pi$ và $\Sigma^- \leftrightarrow \Pi$ đều được phép.

c) Đối với spin tổng S, quy tắc chọn lọc là $\Delta S = 0$ (tuy nhiên đôi khi $\Delta S = 1$ cũng được phép)

d) Đối với phân tử có *tâm đối xứng*, quy tắc chọn lọc là :

g (chẵn \leftrightarrow u (lẻ) được phép

3. Cấu trúc chung của phổ \bar{e} của phân tử 2 nguyên tử

Mỗi trạng thái \bar{e} ứng với một đường cong thế năng $U(r)$ tức là ứng với một tần số dao động riêng ν_e của phân tử. Khi phân tử chuyển động sang trạng thái \bar{e} khác thì hằng số lực k thay đổi, do đó tần số dao động riêng ν_e cũng thay đổi [xem (9)]. Khoảng cách cân bằng r_0 giữa 2 hạt nhân thay đổi, mômen quán tính I thay đổi [xem (5)] nên trạng thái quay cũng thay đổi.

Mỗi trạng thái \bar{e} của phân tử ứng với một tập hợp nhiều mức dao động và mỗi mức dao động lại ứng với một tập hợp nhiều mức quay. Ở mỗi trạng thái đó, năng lượng toàn phần của phân tử có thể coi gần đúng bằng :

$$E = E_{el} + E_{dd} + E_{qy}$$

Vì khi trạng thái \bar{e} của phân tử thay đổi, những trạng thái dao động và quay cũng thay đổi đồng thời cho nên ta sẽ được phổ electron – dao

động - quay thường chỉ gọi ngắn gọn là *phổ* \bar{e} của phân tử. Mỗi vạch của phổ này có tần số:

$$v = \frac{(E'_{el} + E'_{dd} + E'_{qy}) - (E_{el} + E_{dd} + E_{qy})}{h} = v_{el} + v_{dd} + v_{qy}$$

trong đó:

$$v_{el} = \frac{E'_{el} - E_{el}}{h}; \quad v_{dd} = \frac{E'_{dd} - E_{dd}}{h}; \quad v_{qy} = \frac{E'_{qy} - E_{qy}}{h}$$

Các chuyển dời \bar{e} từ E_{el} lên E'_{el} phải tuân theo những quy tắc chọn lọc đã nói ở trên. Còn mọi chuyển dời giữa các mức dao động khác nhau thuộc 2 trạng thái \bar{e} E_{el} và E'_{el} đều được phép. Đối với chuyển dời giữa các mức quay, quy tắc chọn lọc là:

$\Delta J = J' - J = \pm 1, 0$ (trừ trường hợp $J' = J = 0$), J thuộc trạng thái \bar{e} E_{el} , J' thuộc trạng thái E'_{el} .

Đại lượng v_{dd} đặc trưng cho cấu trúc dao động (*dám*) của phổ; đại lượng v_{qy} đặc trưng cho cấu trúc quay hay cấu trúc tinh tế của *dám*. Đối với phổ \bar{e} thường chỉ xét cấu trúc dao động là đủ.

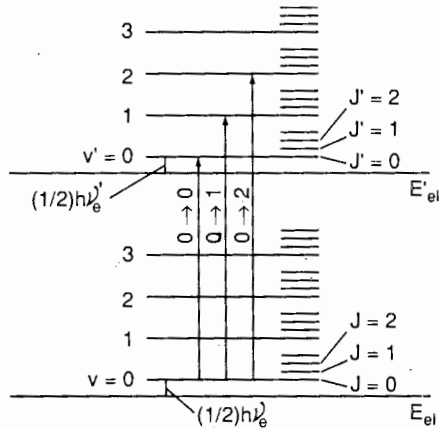
4. Cấu trúc dao động của phổ \bar{e}

Khi không xét v_{qy} thì:

$$v = v_{ed} = v_{el} + v_{dd}$$

(ed = electron - dao động)

Phổ chỉ gồm những tần số giả định v_{ed} đó gọi là *phổ* \bar{e} *dao động*. Thực ra vì còn có sự thay đổi trạng thái quay cho nên mỗi vạch v_{ed} sẽ biến thành một *dám* những vạch rất gần nhau có cấu trúc quay (ta sẽ không xét).

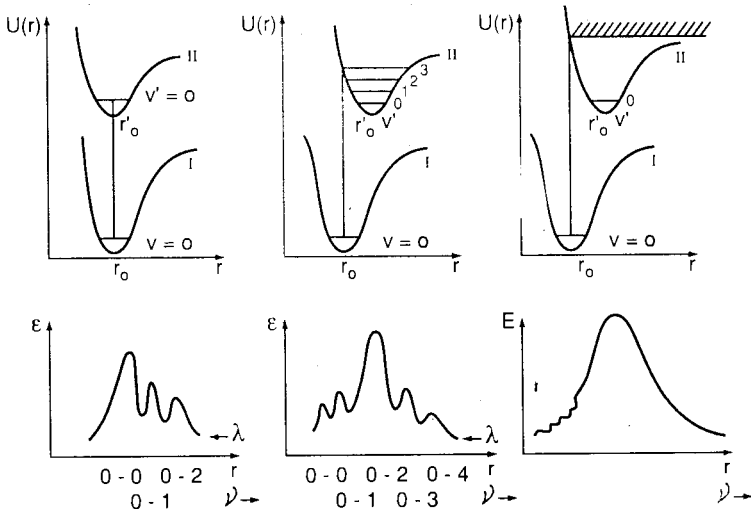


H.11.10 - Những trạng thái dao động và quay ứng với những trạng thái E_{el} và E'_{el} (sơ đồ 3 chuyển dời quy định cấu trúc dao động của *dám*).

H.11.10 trình bày 3 chuyển dời $v \rightarrow v'$ ($0 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2$) đối với phổ $\bar{\epsilon}$ hấp thụ.

5. Sự phân bố cường độ trong những đám dao động. Nguyên lí Frãng – Condon (1925)

Electron chuyển động nhanh hơn dao động của hạt nhân hàng nghìn lần cho nên có thể chấp nhận rằng vị trí và tốc độ dao động của hạt nhân không thay đổi trong khoảng thời gian $\bar{\epsilon}$ dời chuyển từ mức này đến mức khác trong phân tử. Đó là nội dung của nguyên lí Frãng – Condon (Franck – Condon).



H.11.11 – Chuyển dời dao động có xác suất lớn nhất ở dãy $v = 0$ từ trạng thái e cơ bản lên trạng thái e kích thích (đồ thị trên). Sự phân bố cường độ trong đám dao động (đồ thị dưới).

Nguyên lí này cho phép xác định dời chuyển dao động nào có xác suất lớn nhất. Muốn vậy, vẽ đồ thị biểu diễn đường cong thế năng của phân tử 2 nguyên tử ở trạng thái $\bar{\epsilon}$ cơ bản (I) và ở trạng thái $\bar{\epsilon}$ kích thích (II), đường cong (II) này thường nông hơn (I). Theo nguyên lí Frãng – Condon, trong thời gian chuyển dời $\bar{\epsilon}$ từ I lên II, khoảng cách r

giữa 2 hạt nhân không thay đổi do đó mọi chuyển dời từ I đến II đều có thể biểu thị bằng những mũi tên thẳng đứng, mỗi mũi tên nối liền 2 điểm của đường cong I và II có r như nhau. Ta đã biết là khi phân tử ở vào trạng thái dao động cơ bản (thấp nhất) ứng với $v = 0$ thì hàm sóng dao động cơ bản (thấp nhất) ứng với $v = 0$ thì hàm sóng dao động và mật độ xác suất có trị cực đại ở trung điểm của dao động, tức là tại $r = r_0$. Mũi tên xuất phát từ điểm này sẽ xác định dời chuyển dao động có xác suất lớn nhất. Có ba khả năng tùy thuộc vào vị trí tương đối của đường cong thế năng I và II trình bày trên H.11.11.

a) Khoảng cách cân bằng giữa 2 hạt nhân ở trạng thái \bar{e} cơ bản (r_0) và ở trạng thái \bar{e} kích thích (r'_0) coi như bằng nhau $r_0 = r'_0$. Khi ấy mũi tên xuất phát từ r_0 ($v = 0$) sẽ gặp r'_0 ($v' = 0$), vậy chuyển dời dao động $0 \rightarrow 0$ có xác suất lớn nhất, nói cách khác vạch $0 - 0$ có cường độ cực đại, các vạch $0 - 1, 0 - 2, 0 - 3, \dots$ có cường độ yếu dần. Thí dụ : phổ oxi của khí quyển quan sát được trong phần đỏ của phổ mặt trời.

b) Trường hợp trên ít gặp. Trường hợp thường gặp là $r'_0 > r_0$. Khi đó mũi tên xuất phát từ r_0 ($v = 0$) sẽ không gặp đường cong II tại điểm ứng với $v' = 0$ mà tại điểm ứng với $v' > 0$, thí dụ $v' = 2$. Khi đó vạch $0 - 2$ sẽ có cường độ cực đại, các vạch $0 - 0, 0 - 1, 0 - 3, 0 - 4, \dots$ yếu hơn. Thí dụ : phổ \bar{e} của phân tử CO.

c) Đường cong II dịch mạnh về bên phải đường cong I tức là $r'_0 \gg r_0$. Khi ấy xác suất chuyển dời lớn nhất ở vùng phân li của đường cong thế năng II nên phổ là liên tục, có một vạch cực đại. Trạng thái kích thích đạt được là không bền và quá trình hấp thụ ánh sáng sẽ kết thúc bằng sự phân li phân tử (quang phân li). Thí dụ: phổ \bar{e} của phân tử I_2 .

11.6. PHỔ \bar{e} CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

1. Trạng thái \bar{e} của phân tử nhiều nguyên tử

Mọi phân tử đều thuộc một nhóm điểm nhất định. Trong trường hợp chung, người ta dùng chữ *in lớn của BKK của nhóm điểm để kí hiệu các*

trạng thái \bar{e} khả dĩ của phân tử và chữ nhỏ tương ứng để chỉ các MO. Đó là sự phân loại theo tính đối xứng không gian. Đối với trạng thái \bar{e} của phân tử, để đầy đủ, còn ghi thêm độ bội ($2S + 1$) ở trên, bên trái kí hiệu của trạng thái.

Các MO còn được phân loại thành MO σ , π , MO lk (liên kết), MO plk (phản liên kết) kí hiệu bằng dấu *, MO klk (không liên kết) kí hiệu là n.

Xét một thí dụ cụ thể. Nhóm điểm C_{2v} có các BBK : A_1, A_2, B_1, B_2 . Phân tử H_2O thuộc nhóm C_{2v} (xem mục 10.5) có các MO xếp theo thứ tự tăng năng lượng như sau : $a_1^{lk} < b_2^{lk} < a_1 < b_1 < a_1^* < b_2^*$. Các MO đó đều là σ - MO; a_1 là MO hữu klk. Cấu hình \bar{e} của H_2O ở trạng thái cơ bản là $(a_1^{lk})^2(b_2^{lk})^2(a_1)^2(b_1)^2$ (vỏ kín). Cấu hình \bar{e} có vỏ kín của phân tử bao giờ cũng thuộc BBK đơn vị, tức BBK A_1 đối với nhóm C_{2v} và có spin tổng $S = 0$, độ bội $2S + 1 = 1$, vậy cấu hình \bar{e} cơ bản của H_2O chỉ sinh ra 1 trạng thái \bar{e} (cũng gọi là số hạng phân tử) kí hiệu là 1A_1 . H_2O có thể có những cấu hình \bar{e} kích thích như sau :

$$(a_1^{lk})^2(b_2^{lk})^2(a_1)^2(b_1)^1(b_2^*)^1 \quad (I)$$

$$(a_1^{lk})^2(b_2^{lk})^2(a_1)^2(b_1)^1(a_1^*)^1 \quad (II)$$

Để xác định những trạng thái \bar{e} (những số hạng phân tử) của mỗi cấu hình \bar{e} , không cần xét những vỏ kín, chỉ xét những vỏ chưa kín (chưa điền đầy) và lập tích trực tiếp các BBK ứng với những MO chỉ có 1 \bar{e} .

Khi đó cấu hình kích thích (I) có thể viết là $(b_1)^1(b_2^*)^1$. Tích trực tiếp các BBK tương ứng là $B_1 \times B_2 = A_2$. Đối với 2 \bar{e} độc thân, spin tổng S có thể bằng $S = 0$ hoặc $S = 1$. Vậy cấu hình (I) sinh ra 2 trạng thái \bar{e} (2 số hạng phân tử) là 1A_2 và 3A_2 . Theo quy tắc Hun, số hạng 3A_2 có năng lượng thấp hơn 1A_2 . Nhưng cả hai chuyển dời \bar{e} từ trạng thái cơ bản 1A_1 lên trạng thái kích thích 3A_2 hay 1A_2 đều bị cấm vì $A_1 \times A_2 = A_2$ và BBK A_2 không ứng với một toạ độ x, y, z nào (xem bảng đặc biểu 7.4 của nhóm C_{2v}).

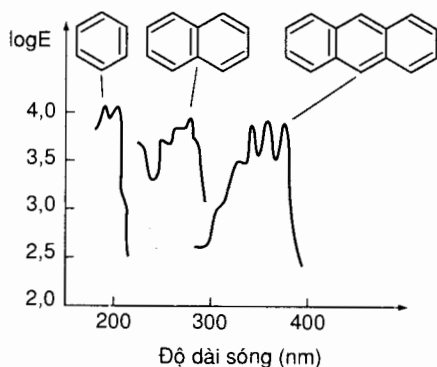
Cấu hình kích thích (II) có thể viết là $(b_1)^1(a_1)^1$. Tích trực tiếp các BBK tương ứng là $B_1 \times A_1 = B_1$. Vậy cấu hình (II) sinh ra 2 trạng thái \bar{e} là 1B_1 và 3B_1 . Chỉ chuyển dời \bar{e} từ trạng thái cơ bản 1A_1 lên trạng thái kích thích 1B_1 mới được phép vì có cùng spin tổng $S = 0$ và tích trực tiếp $A_1 \times B_1 = B_1$, BBK B_1 có tọa độ x là cơ sở (do đó momen chuyển dời $\bar{Q} \neq 0$).

2. Phổ \bar{e} của phân tử nhiều nguyên tử

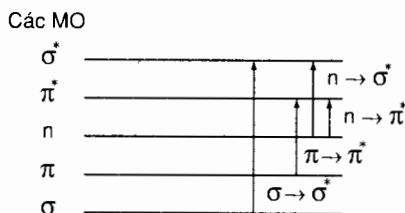
Đối với các phân tử đơn giản gồm 3, 4, 5 nguyên tử còn có thể quan sát thấy cấu trúc phổ electron dao động – quay như ở phân tử 2 nguyên tử, nhưng chuyển sang pha lỏng, thì cấu trúc quay bắt đầu nhòe đi.

Đối với phân tử nhiều nguyên tử hơn nhưng chưa phức tạp lắm, cấu trúc quay hoà vào nhau, chỉ còn quan sát được một dãy những cực đại dao động riêng biệt (xem H.11.12). Với những phân tử phức tạp, chỉ còn quan sát được đám hấp thụ rộng phân bố ở những vùng phổ khác nhau, tính riêng biệt của phổ \bar{e} bị biến mất. (Tuy nhiên đối với phức chất, phổ \bar{e} có những đám vạch rõ rệt, xem chương XVIII).

Phổ \bar{e} thường được hệ thống hoá theo loại MO có chứa các \bar{e} hoá trị. Tùy theo electron dời chuyển từ MO này lên MO khác mà chia thành các dời chuyển: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (xem H.11.13).



H.11.2. – Phổ UV của một số chất có vòng benzen ngưng tụ



H.11.13 – Các dời chuyển \bar{e} trong phân tử hữu cơ.

Năng lượng lớn nhất ứng với dời chuyển $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ở vùng tử ngoại xa (hay tử ngoại chân không). Đám phổ của dời chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ có năng lượng nhỏ hơn xuất hiện ở vùng tử ngoại gần và vùng nhìn thấy, còn $n \rightarrow \sigma^*$ ở vùng tử ngoại xa.

Một số nhóm trong các phân tử hữu cơ có khả năng hấp thụ bức xạ ở vùng tử ngoại gần và vùng nhìn thấy của phổ $\bar{\epsilon}$ được gọi là *crômôpho*. Bằng các số liệu thực nghiệm, người ta đã lập được bảng các λ_{\max} đầu tiên của các crômôpho, dùng trong phân tích cấu tạo các chất hữu cơ.

Phổ tử ngoại và nhìn thấy có độ nhạy rất cao, chỉ cần một phần trăm miligam của một chất là có thể tiến hành phân tích định tính chất đó được. Phương pháp này cho phép xác định chính xác hằng số phân li axit – bazơ, nó được dùng rộng rãi để nghiên cứu tương tác cho – nhận. Tuy nhiên, phương pháp này bị hạn chế là chủ yếu nghiên cứu các chất có các nhóm crômôpho.

11.7. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (CHTHN, viết tắt theo tiếng Anh là NMR, nuclear magnetic resonance) là một trong những phương pháp vật lí quan trọng nhất nghiên cứu cấu trúc phân tử, tương tác phân tử, động học và cơ chế phản ứng hoá học.

1. Spin và momen từ hạt nhân

Vectơ momen động spin $\vec{h} \vec{I}$ của hạt nhân nguyên tử có độ lớn $h |\vec{I}|$ với :

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)} \quad (23)$$

I là số lượng tử spin hạt nhân, thường cũng gọi là *spin hạt nhân* I là số nguyên (0, 1, 2,...) đối với hạt nhân có số khối A chẵn⁽¹⁾ (số khối A bằng tổng số proton và neutron của hạt nhân) và là số nửa nguyên

(1) $I = 0$ đối với hạt nhân có số khối A chẵn và số thứ tự nguyên tử Z cũng chẵn.

(1/2, 3/2...) đối với A lẻ (trị của A ghi ở phía trên bên trái kí hiệu của hạt nhân). Thí dụ :

Hạt nhân	^1H	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{16}O	^{17}O
Spin I	1/2	0	1/2	1	0	5/2

Nói chung trong 280 đồng vị bền, gần một nửa có $I = 0$ (tức không có spin), số còn lại có I từ 1/2 đến 7. Hình chiếu hI_z của vectơ spin $h\vec{I}$ trên trục z, được xác định qua số lượng tử từ spin m_I .

$$I_z = m_I \quad (24)$$

m_I nhận một trong $2I + 1$ trị khác nhau, từ I đến $-I$, hai trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị :

$$I, I-1, I-2, \dots, -I$$

Như vậy trị cực đại của I_z bằng I , ($I_z^{\max} = I$). Trong CHTHN, người ta thường đặc trưng spin hạt nhân bằng hI , khi đó cần nhớ đại lượng này không phải là vectơ, chỉ là trị cực đại hình chiếu của vectơ $h\vec{I}$ trên trục z.

Đối với proton ^1H và mọi hạt nhân có $I = 1/2$, m_I chỉ có thể bằng $+1/2$ hoặc $-1/2$. Đối với những hạt nhân này, người ta gọi α là trạng thái của hạt nhân có $m_I = +1/2$ và β là trạng thái có $m_I = -1/2$. Khi không có từ trường ngoài, hai trạng thái này có cùng năng lượng.

Mọi hạt nhân có spin $I \neq 0$ đều có *momen từ*. Vectơ momen từ $\vec{\mu}$ của hạt nhân tỉ lệ với vectơ spin hạt nhân $h\vec{I}$ như sau :

$$\vec{\mu} = \gamma h \vec{I} \quad (25)$$

γ gọi là *hệ số từ cơ* hoặc *hệ số từ hồi chuyển*. Nếu $\gamma > 0$, hai vectơ $\vec{\mu}$ và \vec{I} định hướng cùng phía, nếu $\gamma < 0$, chúng định hướng ngược phía nhau. Đơn vị đo momen từ hạt nhân là *manhêton hạt nhân* β_N :

$$\beta_N = \frac{eh}{2Mc} = 0,505 \cdot 10^{-23} \text{ ec} / \sigma \text{cstet}$$

e là điện tích proton, M là khối lượng proton, c là tốc độ ánh sáng trong chân không. Manhêton hạt nhân bé hơn manhêton Bo 1836,1 lần.

Chú ý : thay cho $ec/\sigma c\text{stet}$ người ta cũng thường viết $ec/\text{gaoxơ}$ [trong hệ đơn vị CGSM, $\sigma c\text{stet}$ là đơn vị cường độ từ trường còn gaoxơ là đơn vị cảm ứng từ].

Hình chiếu μ_z của vectơ momen từ hạt nhân $\vec{\mu}$ trên trục z có dạng :

$$\mu_z = \gamma \hbar I_z \quad (26)$$

Trị cực đại của μ_z ứng với $I_z^{\text{max}} = I$. Đặt:

$$\mu = \mu_z^{\text{max}} = \gamma \hbar I_z^{\text{max}} \quad (27)$$

μ thường gọi là momen từ hạt nhân và đo trong đơn vị β_N .

Bảng 11.3

Một số đặc trưng của hạt nhân nguyên tử

Đồng vị	I	γ (rad.s ⁻¹ ec ⁻¹)	$\mu(\beta_N)$
¹ H	1/2	26753	2,79268
¹³ C	1/2	6728	0,7022
¹⁷ O	5/2	-3628	-1,8930
¹⁹ F	1/2	25179	2,6273
³¹ P	1/2	10840	1,1305

Các nhà hoá học quan tâm tới các đồng vị ¹H, ¹³C, ¹⁹F và ³¹P có I = 1/2, chúng có những tín hiệu cộng hưởng sắc nét. Dưới đây chỉ xét phổ CHTHN proton (¹H – NMR).

2. Điều kiện xuất hiện phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton

Khi không có từ trường ngoài thì trạng thái α và β của hạt nhân có spin I = 1/2 có cùng năng lượng (suy biến bậc 2). Sự suy biến này sẽ mất đi khi có tác dụng của từ trường ngoài.

Nếu đặt proton (hạt nhân trơ trụ của nguyên tử H) có I = 1/2 vào một từ trường ngoài đều \vec{H}_0 ($H_0 = |\vec{H}_0|$ là cường độ từ trường) thì có tương tác giữa momen từ $\vec{\mu}$ của proton và từ trường \vec{H}_0 , tương tác này biểu thị bằng hamintôniên $\hat{\mathcal{H}}$

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\vec{\mu}} \vec{H}_0 \quad (28)$$

Nếu chiều của từ trường trùng với chiều dương trục z thì:

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\mu_Z H_0 = -\gamma \hbar H_0 \hat{I}_Z \quad (29)$$

ở đây $\hbar \hat{I}_Z$ là toán tử thành phần z của momen spin hạt nhân. Các hàm spin α và β là hàm riêng của toán tử $\hbar \hat{I}_Z$ với trị riêng $+1/2$ và $-1/2$, do đó:

$$\widehat{\mathcal{H}}\alpha = -\gamma \hbar H_0 \hat{I}_Z\alpha = -(1/2)\gamma \hbar H_0\alpha \quad (30)$$

$$\widehat{\mathcal{H}}\beta = -\gamma \hbar H_0 \hat{I}_Z\beta = (1/2)\gamma \hbar H_0\beta$$

Từ đó :

$$E_\alpha = -(1/2)\gamma \hbar H_0; \quad E_\beta = (1/2)\gamma \hbar H_0$$

Vậy dưới tác dụng của từ trường ngoài H_0 , năng lượng của 2 trạng thái α và β lúc đầu suy biến, bây giờ tách ra thành 2 mức E_α và E_β khác nhau (xem hình 11.14). Vì proton có $\gamma > 0$ nên E_α là mức thấp, E_β là mức cao. Hiệu năng lượng giữa 2 mức đó là :

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma \hbar H_0 \quad (31)$$

ΔE sẽ càng lớn nếu H_0 càng lớn.

Khi có chuyển dời (giữa 2 mức đó) thì có sự hấp thụ hoặc giải phóng ΔE dưới dạng bức xạ điện từ có tần số ν xác định từ điều kiện $\Delta E = h\nu$, tức là :

$$h\nu = \gamma \hbar H_0 \text{ hoặc } \nu = \frac{1}{2\pi} \gamma H_0 \quad (32)$$

(32) gọi là *điều kiện cộng hưởng*.

Những chuyển dời đó có thể được gây ra bằng cách tác dụng lên hạt nhân một trường điện từ dao động có tần số ν thoả mãn điều kiện cộng hưởng (32).

Sự hấp thụ năng lượng $h\nu$ xảy ra khi vectơ từ \vec{H}_1 của trường điện từ \perp với từ trường \vec{H}_0 bởi vì chỉ trong điều kiện này mới thực hiện được

quy tắc chọn lọc $\Delta m_I = \pm 1$ (chuyển dời giữa các mức E_α và E_β mới được phép). Chú ý cần chọn $H_1 \ll H_0$ để cho các mức năng lượng E_α và E_β không thay đổi (và để tránh hiện tượng bão hoà).

Đối với proton ^1H , $\gamma = 26753$, nếu $H_0 = 10^4$ oerstet thì theo (32):

$$\nu = \frac{26753 \cdot 10^4}{2.3,1416} \approx 42,6 \text{ MHz}$$

Nếu muốn có $\nu = 40 \text{ MHz}$ thì phải chọn H_0 bằng :

$$H_0 = \frac{2\pi\nu}{\gamma} = \frac{2.3,1416 \cdot 40 \cdot 10^6}{26753} \approx 9394 \text{ oerstet}$$

Nói chung cường độ của từ trường H_0 thường có cỡ 10 – 50 kilô oerstet. Khi đó tần số của từ trường dao động H_1 cần cho chuyển dời sẽ nằm trong vùng sóng radiô (1 – 200 MHz).

Ngày nay các máy cộng hưởng từ proton độ phân giải cao có tần số làm việc 60, 80, 100, 200 MHz và hơn nữa.

3. Độ dịch chuyển hoá học (cũng gọi là độ dời hoá học).

Hệ thức (32) mới chỉ là điều kiện cộng hưởng đối với proton trơ trụi. Nhưng ta có vấn đề không phải với proton trơ trụi mà với proton trong phân tử. Trong phân tử, các hạt nhân nguyên tử không trơ trụi mà có các \bar{e} bao quanh và được liên kết với các hạt nhân khác. Khi hệ được đặt vào từ trường ngoài H_0 thì các \bar{e} bao quanh một proton i nào đó và các \bar{e} của những nguyên tử lân cận trong phân tử sẽ sinh ra tại vị trí của proton ấy một từ trường địa phương H' thường ngược chiều với từ trường ngoài H_0 ; $H' = -\sigma_i H_0$, σ_i là hằng số chắn đối với proton i , thường > 0 và rất bé, ($\sigma_i \approx$ từ 10^{-5} đến 10^{-7}). Vậy từ trường hiệu dụng H_{hd} tác dụng lên proton i trong phân tử thường hơi bé hơn H_0 và bằng:

$$H_{hd} = H_0 + H' = H_0(1 - \sigma_i) < H_0 \quad (33)$$

Vì vậy, điều kiện cộng hưởng đối với proton i trong phân tử là :

$$\nu_i = (1/2\pi)\gamma H_{hd} = (1/2\pi)\gamma H_0(1 - \sigma_i) \quad (34)$$

So sánh (34) với (32) ta thấy :

a) Nếu cố định H_0 thì ν_i (34) bé hơn ν (32) vì $\gamma = \text{const}$ đối với mọi proton bất kì (trơ trụi cô lập hay ở trong phân tử). Vậy tần số vạch cộng hưởng của proton i trong phân tử khác với tần số vạch cộng hưởng của proton trơ trụi. Hiện tượng này gọi là sự dịch chuyển hoá học. Từ (34) rút ra :

$$\sigma_i = 1 - (2\pi\nu_i/\gamma H_0) \quad (35)$$

Người ta thường đánh giá độ dịch chuyển hoá học của proton i không so với proton trơ trụi mà so với proton của một chất chuẩn R nào đó ($R = \text{référéncé}$) có hằng số chắn σ_R rất lớn so với hầu hết các chất khác :

$$\sigma_R = 1 - (2\pi\nu_R/\gamma H_0) \quad (36)$$

Độ dịch chuyển hoá học δ_i của proton i được định nghĩa là hiệu⁽¹⁾ giữa σ_R và σ_i :

$$\delta_i = \sigma_R - \sigma_i = \frac{2\pi}{\gamma H_0} (\nu_i - \nu_R) = \frac{\nu_i - \nu_R}{\nu} \quad (37)$$

Hiệu $\nu_i - \nu_R$ đo ra Hz còn $\nu = (1/2\pi) \gamma H_0$ đo ra MHz = 10^6 Hz, do đó, để thuận tiện, có thể viết :

$$\delta_i = (\sigma_R - \sigma_i) 10^6 \text{ ppm} = \left(\frac{\nu_i - \nu_R}{\nu} \right) 10^6 \text{ ppm} \quad (37a)$$

ppm = 10^{-6} = 1 phần triệu (tiếng Anh part per milion).

b) Nếu cố định tần số, tức là đặt $\nu_i = \nu = (1/2\pi) \gamma H_0 = \text{const}$ = tần số của từ trường dao động H_1 = tần số làm việc của máy (thí dụ giữ $\nu = 60$ MHz không đổi) thì phải làm thay đổi cường độ từ trường H_0 sao cho nó tăng lên tới trị H_i đối với proton i trong phân tử xét và tới trị H_R đối với proton trong chất chuẩn (còn H_0 là trị đối với proton trơ trụi). Ta có :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma H_0 = \frac{1}{2\pi} \gamma H_i (1 - \sigma_i) = \frac{1}{2\pi} \gamma H_R (1 - \sigma_R) \quad (38)$$

(1) Một số tác giả sử dụng định nghĩa $\delta_i = \sigma_i - \sigma_R$

Từ đó suy ra :

$$\sigma_i = \frac{H_i - H_0}{H_i} \approx \frac{H_i - H_0}{H_0} ; \sigma_R \approx \frac{H_R - H_0}{H_0} \quad (39)$$

$$\delta_i = \sigma_R - \sigma_i = \frac{H_R - H_i}{H_0} \quad (40)$$

$$\delta_i = (\sigma_R - \sigma_i) 10^6 \text{ ppm} = \left(\frac{H_R - H_i}{H_0} \right) 10^6 \text{ ppm} \quad (40a)$$

Vì σ_R và σ_i là những hằng số nên độ dịch chuyển hoá học của proton i so với proton trong chất chuẩn R, định nghĩa theo (37) hay (40) phải như nhau. Trong thực tế, các máy cộng hưởng từ proton thường được chế tạo với tần số làm việc cố định (60MHz hoặc 80MHz hoặc 100MHz, v.v..), do đó δ_i định nghĩa theo (40) là hợp lí, tuy nhiên, người ta vẫn dùng (37) vì sự đo tần số chính xác hơn sự đo cường độ từ trường rất nhiều.

Độ dịch chuyển hoá học δ_i là đại lượng không có thứ nguyên và không phụ thuộc vào tần số làm việc của máy. Nó là tham số quan trọng nhất của phổ CHTHN.

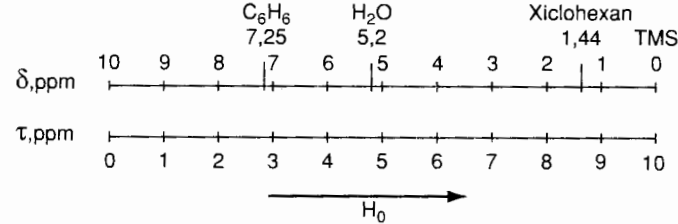
4. Thang độ dịch chuyển hoá học

Chất chuẩn R thường dùng là *tetrametylsilan* (viết tắt TMS) có công thức hoá học $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ tan được trong nhiều dung môi hữu cơ. Các proton của nó có hằng số chắn σ_R gần như lớn nhất so với các σ_i khác, vì vậy các δ_i thường có trị dương. Theo định nghĩa, δ_{TMS} của proton của TMS bằng không.

Thang độ dịch chuyển hoá học δ xếp theo thứ tự tăng từ phải sang trái, trong khi cường độ từ trường H_0 tăng từ trái sang phải. Đôi khi người ta còn dùng thang độ dịch chuyển hoá học τ (tô) xếp theo thứ tự ngược với thang δ :

$$\tau = 10 - \delta \quad (41)$$

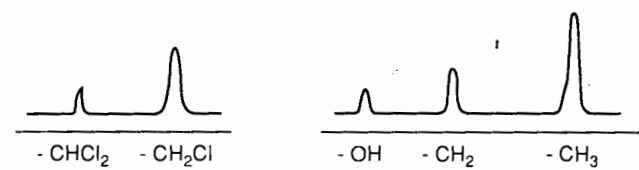
H.11.15 so sánh hai thang và ghi vị trí vạch cộng hưởng của một số dung môi và chất chuẩn.



H.11.15 – Thang độ dịch chuyển hoá học δ và τ .
Vị trí vạch cộng hưởng của một số dung môi và chất chuẩn.

Phổ CHT proton của các dung môi và chất chuẩn nói trên đều chỉ có 1 vạch, vì các proton trong phân tử các chất đó tương đương hoá học với nhau. Thí dụ trong phân tử TMS tức $(CH_3)_4Si$ có 12 proton tương đương, trong H_2O có 2 proton tương đương. Hạt nhân tương đương hoá học là hạt nhân cùng dạng, có độ dịch chuyển hoá học giống nhau.

Ghi chú. Phổ CHT proton cho thông tin về cấu trúc của phân tử khảo sát. Thí dụ đối với H.11.16, tỉ lệ diện tích của các vạch trên phổ phản ánh tỉ lệ số proton ứng với các vạch.



H.11.16 – Phổ CHT proton độ phân giải thấp của tricloetan $C_2H_3Cl_3$ và rượu C_2H_5OH .

Mặt khác vị trí của vạch phổ (độ dịch chuyển hoá học δ) càng ở phía trái chứng tỏ hằng số chắn σ của các proton i có vạch đó càng bé vì cường độ từ trường H_0 tăng từ trái sang phải.

5. Tương tác spin–spin gián tiếp

Trong phân tử, mỗi nhóm proton i tương đương hoá học có một độ dịch chuyển hoá học δ_i giống nhau đặc trưng cho vạch phổ của nhóm

đó. Trong những điều kiện xác định, vạch phổ này có thể tách ra thành một tập hợp nhiều vạch gọi là một *đa tuyến* (multiplet). Giả thử phân tử có hai nhóm⁽¹⁾ proton khác nhau lân cận nhau : một nhóm proton i tương đương hoá học với nhau (tức có δ_i hay ν_i như nhau), một nhóm proton j cũng tương đương hoá học với nhau (có δ_j hay ν_j như nhau). Mỗi proton của nhóm này có thể tương tác từ với các proton của nhóm kia. Tương tác này gọi là *tương tác spin-spin hạt nhân*. Đối với chất lỏng hay chất khí, tương tác này không diễn ra trực tiếp như ở chất rắn mà được thực hiện *gián tiếp* qua các \bar{e} liên kết. Vì ta chỉ xét phổ CHT của *chất lỏng hay dung dịch* nên đối với chúng khi nói tương tác spin-spin ta hiểu là tương tác spin-spin gián tiếp. Chính tương tác này làm cho vạch phổ của mỗi nhóm proton i và j tách ra thành một đa tuyến.

Để đơn giản, ta chỉ xét *phổ cấp 1* là những phổ CHT proton thoả mãn các điều kiện sau :

a) Khoảng cách giữa 2 vạch cạnh nhau trong mỗi đa tuyến đo ra Hz, là như nhau và bằng *hằng số tương tác spin-spin*⁽²⁾, kí hiệu là J_{ij} .

b) Hiệu độ dịch chuyển hoá học của 2 nhóm proton i và j , đo bằng $|\nu_i - \nu_j|$, (ν_i và ν_j là vị trí vạch phổ của mỗi nhóm trước khi có sự tách đa tuyến, tính ra Hz) phải lớn hơn J_{ij} ít nhất 6 lần :

$$(|\nu_i - \nu_j|/J_{ij}) > 6$$

Điều kiện a) có nghĩa là các proton trong mỗi nhóm i hay j phải *tương đương từ* với nhau, tức là mỗi proton thuộc cùng nhóm proton tương đương hoá học i phải tương tác như nhau với proton bất kì thuộc nhóm proton tương đương hoá học j (và ngược lại), nói cách khác chúng phải có hằng số tương tác spin J_{ij} như nhau. Những hạt nhân không thoả mãn điều kiện này gọi là hạt nhân *không tương đương từ*. Phổ CHT của chúng không thể xếp vào loại phổ cấp 1.

(1) Nhóm có thể chỉ có 1 proton

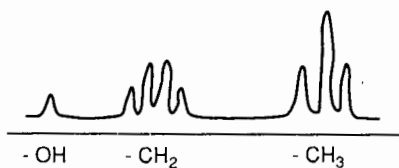
(2) Hằng số này sinh ra do tương tác của các spin hạt nhân trong phân tử nên không phụ thuộc vào từ trường ngoài H_0 .

Đối với *phổ cấp 1* có quy tắc đơn giản như sau :

– Số vạch trong đa tuyến của một proton hay một nhóm proton i tương đương từ bằng $n + 1$, n là số proton tương đương từ của nhóm j gắn với nguyên tử cacbon ở sát cạnh nhóm i .

– Tỷ lệ cường độ các vạch của đa tuyến tương ứng với các hệ số của nhị thức :

<i>Đa tuyến (multiplet)</i>	<i>Tỷ lệ cường độ</i>
Song tuyến (doublet)	1 : 1
Tam tuyến (triplet)	1 : 2 : 1
Tứ tuyến (quartet)	1 : 3 : 3 : 1
Ngũ tuyến (quintet)	1 : 4 : 6 : 4 : 1



H.11.17 – Phổ CHT proton độ phân giải cao của CH3CH2OH không thật nguyên chất.

Thí dụ ta hãy xét lại các tín hiệu cộng hưởng của phân tử rượu CH3CH2OH do trên máy phổ độ phân giải cao, thí dụ có ν là 60 MHz hay 80 MHz. Tín hiệu cộng hưởng proton của CH3 là tam tuyến (triplet) vì nhóm CH2 sát cạnh có $n = 2$,

tín hiệu cộng hưởng proton của CH2 là tứ tuyến (quartet) vì nhóm CH3 sát cạnh có $n = 3$; tín hiệu cộng hưởng proton của nhóm OH là tam tuyến nếu rượu nguyên chất, là đơn tuyến nếu rượu không thật nguyên chất (H.11.17). Tỷ lệ cường độ các vạch trong tam tuyến và tứ tuyến theo các hệ số nhị thức nói trên.

Đối với *phổ cấp cao* ($|v_i - v_j|/J_{ij}) < 6$, các đa tuyến xen vào nhau, tỷ lệ cường độ các vạch trong đa tuyến không còn theo đúng các hệ số nhị thức. Việc xác định các tham số độ dịch chuyển hoá học và hằng số tương tác spin-spin không còn đơn giản, phải dùng những kĩ thuật chuyên môn và máy tính điện tử mới giải mã được phổ.

CHƯƠNG 12

PHÂN TỬ HỮU CƠ LIÊN HỢP

12.1. SỰ GẮN ĐÚNG ELECTRON π

1. Sự gắn đúng $\bar{e} \pi$

Khi nghiên cứu các hợp chất hữu cơ không no và đặc biệt là các hợp chất liên hợp người ta thừa nhận rằng các $\bar{e} \pi$ có thể xét độc lập với các $\bar{e} \sigma$, tức là chỉ tính ở dạng rõ ràng các $\bar{e} \pi$. Đó là sự *gắn đúng* $\bar{e} \pi$, do Hucken (E.Hückel) đưa ra đầu tiên (1931), trong đó có sự giả thiết rằng bộ khung liên kết σ của phân tử được giữ cố định, không đổi đối với sự thay đổi trạng thái của $\bar{e} \pi$, vì vậy có thể xét riêng các $\bar{e} \pi$. Khoảng hơn 20 năm sau, các nhà khoa học mới chứng minh được rằng sự gắn đúng đó có một cơ sở lí thuyết đủ vững vàng.

Bài toán phân tử hữu cơ liên hợp *có liên kết π giải toả* (như benzen) đã xét trong thuyết VB (mục 10.4). Trong chương này chỉ xét theo phương pháp MO, chủ yếu là phương pháp MO Hucken đơn giản, viết tắt là MOH (từ mục 12.2 đến 12.10), ở mục 12.11 sẽ nói qua về phương pháp $\bar{e} \pi$ tự do.

Sự gắn đúng $\bar{e} \pi$ làm cho bài toán được đơn giản rất nhiều. Thí dụ phân tử butadien có công thức cổ điển $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$. Nó có 22 AO hoá trị (4 của mỗi nguyên tử C và 1 của mỗi nguyên tử H), các AO này sẽ hình thành 22 MO của butadien. Tuy nhiên nếu chỉ xét những $\bar{e} \pi$ thì bài toán thu về 4 $\bar{e} \pi$ vì mỗi nguyên tử C trong butadien chỉ có thể cho 1 $\bar{e} \pi$ (mô tả bởi AO $2p_\pi$ có trục \perp với trục liên kết, còn 3 AO hoá trị khác của C coi như tham gia vào sự lai hoá tam giác sp^2 và hình thành các liên kết σ). Do đó thay cho bài toán phức tạp 22 MO với định thức thế kỉ 22×22 , ta chỉ phải giải bài toán $4\pi - \text{MO}$ với định thức thế kỉ 4×4 đơn giản hơn nhiều.

2. Những phương pháp MO LCAO nửa thực nghiệm sử dụng \hat{H}_π gần đúng

Trong sự gần đúng $\bar{e} \pi$, những phương pháp này sử dụng toán tử \hat{H}_π gần đúng của phân tử như sau :

$$\hat{H}_\pi^{el} - C = \hat{H}_\pi \approx \sum_{\mu} \hat{H}_{\mu} ; C = U_{nn} = \text{const} \quad (1)$$

μ là số thứ tự $\bar{e} \pi$ ($\mu = 1, 2, \dots, N$ đối với hệ có $N \bar{e} \pi$) ; \hat{H}_{μ} là hamiltoniê hiệu dụng $1 \bar{e}$ và tổng được lấy với mọi $\bar{e} \pi$; U_{nn} là tương tác đẩy giữa các hạt nhân.

Trong những phương pháp này không phải xác định dạng rõ ràng của \hat{H}_{μ} và do đó của tương tác đẩy giữa các \bar{e} . Phương pháp MOH thuộc loại này.

Vì \hat{H}_{μ} là toán tử $1 \bar{e}$ cho nên bài toán $N \bar{e} \pi$ thu về N bài toán giống nhau có $1 \bar{e}$. Vậy bài toán phải giải là :

$$\hat{H}_{\mu} \psi(\mu) = E_i \psi_i(\mu) \quad (2)$$

trong đó ψ_i là $\pi - MO$ thứ i , E_i là năng lượng của nó. ψ_i được tìm gần đúng dưới dạng MO LCAO :

$$\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + \dots + c_{in}\phi_n = \sum_{r=1}^n c_{ir}\phi_r \quad (3)$$

ϕ_r là AO cơ sở (AO hoá trị dạng π), tổng được lấy với mọi r ; c_{ir} là hệ số của AO thứ r trong MO thứ i . Ở đây những chỉ số r, s (những chữ gần cuối bảng chữ cái) được dùng để chỉ các nguyên tử hay các obitan nguyên tử (AO), còn những chỉ số i, j, k (những chữ ở khoảng giữa bảng chữ cái) thì chỉ các MO. Các $\bar{e} \pi$ thì được đánh số μ, ν, \dots . Để đơn giản ta giả thiết các AO cơ sở đều là hàm thực và đã chuẩn hoá. Khi không cần chỉ rõ số thứ tự i của MO thì (3) viết là :

$$\psi = \sum_r c_r \phi_r = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_n \phi_n \quad (4)$$

là *tích phân phủ*, nói chung khác không (đối với hai AO $2p_\pi$ của 2 nguyên tử cacbon r và s xen phủ theo dạng π thì $S_{rs} = 0,25$), tuy nhiên *Hucken đã đặt mọi tích phân phủ bằng không*, sự gần đúng này làm cho bài toán được đơn giản rất nhiều mà không gây ra sai số gì lớn.

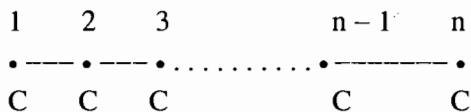
Trong phương pháp MOH không phải tính các tích phân α và β . Cả α và β đều là những đại lượng năng lượng âm và $|\alpha| \gg |\beta|$. Tích phân Culông α xấp xỉ bằng năng lượng của $\bar{e} 2p_z$ trong một nguyên tử cacbon cô lập. Còn tích phân β xác định từ thực nghiệm là tham số cơ bản của phương pháp MOH.

Từ mục 12.3 đến mục 12.10 là sự vận dụng phương pháp MOH vào các phân tử hữu cơ liên hợp khác nhau.

12.3. POLIEN PHẪNG KHÔNG VÒNG KHÔNG NHÁNH

1. Đại cương

Vì chỉ xét các $\bar{e} \pi$, ta chỉ chú ý đến các nguyên tử cacbon. Khi đó mạch cacbon đánh số như sau :



Cacbon 1 và 2 hay 2 và 3 là cạnh nhau còn 1 và 3 không ở cạnh nhau, v.v... Khi sử dụng sự gần đúng Hucken thì hệ p.tr. (5) trở thành :

$$\begin{aligned}
 (\alpha - E) c_1 + \beta c_2 &= 0 \\
 \beta c_1 + (\alpha - E) c_2 + \beta c_3 &= 0 \\
 \beta c_2 + (\alpha - E) c_3 + \beta c_4 &= 0 \\
 \dots & \\
 \beta c_{n-1} + (\alpha - E) c_n &= 0
 \end{aligned} \tag{8}$$

Trong các p.tr. này, chia mỗi vế với β và đặt $x = (\alpha - E) / \beta$ sẽ được :

$$\begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 &= 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 &= 0 \\ \dots\dots\dots \\ c_{n-1} + xc_n &= 0 \end{aligned} \tag{9}$$

P.tr. thế kỉ tương ứng là :

$$K_n = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & x & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & \dots & 0 \\ \cdot & \dots\dots\dots & \cdot & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} = 0 \tag{10}$$

Chú ý trong sự gần đúng Hucken, các phần tử chéo của định thức thế kỉ đều bằng $x = (\alpha - E) / \beta$, các phần tử khác thì bằng 1 hay 0 tùy theo những nguyên tử cacbon tương ứng có ở cạnh nhau hay không. Nếu khai triển định thức K_n theo những định thức con ứng với các phần tử của dòng thứ nhất sẽ được :

$$K_n = xK_{n-1} - K_{n-2} \tag{11}$$

Từ đó :

$$\begin{aligned} K_1 &= x ; K_2 = x^2 - 1 ; K_3 = xK_2 - K_1 = x^3 - 2x \\ K_4 &= xK_3 - K_2 = x^4 - 3x^2 + 1 \\ K_5 &= xK_4 - K_3 = x^5 - 4x^3 + 3x \\ K_6 &= xK_5 - K_4 = x^6 - 5x^4 + 6x^2 - 1, \text{ v.v...} \end{aligned} \tag{12}$$

Với n chẵn, K_n là những hàm chẵn, tức là ngoài số hạng hằng số, K_n chỉ chứa những lũy thừa chẵn của x , do đó nếu K_n có những nghiệm x', x'', \dots thì nó cũng nhận những nghiệm đối dấu $-x', -x'', \dots$. Nói khác, các nghiệm của hàm chẵn đều hình thành những cặp $\pm x', \pm x'', \dots$. Mặt khác, vì hàm chẵn đó còn chứa số hạng hằng số +1 nên nó không có nghiệm $x = 0$.

Với n lẻ, K_n là những hàm lẻ, tức là chỉ chứa những lũy thừa lẻ của x và không có số hạng hằng số, nó có dạng $K_n = xf(x)$ với $f(x)$ là một hàm chẵn có số hạng hằng số, do đó nó có 1 nghiệm $x = 0$ ứng với $\pi - MO$ klk, còn các nghiệm $\neq 0$ của nó đều hình thành những cặp $\pm x', \pm x'', \dots$

Chú ý tổng các trị của x bao giờ cũng bằng không, $\Sigma x_i = 0$. Đặc điểm này không riêng gì cho các polien mạch thẳng không nhánh mà là chung cho mọi hidro - cacbon liên hợp khi áp dụng phương pháp MOH. Cũng chú ý điều kiện chuẩn hoá $\pi - MO$ (4) là :

$$\int \psi^2 d\tau = \int (c_1\phi_1 + \dots + c_n\phi_n)^2 d\tau = 1$$

Trong sự gần đúng Hucken p.tr. này dẫn tới :

$$\sum_r c_r^2 = c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1 \quad (13)$$

tức là : tổng bình phương các hệ số AO trong MO phải bằng 1. Điều này đúng cho mọi trường hợp bất kì khi áp dụng phương pháp MOH.

Bây giờ xét một số trường hợp cụ thể.

2. Etilen $CH_2 = CH_2$ (không phải là polien nhưng có ích cho phần sau)

Bài toán etilen là bài toán 2 nguyên tử C, mỗi nguyên tử có 1 $\bar{e} \pi$ (tổng số $\bar{e} \pi$ là $N = 2$, số nguyên tử C hay số $2p\pi - AO$ là $n = 2$, vậy $N = n$, đối với các polien sẽ xét sau cũng vậy). Vì chỉ có 2 nguyên tử C nên liên kết π là khu trú giữa 2 nguyên tử đó. Vậy etilen không đại diện cho hệ có liên kết π giải toả.

Hàm $\pi - MO$ LCAO là $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$; ϕ_1 và ϕ_2 là $p\pi - AO$ của nguyên tử C số 1 và 2. Định thức thế kỉ là :

$$K_2 = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = (x + 1)(x - 1)$$

Hai nghiệm là $x_1 = -1$, $x_2 = 1$ (quy tắc $\Sigma x_i = 0$ được thoả mãn). Vì $x = (\alpha - E)/\beta$ nên năng lượng của $\pi - MO$ là $E = \alpha - x\beta$. Vì α và β đều âm

nên nghiệm $x_1 = -1$ dẫn tới $E_1 = \alpha + \beta$ ứng với $\pi - MO$ lk ψ_1 còn nghiệm $x_2 = 1$ dẫn tới $E_2 = \alpha - \beta$ ứng với $\pi - MO$ plk ψ_2 ($E_2 > E_1$). Ở trạng thái cơ bản, cả 2 \bar{e} π đều chiếm ψ_1 vậy chúng phải có spin đối song (vô kén). Trong phương pháp MOH năng lượng \bar{e} π toàn phần E_π của phân tử bằng tổng năng lượng obitan của mỗi \bar{e} π tức là :

$$E_2 = \alpha - \beta \dots \dots \psi_2$$

$$\alpha \dots \dots \dots$$

$$E_1 = \alpha + \beta \uparrow \uparrow \psi_1$$

$$E_\pi(\text{etilen}) = 2\alpha + 2\beta.$$

Các hệ số c_1 và c_2 phải thoả mãn hệ 2p. tr. :

$$xc_1 + c_2 = 0 \text{ và } c_1 + xc_2 = 0$$

Đối với ψ_1 , đặt $x = x_1 = -1$ sẽ được $c_1 = c_2 = c$. Để xác định c , phải dùng thêm p. tr. (13) :

$$c_1^2 + c_2^2 = 2c^2 = 1, \text{ từ đó } c = 1/\sqrt{2}. \text{ Vậy } \pi - MO \text{ lk } \psi_1 \text{ có dạng :}$$

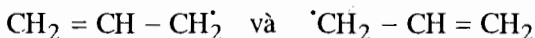
$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\phi_1 + \phi_2)$$

Cũng vậy, đối với ψ_2 , $x = x_2 = 1$, sẽ được $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$ và $\pi - MO$ plk ψ_2 có dạng :

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\phi_1 - \phi_2)$$

3. Gốc allyl

Gốc này mô tả bởi 2 công thức hoá học tương đương :



Hình ảnh đúng đắn là liên kết π được giải toả trên toàn mạch carbon :



Bài toán gốc allyl là bài toán 3 nguyên tử C và 3 \bar{e} π :

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

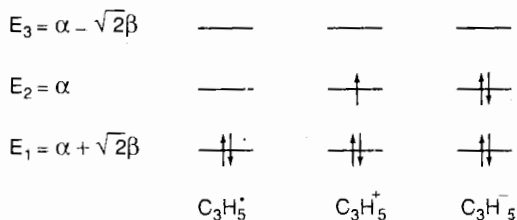
P.tr. thế kỉ là :

$$K_3 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$K_3 = x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0$$

từ đó : $x = 0$; $-\sqrt{2}$; $+\sqrt{2}$, ($\sqrt{2} = 1,414$) vậy tổng các nghiệm bằng không. Các trị năng lượng E_i từ thấp đến cao là :

$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$, ($x = -\sqrt{2}$), ứng với π - MO lk ψ_1 ; $E_2 = \alpha$, ($x = 0$) ứng với π - MO klk ; $E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$, ($x = \sqrt{2}$), ứng với π - MO plk . Ở trạng thái cơ bản, sự phân bố các $e\pi$ của gốc allyl $C_3H_5^{\cdot}$ ($3e$) và của các ion $C_3H_5^+$ ($3e^-$), $C_3H_5^-$ ($4e^-$) vào những π - MO thấp nhất như sau :



Chú ý liên kết trong $C_3H_5^-$ là một liên kết 3 tâm $4e^-$ (thiếu orbital liên kết) (xem mục 10.6).

Các hệ số c_1 , c_2 và c_3 phải thoả mãn hệ 3p. tr. :

$$xc_1 + c_2 = 0 ; c_1 + xc_2 + c_3 = 0 ; c_2 + xc_3 = 0$$

P. tr. thứ nhất và thứ ba cho thấy nếu $x \neq 0$ thì $c_1 = c_3$. Đưa trị $x = -\sqrt{2}$, (hàm ψ_1), vào p.tr. thứ nhất sẽ được $c_2 = \sqrt{2}c_1$. Các c_1 , c_2 và c_3 lại phải thoả mãn p.tr. (13) :

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1, \text{ do đó :}$$

$$2c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2 + 2c_1^2 = 4c_1^2 = 1$$

$$c_1 = c_3 = 1/2, \quad c_2 = \sqrt{2}/2 = 1/\sqrt{2}$$

Vậy $\psi_1 = (1/2)\varphi_1 + (1/\sqrt{2})\varphi_2 + (1/2)\varphi_3$

Cũng vậy, với $\psi_2(x = 0)$ và $\psi_3(x = \sqrt{2})$ sẽ được :

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 - \varphi_3) ; c_2 = 0$$

$$\psi_3 = (1/2)\varphi_1 + (1/\sqrt{2})\varphi_2 + (1/2)\varphi_3$$

4. Butadien

Chất này thường mô tả bằng công thức cổ điển $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ và tồn tại dưới dạng *cis* và *trans*, dạng *trans* bền hơn. Tuy nhiên, trong sự gần đúng Hucken, không có sự khác biệt nào về năng lượng của hai dạng đó vì mọi tương tác giữa những nguyên tử C không ở cạnh nhau đều bị bỏ qua. Do đó có thể vẽ 4 nguyên tử C trên một đường thẳng. Ngoài ra liên kết π trong butadien được giải toả, tuy không hoàn toàn, chứ không phải là có 2 liên kết π hoàn toàn khu trú.



butadien

a) *Tính năng lượng các π -MO của butadien.* Bài toán butadien là bài toán 4 nguyên tử C và $4\bar{e}\pi$. Hàm π -MO LCAO là :

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4$$

P.tr. thế kỉ là :

$$K_4 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Theo (12), $K_4 = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$

Giải theo phương pháp thông thường. P. tr. trên có thể khai triển thành một tích 2 p. tr. bậc 2. Thực vậy, cộng x^2 rồi lại trừ x^2 vào vế trái, sẽ được :

$$\begin{aligned} x^4 - 3x^2 + 1 + x^2 - x^2 &= x^4 - 2x^2 + 1 - x^2 = 0 \\ (x^2 - 1)^2 - x^2 &= (x^2 + x - 1)(x^2 - x - 1) = 0 \end{aligned}$$

[Khi tính chú ý : $\sin(\pi - a) = \sin a$; $\sin(\pi + a) = -\sin a$; $\sin(2\pi - a) = \sin(-a) = -\sin a$, thí dụ $\sin 144^\circ = \sin(180^\circ - 36^\circ) = \sin 36^\circ = 0,588$].

r	1	2	3	4
$r^\pi/5$	36°	72°	108°	144°
$\sin(r^\pi/5)$	0,588	0,951	0,951	0,588
C_{tr}	0,372	0,602	0,602	0,372

$$\psi_1 = 0,372 \varphi_1 + 0,602 \varphi_2 + 0,602 \varphi_3 + 0,372 \varphi_4$$

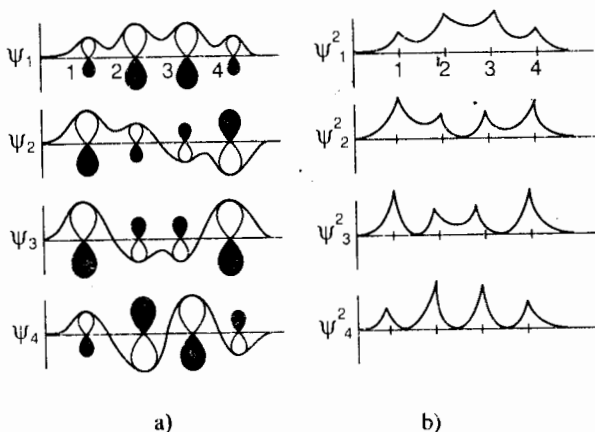
Tương tự như vậy, với ψ_2 ($k=2$), ψ_3 ($k=3$), ψ_4 ($k=4$) sẽ được :

$$\psi_2 = 0,602 \varphi_1 + 0,372 \varphi_2 - 0,372 \varphi_3 - 0,602 \varphi_4$$

$$\psi_3 = 0,602 \varphi_1 - 0,372 \varphi_2 - 0,372 \varphi_3 + 0,602 \varphi_4$$

$$\psi_4 = 0,372 \varphi_1 - 0,602 \varphi_2 + 0,602 \varphi_3 - 0,372 \varphi_4$$

Các π -MO này và mật độ xác suất $\bar{e}\pi$ tương ứng trong butadien được trình bày trên H.12.1. Chú ý ψ_1 không có nút, ψ_2 có 1 nút, ψ_3 có 2 và ψ_4 có 3 nút.



H.12.1 - a) Các π -MO (đường cong) ; b) Mật độ xác suất $\bar{e}\pi$ trong butadien.
 Chú ý mũi dương của p_π -AO màu trắng, mũi âm màu đen

Vậy 4 nghiệm là (với $\sqrt{5} = 2,236$) :

$$x = (1 + \sqrt{5})/2 = 1,618, \quad x = (1 - \sqrt{5})/2 = -0,618$$

$$x = (-1 + \sqrt{5})/2 = 0,618, \quad x = (-1 - \sqrt{5})/2 = -1,618$$

$$\text{---} \quad E_4 = \alpha - 1,618\beta$$

$$\text{---} \quad E_3 = \alpha - 0,616\beta$$

$\alpha \dots$

$$\text{+} \quad E_2 = \alpha + 0,618\beta$$

$$\text{+} \quad E_1 = \alpha + 1,618\beta$$

Từ đó suy ra dễ dàng 4 trị năng lượng E_1, E_2, E_3, E_4 của bốn π -MO là MO lk ψ_1 MO lk ψ_2 , MO plk ψ_3 và MO plk ψ_4 . Ở trạng thái cơ bản, $4\bar{e}\pi$ chiếm 2 MO lk thấp nhất ψ_1 và ψ_2 , mỗi MO này nhận $2\bar{e}$ có spin đối song (vỏ kín) do đó năng lượng $\bar{e}\pi$ toàn phần của butadien là :

$$\begin{aligned} E_\pi (\text{butadien}) &= 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) \\ &= 4\alpha + 4,47\beta \end{aligned}$$

Phương pháp thứ hai. Có thể chứng minh rằng nghiệm x_k và do đó năng lượng E_k của π -MO ψ_k của các polien không vòng không nhánh mà định thức thế kỉ là $K_n(10)$ được xác định theo những công thức sau :

$$x_k = -2\cos(k\pi/(n+1)) ; \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (14)$$

$$E_k = \alpha - x_k\beta = \alpha + 2\beta\cos(k\pi/(n+1)) \quad (15)$$

b) *Tính các hệ số AO.* Ngoài phương pháp thông thường, đối với polien không vòng không nhánh, các hệ số c_{kr} còn có thể tính theo công thức :

$$\begin{aligned} c_{kr} &= \sqrt{2/(n+1)} \sin(rk\pi/(n+1)) \\ (k &= 1, 2, \dots, n ; r = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (16)$$

Áp dụng cho butadien ($n = 4$) ; đối với MO ψ_1 ($k = 1$), ta được $c_{1r} = \sqrt{2/5} \sin(r\pi/5) ; \sqrt{2/5} = 0,632$

[Khi tính chú ý : $\sin(\pi - a) = \sin a$; $\sin(\pi + a) = -\sin a$; $\sin(2\pi - a) = \sin(-a) = -\sin a$, thí dụ $\sin 144^\circ = \sin(180^\circ - 36^\circ) = \sin 36^\circ = 0,588$].

r	1	2	3	4
$r^\pi/5$	36°	72°	108°	144°
$\sin(r^\pi/5)$	0,588	0,951	0,951	0,588
C_{tr}	0,372	0,602	0,602	0,372

$$\psi_1 = 0,372 \varphi_1 + 0,602 \varphi_2 + 0,602 \varphi_3 + 0,372 \varphi_4$$

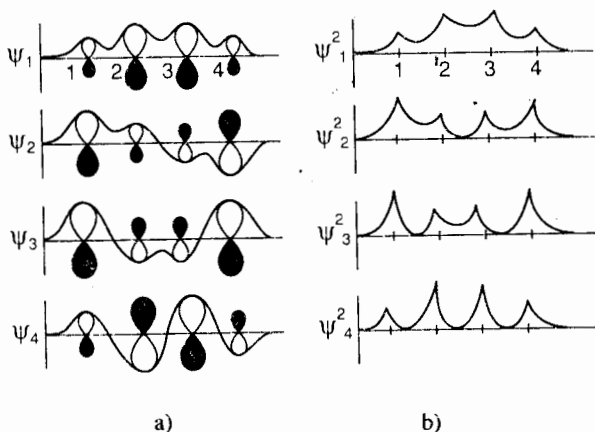
Tương tự như vậy, với ψ_2 ($k=2$), ψ_3 ($k=3$), ψ_4 ($k=4$) sẽ được :

$$\psi_2 = 0,602 \varphi_1 + 0,372 \varphi_2 - 0,372 \varphi_3 - 0,602 \varphi_4$$

$$\psi_3 = 0,602 \varphi_1 - 0,372 \varphi_2 - 0,372 \varphi_3 + 0,602 \varphi_4$$

$$\psi_4 = 0,372 \varphi_1 - 0,602 \varphi_2 + 0,602 \varphi_3 - 0,372 \varphi_4$$

Các π -MO này và mật độ xác suất $\bar{\pi}$ tương ứng trong butadien được trình bày trên H.12.1. Chú ý ψ_1 không có nút, ψ_2 có 1 nút, ψ_3 có 2 và ψ_4 có 3 nút.



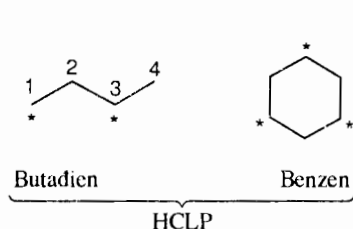
H.12.1 - a) Các π -MO (đường cong) ; b) Mật độ xác suất $\bar{\pi}$ trong butadien.
Chú ý mũi dương của p_π -AO màu trắng, mũi âm màu đen

12.4. HIĐROCACBON LUÂN PHIÊN

1. Định nghĩa

Khái niệm hydrocacbon luân phiên, viết tắt HCLP là do Cunxon (C.A. Coulson) và Longhê – Highin (Longuet -- Higgins) xây dựng (1947). Đó là những hydrocacbon *phẳng, liên hợp*, không chứa những vòng có số lẻ nguyên tử C ; ở những hệ đó, các nguyên tử C chia làm 2 loại : loại s – nguyên tử đánh dấu sao * (s = sao) và loại k – nguyên tử không đánh dấu sao (k = không đánh dấu) và sao cho số s – nguyên tử phải bằng hoặc lớn hơn số k – nguyên tử, mỗi s – nguyên tử chỉ là láng giềng của k – nguyên tử và ngược lại, tức là hai s – nguyên tử (hay hai k – nguyên tử) không được ở cạnh nhau.

Thí dụ :



hydrocacbon không luân phiên viết tắt HKLP (không thể đánh dấu các nguyên tử C bằng dấu * như đòi hỏi).

2. Một số thuộc tính

Trong sự gần đúng Hucken, có thể chứng minh những định lí sau về một số thuộc tính của HCLP :

ĐỊNH LÍ 12.1. Ở mọi HCLP, các mức năng lượng khác không của π – MO bao giờ cũng phân bố đối xứng so với mức không, tức là có dạng $E = \alpha \pm x\beta$ (α được lấy làm mức không). Khi đó các hệ số AO trong π – MO *plk* có thể thu được từ các hệ số AO trong π – MO *lk* tương ứng bằng cách chỉ đổi dấu những hệ số AO của những k – nguyên tử.

Thí dụ, đối với butadien, π - MO lk ψ_1 ứng với $E_1 = \alpha + 1,6188$ và có dạng : $\psi_1 = 0,372\varphi_1 + 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 + 0,372\varphi_4$ còn π - MO lk ψ_2 ứng với $E_2 = \alpha + 0,618\beta$ là : $\psi_2 = 0,602\varphi_1 + 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 - 0,602\varphi_4$. Áp dụng định lí trên ta được ngay π - MO plk ψ_3 ứng với $E_3 = \alpha - 0,618\beta$ bằng cách đổi dấu các hệ số của AO φ_2 và φ_4 trong ψ_2 : $\psi_3 = 0,602\varphi_1 - 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 + 0,602\varphi_4$. Cũng làm như vậy đối với ψ_1 sẽ được π - MO plk ψ_4 tương ứng với nó (có $E_4 = \alpha - 1,618\beta$) :

$$\psi_4 = 0,372\varphi_1 - 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 - 0,372\varphi_4$$

Vậy định lí trên cho phép tính nhanh chóng các hệ số AO của những π - MO plk khi đã biết π - MO lk tương ứng.

ĐỊNH LÍ 12.2. Trong π - MO kkk ($E - \alpha$) của những HCLP lẻ, các hệ số AO của những k - nguyên tử đều bằng không và mỗi tổng các hệ số AO của những s - nguyên tử liên kết trực tiếp với một k - nguyên tử cũng bằng không.

Định lí này cho phép xác định dễ dàng π - MO kkk của những HCLP lẻ không cần phải giải p. tr. thế kỉ.

Thí dụ. Đối với gốc allyl, $c_2 = 0$ và $c_1 + c_3 = 0$.

do đó $c_1 = -c_3$: Ngoài ra, theo p. tr. (13) :

$$c_1^2 + c_3^2 = 2c_1^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1/\sqrt{2} = -c_3, \text{ vậy :}$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 - \varphi_3)$$

Ghi chú. Còn có định lí 12.3 về HCLP ở mục 12.10 có liên quan với mật độ $\bar{e}\pi$.

12.5. POLIEN MỘT VÒNG KHÔNG NHÁNH

Ở đây chỉ xét những polien một vòng có công thức chung C_nH_n ($n \geq 3$) :

C_3H_3 xiclopropenyl

C_6H_6 benzen

C_4H_4 xiclobutadien

C_7H_7 xicloheptatrienyl

C_5H_5 xiclopentadienyl

C_8H_8 xiclooctatetraen, v.v...



Allyl

Những vòng chẵn ($n = 4, 6, 8$) là HCLP, nếu lẻ ($n = 3, 5, 7, \dots$) là HKLP (hidrocacbon không luân phiên).

1. Định thức thế kỉ. Vì các polien đó khép thành một vòng kín nên nguyên tử C số 1 và số cuối cùng n ở cạnh nhau, do đó p. tr. thế kỉ của chúng có dạng :

$$V_n = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots & 1 \\ 1 & x & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

Định thức thế kỉ V_n chỉ khác định thức thế kỉ K_n (10) của các polien không vòng không nhánh ở chỗ là có thêm phần tử 1 ở cuối dòng đầu (ứng với vị trí $1n$) và ở đầu dòng cuối (ứng với vị trí $n1$). [Chú ý K_n là kí hiệu định thức thế kỉ của những polien không vòng ($K =$ không vòng) không nhánh, còn V_n là kí hiệu định thức thế kỉ của những polien một vòng ($V =$ vòng) không nhánh]. V_n còn gọi là *định thức xiclic*. Có thể chứng minh rằng V (với n là số nguyên tử C) có thể tính theo công thức :

$$V_n = K_n - K_{n-2} \pm 2 \quad (18)$$

(dấu + với n lẻ, dấu - với n chẵn).

Từ đó :

$$\begin{aligned} V_3 &= K_3 - K_1 + 2 = x^3 - 3x + 2 \\ V_4 &= K_4 - K_2 - 2 = x^4 - 4x^2 \\ V_5 &= K_5 - K_3 + 2 = x^5 - 5x^3 + 5x + 2 \\ V_6 &= K_6 - K_4 - 2 = x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 \\ V_7 &= K_7 - K_5 + 2 = x^7 - 7x^5 + 14x^3 - 7x + 2 \\ V_8 &= K_8 - K_6 - 2 = x^8 - 8x^6 + 20x^4 - 16x^2, \text{ v.v...} \end{aligned} \quad (19)$$

Đa thức V_n với n chẵn là những hàm chẵn, do đó các nghiệm khác không của nó đều hình thành cặp $\pm x', \pm x'', \dots$

Nếu $n = 4p$ ($p = 1, 2, 3, \dots$) thì số hạng cuối cùng của V_n chứa x^2 , khi đó V_n có dạng $V_n = x^3 f(x)$ với $f(x)$ là hàm chẵn có số hạng hằng số, do đó V_n có nghiệm kép $x = 0$ (hai lần) ứng với hai $\pi - MO$ *klk*, các nghiệm $x \neq 0$ đều hình thành cặp.

Nếu $n = 3p$ ($p = 1, 2, 3, \dots$) như ở V_3, V_6, V_9, \dots thì tổng các hệ số trong đa thức V_n bằng không, do đó V_n có nghiệm $x = 1$, nghiệm này cũng là một nghiệm kép (hai lần), ngoài ra nếu $n = 3p$ là chẵn (6, 12, ...) thì ngoài nghiệm kép $x = 1$ (hai lần). V_n còn có nghiệm kép $x = -1$ (hai lần). Đó là trường hợp của benzen C_6H_6 chẳng hạn.

Nếu n lẻ ($n = 3, 5, 7, 9, \dots$) thì V_n không phải là hàm lẻ vì ngoài những lũy thừa lẻ của x , nó còn chứa số hạng hằng số $+2$, do đó các nghiệm x của nó đều khác không và không hình thành cặp (các polien một vòng có n lẻ đều là HKLP).

2. Tính năng lượng các $\pi - MO$

a) Phương pháp chung. Tìm cách khai triển V_n thành một tích nhiều đa thức có bậc thấp hơn. Nếu không được thì phải giải trực tiếp V_n bằng những phương pháp gần đúng. Thí dụ :

Đối với benzen C_6H_6 , ở trên có nói V_6 có nghiệm kép $x = 1$ và nghiệm kép $x = -1$, do đó :

$$V_6 = x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = (x - 1)^2 (x + 1)^2 (x - 2)(x + 2)$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta \quad \text{---}$$

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta \quad \text{--- ---}$$

$\alpha \dots \dots$

$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$$

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad \uparrow\downarrow$$

Vậy các nghiệm của V_6 là $x = -2$; -1 (2 lần); 1 (2 lần); 2 , từ đó :
 $E_1 = \alpha + 2\beta$ ứng với $\pi - MO lk \psi_1$ thấp nhất ; $E_2 = E_3 = \alpha + \beta$ (suy biến bậc 2) ứng với hai $\pi - MO lk \psi_2$ và ψ_3 ; $E_4 = E_5 = \alpha - \beta$ (suy biến bậc 2) ứng với hai $\pi - MO plk \psi_4$ và ψ_5 ; $E_6 = \alpha - 2\beta$ ứng với $\pi - MO plk \psi_6$. Ở trạng thái cơ bản, $6\bar{e}\pi$ của benzen chiếm 3 MO thấp nhất (vỏ kín). Năng lượng $\bar{e}\pi$ toàn phần của benzen là :

$$E_\pi(\text{benzen}) = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta.$$

b) *Phương pháp thứ hai.* Có thể chứng minh rằng nghiệm x của định thức thế kỉ V_n (17) tính theo công thức :

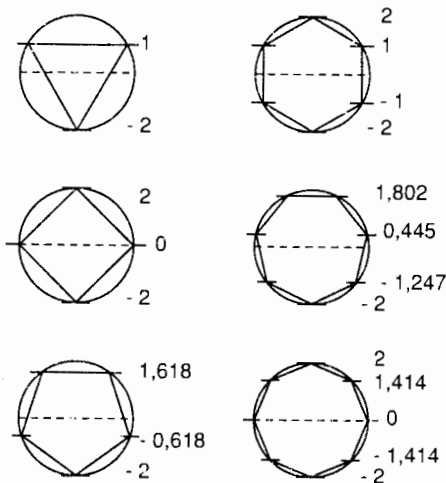
$$x = -2\cos(k2\pi/n) ; k = 1, 2, \dots, n \quad (20)$$

do đó năng lượng E của $\pi - MO$ tính theo :

$$E = \alpha - x\beta = \alpha + 2\beta \cos(k2\pi/n) \quad (21)$$

c) *Phương pháp hình học.* Frôt (A.A.Frost, 1953) đã xây dựng một phương pháp hình học đơn giản xác định những trị x của p.tr. (20) trình bày trên H.12.2. Vẽ một đa giác n cạnh đều nội tiếp với một vòng tròn

bán kính bằng 2 [đơn vị là $x = (\alpha - E)/\beta$] sao cho đỉnh thấp nhất của đa giác cách đường kính ngang một khoảng bằng bán kính. Đường kính ngang ứng với mức không : $x = 0$, $E = \alpha$. Khoảng cách từ mức này đến các mức giao điểm của vòng tròn với những đỉnh của đa giác chính là những trị x của p.tr. (20). Những nghiệm trùng với đường kính ngang ứng với MO klk , ở dưới ứng với MO lk , ở trên ứng với MO plk .

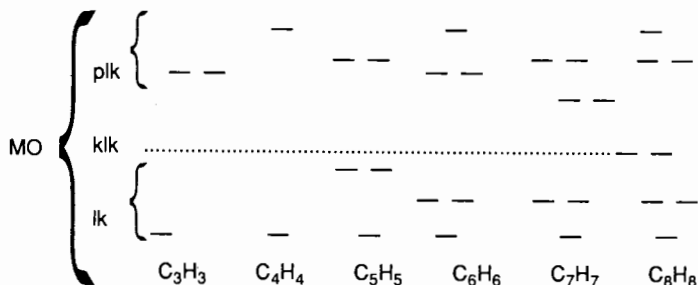


H.12.2 - Phương pháp hình học xác định những trị x của p.tr. (20).

12.6. QUY TẮC $4m + 2$ CỦA HUCKEN VỀ TÍNH THƠM

1. Quy tắc của Hucken (1931)

Các π - MO tính theo phương pháp MOH đối với các polien một vòng C_nH_n (n từ 3 đến 8) dẫn đến kết quả :



Năm 1931, trên cơ sở phân tích cấu tạo \bar{e} theo phương pháp MO của mình, Hucken thấy rằng các polien một vòng C_nH_n sẽ chỉ có những vỏ \bar{e} *kin, bền* khi số $\bar{e}\pi$ bằng $4m + 2$ với m là một số nguyên ($m = 0, 1, 2, \dots$). Đó là quy tắc $4m + 2$ nổi tiếng của Hucken về tính thơm của các polien một vòng.

Tùy theo $m = 0, 1, 2, \dots$, đại lượng $4m + 2$ sẽ nhận những trị 2, 6, 10, v.v... Vậy theo Hucken, các hệ thơm một vòng phải chứa 2, 6 hoặc $10\bar{e}\pi$, v.v... Theo quan điểm đó, không những benzen C_6H_6 (có $6\bar{e}\pi$) mà cả $C_3H_3^+$ (có $2\bar{e}\pi$), $C_5H_5^-$ (có $6\bar{e}\pi$), $C_7H_7^+$ (có $6\bar{e}\pi$), $C_8H_8^{2-}$ (có $10\bar{e}\pi$) đều là *hệ thơm*.

Trong khi đó xiclobutadien C_4H_4 và xiclooctatetraen C_8H_8 không thể là hệ thơm vì số $\bar{e}\pi$ của chúng (4 và 8) không thoả mãn quy tắc $4m + 2$.

Xiclobutadien không bền ở trạng thái tự do. Nhưng Longhê-Highin (1956) dựa vào phương pháp MO đã tiên đoán sự tồn tại những *phức bền* của C_4H_4 với kim loại chuyển tiếp, tiên đoán này đã được xác nhận năm 1958 - 1960.

Còn xiclooctatetraen không bền ở dạng phẳng nhưng nó được bền vững hoá dưới dạng không phẳng.

Những polien cao một vòng liên hợp thường được gọi là *annulen* và được chỉ bằng số nguyên tử C của vòng, thí dụ xiclooctatetraen gọi là annulen – [8].

Đối với $m = 2, 3, 4$, quy tắc Hucken $4m + 2$ tiên đoán sự bền của những annulen – [10], [14], [18], những monoanion của annulen – [9], [13] và monocation của annulen – [11], v.v... Sự tổng hợp được nhiều annulen cao đã xác nhận những tiên đoán đó. Tuy nhiên quy tắc Hucken chỉ giới hạn ở $m = 4$, khi $m > 4$ nó không nghiệm đúng nữa.

2. Tính phản thơm. Nếu sự có mặt của $(4m + 2) \bar{e} \pi$ trong một vòng liên hợp làm cho vòng được bền vững thì trái lại những vòng có $4m \bar{e} \pi$ ($m = 1, 2, 3, \dots$) là không bền so với những hệ không vòng có cùng số $\bar{e} \pi$ đó. Như đã nói, xiclobutadien C_4H_4 ($m = 1$) rất không bền còn xiclooctatetraen C_8H_8 ($m = 2$) không bền ở dạng phân tử phẳng, do đó không thể là hệ thơm (mọi hệ thơm đều phải *phẳng*) ; những annulen cao [4m] không phẳng cũng không bền và là những chất phản ứng mạnh. Bresló (R. Breslow) đã dùng thuật ngữ *phản thơm* để mô tả dạng không bền đó của những vòng liên hợp có $4m \bar{e} \pi$ ($m = 1, 2, 3, \dots$).

12.7. NĂNG LƯỢNG GIẢI TOẢ

Cần có một *đặc trưng định lượng* cho tính bền vững của các hợp chất liên hợp. Trong phương pháp MO, đó là *năng lượng giải toả*, kí hiệu là DE (đọc d-e) (tiếng Anh delocalisation energy). Nó tương đương với năng lượng cộng hưởng trong phương pháp VB.

Năng lượng giải toả là hiệu giữa năng lượng $\bar{e} \pi$ toàn phần của một phân tử liên hợp và năng lượng $\bar{e} \pi$ của số liên kết đôi cô lập hình thức tương ứng (giả thiết không có sự giải toả). Hiệu đó đặc trưng cho phần lợi về năng lượng (sự bền vững hoá phân tử) do sự giải toả $\bar{e} \pi$ sinh ra :

$$DE = E_{\pi} - nE_{C=C} \quad (22)$$

ở đây $E_{c=c}$ là năng lượng $\bar{\epsilon}\pi$ của một liên kết đôi cô lập, tức là bằng năng lượng $\bar{\epsilon}\pi$ toàn phần của phân tử etilen :

$$E_{c=c} = E_{\pi} (\text{etilen}) = 2\alpha' + 2\beta$$

(tức là không kể năng lượng $\bar{\epsilon}\sigma$ của $c = c$)

Thí dụ đối với butadien :

$DE = E_{\pi} (\text{butadien}) - 2E_{\pi} (\text{etilen}) =$
 $= (4\alpha + 4,472\beta) - 2(2\alpha + 2\beta) = 0,472\beta < 0$; $DE < 0$ vì $\beta < 0$. Trị âm này có nghĩa là trạng thái $\bar{\epsilon}\pi$ giải toả của butadien có năng lượng thấp hơn, tức là bền hơn so với trạng thái không giải toả.

Đối với benzen, $DE = E_{\pi} (\text{benzen}) - 3E_{\pi} (\text{etilen}) =$
 $= (6\alpha + 8\beta) - 3(2\alpha + 2\beta) = 2\beta < 0$

Trị lí thuyết của DE có thể đối chiếu với trị thực nghiệm của năng lượng cộng hưởng (xác định bằng phương pháp *nhiệt hoá học*), từ đó suy ra trị nhiệt hoá học của tích phân cộng hưởng β . Đối với một số benzoit (bảng 12.1), trị trung bình của β xấp xỉ bằng -20 kcal/mol ($\approx -0,87$ eV).

Bảng 12.1

Xác định trị nhiệt hoá học của β theo trị của DE và trị thực nghiệm của năng lượng cộng hưởng đối với một số benzoit

Hợp chất	Trị thực nghiệm của năng lượng cộng hưởng, kJ/mol	DE	β kJ/mol
Benzen	- 150	$2,00\beta$	- 75
Naphtalen	-314 đến -335	$3,68\beta$	$\approx - 88$
Antraxen	-439 đến -485	$5,31\beta$	$\approx - 85$
Phenantren	-419 đến -525	$5,45\beta$	$\approx - 88$

12.8. SỬ DỤNG LÝ THUYẾT NHÓM TRONG PHƯƠNG PHÁP MOH. BENZEN

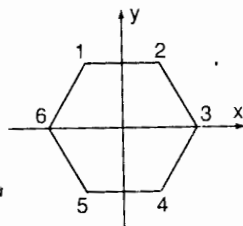
Có thể dùng lý thuyết nhóm để đơn giản phép tính (đặc biệt khi phân tử tương đối lớn). sự đơn giản phép tính là ở chỗ định thức thể kỉ của phân tử được đưa về dạng tích của nhiều định thức cấp thấp hơn, tức là dễ giải hơn.

Dưới đây trình bày một phương pháp đơn giản (theo Cunxon) sử dụng lý thuyết nhóm để tính các phân tử phẳng (đa số phân tử hữu cơ liên hợp thuộc loại này).

Thí dụ : Xét phân tử benzen C_6H_6 (nhóm D_{6h})

1. Xác định các hệ số AO và năng lượng π -MO của benzen

Mặt phẳng xy của phân tử C_6H_6 (H.12.3) là mặt nút của các π -MO của benzen. Benzen còn có mặt phẳng đối xứng xz (gọi tắt là mặt x) và mặt phẳng yz (gọi tắt là mặt y) \perp với nhau và với mặt xy. Các π -MO của benzen chỉ có thể là đối xứng S (không đổi dấu) hoặc phản xứng A (đổi dấu) trong phép phản chiếu qua các mặt x và y (tiếng Anh symmetrical = đối xứng, anti symmetrical = phản xứng). Do đó có bốn khả năng sau đây mà nhờ đó có thể xác định được các hệ số AO và năng lượng π -MO của benzen, các MO này có dạng :



H.12.3. - Để tính phân tử C_6H_6 .

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6$$

ϕ_1, \dots, ϕ_6 là sáu $2p_z$ -AO của 6 nguyên tử C đánh số 1, 2... 6 như trên H.12.3 và có trục \perp với mặt phẳng xy của phân tử.

a) $S_x S_y$ (đối xứng với cả mặt x và y). Điều kiện S_x đòi hỏi $c_1 = c_5$, $c_2 = c_4$, điều kiện S_y đòi hỏi $c_1 = c_2$, $c_3 = c_6$, $c_4 = c_5$ (xem H.12.3), vậy $c_1 = c_2 = c_4 = c_5$; $c_3 = c_6$. Chỉ cần biết c_1 và c_3 là đủ để xác

định hàm ψ . Theo phương pháp MOH, c_1 và c_3 xác định từ hệ 2p.tr. sau (xem H.12.3) :

$$\left. \begin{array}{l} c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} (x+1)c_1 + c_3 = 0 \\ 2c_1 + xc_3 = 0 \end{array} \right\}$$

Định thức thế kỉ tương ứng là :

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 \\ 2 & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow x^2 + x - 2 = 0 \rightarrow x = -2; 1$$

Với $x = -2 \rightarrow c_1 = c_3 \rightarrow \Sigma c_i^2 = 6c_1^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1/\sqrt{6}$ và :

$$\psi = (1/\sqrt{6})(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) ; E = \alpha + 2\beta$$

Với $x = 1 \rightarrow c_3 = -2c_1 \rightarrow \Sigma c_i^2 = 12c_1^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1/\sqrt{12} = 1/2\sqrt{3}$ và :

$$\psi = (1/2\sqrt{3})(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 - 2\varphi_6) ; E = \alpha - \beta$$

b) $S_x A_y$ (đối xứng với mặt x, phản xứng với mặt y) :

$$S_x : c_1 = c_5, c_2 = c_4 ; A_y : c_1 = -c_2, c_4 = -c_5, c_3 = -c_6,$$

vậy : $c_1 = -c_2 = -c_4 = c_5 ; c_3 = -c_6$

Hệ 2p. tr. gắn c_1 với c_3 là :

$$\left. \begin{array}{l} c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} (x-1)c_1 - c_3 = 0 \\ -2c_1 + xc_3 = 0 \end{array} \right\}$$

P. tr. thế kỉ tương ứng là :

$$\begin{vmatrix} x-1 & -1 \\ -2 & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow x^2 - x - 2 = 0 \rightarrow x = -1; 2$$

Với $x = -1 \rightarrow c_3 = -2c_1 \rightarrow \Sigma c_i^2 = 12c_1^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1/2\sqrt{3}$ và

$$\psi = (1/2\sqrt{3})(\varphi_1 - \varphi_2 - 2\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 + 2\varphi_6) ; E = \alpha + \beta$$

Với $x = 2 \rightarrow c_1 = c_3 \rightarrow \Sigma c_i^2 = 6c_1^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1/\sqrt{6}$ và :

$$\psi = (1/\sqrt{6})(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) ; E = \alpha - 2\beta$$

c) $A_x S_y$ (phản xứng với mặt x, đối xứng với mặt y).

$$A_x : c_1 = -c_5, c_2 = -c_4, c_3 = -c_3 = 0, c_6 = -c_6 = 0 ;$$

$$S_y : c_1 = c_2, c_4 = c_5 \text{ vậy } c_1 = c_2 = -c_4 = -c_5 ; c_3 = c_6 = 0$$

$$\Sigma c_1^2 = 4c_1^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1/2$$

$$c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \rightarrow c_1 + xc_1 = 0 \rightarrow x = -1 \text{ vậy :}$$

$$\Psi = (1/2) (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5) ; E = \alpha + \beta$$

d) $A_x A_y$ (phản xứng với cả mặt x và y), $A_x : c_1 = -c_5, c_2 = -c_4, c_3 = -c_3 = 0, c_6 = -c_6 = 0 ; A_y : c_1 = -c_2, c_4 = -c_5, \text{ vậy } c_1 = -c_2 = c_4 = -c_5 ; c_3 = c_6 = 0 ; \Sigma c_1^2 = 4c_1^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1/2$

$$c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \rightarrow c_1 - xc_1 = 0 \rightarrow x = 1$$

$$\Psi = (1/2) (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5) ; E = \alpha - \beta$$

2. *Tổng hợp các kết quả.* Các π - MO của benzen được xếp theo thứ tự tăng dần năng lượng của chúng như sau :

$$\Psi_1 = (1/\sqrt{6})(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) ; E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\Psi_2 = (1/2)(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5) ; E_2 = E_3 = \alpha + \beta$$

$$\Psi_3 = (1/2\sqrt{3}) (\varphi_1 - \varphi_2 - 2\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 + 2\varphi_6) ; E_3 = \alpha + \beta$$

$$\Psi_4 = (1/2) (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5) ; E_4 = E_5 = \alpha - \beta$$

$$\Psi_5 = (1/2\sqrt{3})(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 - 2\varphi_6) ; E_5 = \alpha - \beta$$

$$\Psi_6 = (1/\sqrt{6})(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) ; E_6 = \alpha - 2\beta$$

12.9. HỆ π CÓ DỊ NGUYÊN TỬ

Phương pháp MOH áp dụng chủ yếu cho những hệ có $\bar{\pi}$ chỉ do các nguyên tử cacbon C cung cấp (mỗi nguyên tử C cho $1\bar{\pi}$), ở mỗi hệ này, mọi tích phân Coulomb đều bằng nhau vì đều chỉ ứng với nguyên tử C, $\alpha = \alpha_c$, mọi tích phân cộng hưởng β cũng bằng nhau và ứng với 2 nguyên tử C cạnh nhau, $\beta = \beta_{cc}$. Ở các hệ đó, tổng các nghiệm x của định thức thế kỉ bao giờ cũng bằng không.

Bây giờ xét những hệ π có *dị nguyên tử*, tức là có cả sự tham gia của những nguyên tử không phải cacbon, gọi là *dị nguyên tử* như *oxi, nitơ*,

lưu huỳnh, bo, halogen, v.v... mỗi dị nguyên tử có thể đóng góp cho hệ π một hoặc hai $\bar{e}\pi$.

Khi đó, ngoài những tích phân α_c và β_{cc} sẽ xuất hiện thêm tích phân Coulomb α_x ứng với dị nguyên tử X (X là oxi hay nitơ, v.v...) và tích phân cộng hưởng β_{cx} ứng với liên kết giữa nguyên tử C và dị nguyên tử X ở cạnh nhau. Để tiện cho sự tính toán, tích phân α_x và β_x thường được biểu thị qua α_c và β_{cc} như sau :

$$\alpha_x = \alpha_c + h_x \beta_{cc} ; \beta_{cx} = k_{cx} \beta_{cc} \quad (23)$$

Việc đánh giá các tham số h_x và k_{cx} là công việc khó khăn và các tác giả khác nhau đã đưa ra những trị khác nhau không phù hợp tốt với nhau. Nói chung, việc tính các hệ π có dị nguyên tử theo phương pháp MOH thường cho kết quả thô hơn so với các hệ π chỉ có nguyên tử C.

Sự tính cũng tiến hành theo cách thông thường. Thí dụ : đối với fomandehit $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$; nguyên tử C góp $1\bar{e}\pi$, nguyên tử O cũng góp

$1\bar{e}\pi$, nếu chấp nhận $h_o = 1$ và $k_{C=O} = 1$ thì p.tr. thế kỉ có dạng :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

trong đó $H_{11} = \alpha_c$, $H_{12} = H_{21} = \beta_{cc}$, $H_{22} = \alpha_o = \alpha_c + \beta_{cc}$, $S_{11} = S_{22} = 1$, $S_{12} = S_{21} = 0$. Vậy p. tr. thế kỉ trở thành :

$$\begin{vmatrix} \alpha_c - E & \beta_{cc} \\ \beta_{cc} & \alpha_c + \beta_{cc} - E \end{vmatrix} = 0$$

Chia các phân tử với β_{cc} và đặt $x = (\alpha_c - E)/\beta_{cc}$ sẽ được :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0$$

Từ đó : $x^2 + 1 - 1 = 0 \rightarrow x = -1,618 ; 0,618$ (chú ý đối với các hệ π có dị nguyên tử, tổng các nghiệm x không còn bằng không). Vậy $E_1 = \alpha + 1,618\beta$ và $E_2 = \alpha - 0,618\beta$ ($\alpha = \alpha_c$ và $\beta = \beta_{cc}$).

12.10. MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG TÍNH TỪ CÁC HỆ SỐ AO

1. Mật độ $\bar{e}\pi$ trên nguyên tử

Định nghĩa

Hàm π - MO ψ_i tổ hợp tuyến tính của các p_π - AO φ_i có dạng $\psi_i = \sum_r c_{ir} \varphi_r$, c_{ir} là hệ số của obitan nguyên tử r trong Ψ_i . Ta giả thiết các hàm Ψ và φ_r đều thực và chuẩn hoá. Khi đó, với sự bỏ qua các tích phân phủ (sự gần đúng Hucken) thì :

$$\int \Psi_i^2 d\tau = \sum_r c_{ir}^2 \int \varphi_r^2 d\tau = \sum_r c_{ir}^2 = 1$$

Trong sự gần đúng đó c_{ir}^2 có ý nghĩa là mật độ $\bar{e}\pi$ tại nguyên tử r tạo ra bởi $1\bar{e}\pi$ chiếm MO ψ_i . Mật độ $\bar{e}\pi$ do mọi $\bar{e}\pi$ tạo nên ở nguyên tử r , kí hiệu là q_r , phải bằng :

$$q_r = \sum_i n_i c_{ir}^2 \quad (24)$$

trong đó n_i là số $\bar{e}\pi$ chiếm MO ψ_i ; n_i chỉ có thể bằng 0,1 hoặc tối đa là 2 (nếu $n_i = 0$ thì ψ không có \bar{e} chiếm). Tổng được lấy với mọi π - MO ψ_i có \bar{e} chiếm.

ĐỊNH LÝ 12.3 - Đối với các HCLP chẵn và các gốc HCLP lẻ, trung hoà, mật độ $\bar{e}\pi$ ở mọi nguyên tử C đều bằng 1.

Thí dụ : 1) Trong gốc allyl ở trạng thái cơ bản có $2\bar{e}\pi$ chiếm MO lk ψ_1 và $1\bar{e}\pi$ chiếm MO klk ψ_2 :

$$\psi_1 = (1/2)\varphi_1 + (4/\sqrt{2})\varphi_2 + (1/2)\varphi_3$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 - \varphi_3)$$

$$\begin{aligned} \text{Nguyên tử cacbon 1 có : } q_1 &= n_1 c_{11}^2 = n_2 c_{21}^2 = \\ &= 2(1/2)^2 + 1(1/\sqrt{2})^2 = 1. \end{aligned}$$

$$\text{Nguyên tử cacbon 2 có : } q_2 = n_1 c_{12}^2 = 2(1/\sqrt{2})^2 = 1 \text{ (vì } c_{22} = 0)$$

$$\begin{aligned} \text{Nguyên tử cacbon 3 có : } q_3 &= n_1 c_{13}^2 + n_2 c_{23}^2 = \\ &= 2(1/2)^2 + 1(-1/\sqrt{2})^2 = 1 \end{aligned}$$

2) Trong *cation allyl* $C_3H_5^+$ chỉ có $2\bar{e}\pi$ chiếm MO lk ψ_1 :

$$q_1 = q_3 = 2(1/2)^2 = 0,5 ; q_2 = 2(1/\sqrt{2})^2 = 1$$

3) Trong *anion allyl* $C_3H_5^-$ có $2\bar{e}\pi$ chiếm MO lk ψ_1 và $2\bar{e}\pi$ chiếm MO klk ψ_2 :

$$q_1 = q_3 = 2(1/2)^2 + 2(1/\sqrt{2})^2 = 1,5$$

$$q_2 = 2(1/\sqrt{2})^2 = 1 \text{ (vì } c_{22} = 0 \text{)}$$

Chú ý định lí 12.3 chỉ áp dụng cho gốc allyl trung hoà, không áp dụng cho các ion của gốc đó.

2. Điện tích trên nguyên tử

Gọi Z_r là số $\bar{e}\pi$ mà nguyên tử r đóng góp vào hệ π ($Z_r = 1$ đối với cacbon, nitơ piridinic, oxi cacbonilic, $X_r = 2$ đối với nitơ anilinic, oxi phenolic, v.v...). Khi nguyên tử r cung cấp $Z_r \bar{e}\pi$ thì nó có dư Z_r điện tích dương, nhưng đồng thời mật độ $\bar{e}\pi$ trên nguyên tử đó là q_r , vậy điện tích dòng (net charge) trên nguyên tử r là :

$$\xi_r = Z_r - q_r \quad (25)$$

Từ định lí 12.3 suy ra : đối với các HCLP chẵn (như butadien, benzen) và các gốc HCLP lẻ, trung hoà, điện tích ở mọi nguyên tử C đều bằng không (vì $Z_r = 1$ và $q_r = 1$).

Khi $\xi_r = 0$, trung bình có $1\bar{e}\pi$ ở nguyên tử r và nguyên tử là trung hoà điện.

Thí dụ : 1) Đối với gốc allyl, $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 0$, cả 3 nguyên tử C_1 , C_2 , C_3 đều trung hoà điện.

2) Đối với *cation allyl*, chỉ có $2\bar{e}\pi$ trong mạch 3 nguyên tử C, $\xi_1 = \xi_3 = +0,5$, $\xi_2 = 0$, vậy ở C_2 có trung bình $1\bar{e}\pi$, còn đối với C_1 và C_3 (ở hai đầu mạch), trung bình mỗi nguyên tử chỉ có $1/2\bar{e}\pi$, do đó C_2 là trung hoà điện còn C_1 và C_3 có dư điện tích dương.

3) Đối với *anion allyl*, có $4\bar{e}\pi$ trong mạch 3 nguyên tử C, $\xi_1 = \xi_3 = -0,5$, $\xi_2 = 0$, vậy C_2 là trung hoà điện (có trung bình $1\bar{e}\pi$) còn

C_1 và C_3 có dư điện tích âm (mỗi nguyên tử này có trung bình $1,5 \bar{\pi}$), nói cách khác $\bar{\pi}$ tập trung nhiều hơn ở hai đầu mạch.

3. Cấp liên kết giữa hai nguyên tử

Cấp liên kết toàn phần P_{rs} của liên kết giữa hai nguyên tử r và s là một đại lượng quy ước bằng tổng của hai thành phần : 1 thành phần ứng với liên kết σ và gọi là *cấp liên kết σ* , trong phương pháp MOH nó được đặt bằng 1 trong mọi trường hợp ; thành phần thứ hai ứng với liên kết π gọi là *cấp liên kết π* , kí hiệu là p_{rs} . Cấp liên kết toàn phần là độ đo *mức độ liên kết bội* của liên kết giữa hai nguyên tử đã cho.

Đối với *liên kết đơn thuần tuý* như trong etan, cấp toàn phần của liên kết cacbon-cacbon bằng 1 (chỉ có liên kết σ), đối với *liên kết đôi thuần tuý* như trong etilen, cấp toàn phần bằng 2 và đối với *liên kết ba thuần tuý* như trong axetilen, cấp toàn phần bằng 3. Trong ba trường hợp đó, cấp liên kết π của liên kết cacbon-cacbon theo thứ tự là $p_{rs} = 0, 1, 2$. Trong những trường hợp khác, cấp liên kết π có trị trung gian.

Trong phương pháp MO LCAO *cấp liên kết π* được đặc trưng bằng phần đóng góp của hai nguyên tử r và s vào sự xen phủ các $p_{\pi} - AO$ của chúng và theo Cunxon (là người đã đưa ra khái niệm cấp liên kết năm 1939), được xác định bằng :

$$p_{rs} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is} \quad (26)$$

i là số thứ tự của $\pi - MO \psi_i$; n_i là số $\bar{\pi}$ chiếm MO ψ_i đó ; c_{ir}, c_{is} là hệ số $p_{\pi} - AO$ của nguyên tử r và s trong MO ψ . Tổng được lấy với mọi ψ có $\bar{\pi}$ chiếm. Chú ý nếu $s = r$ thì $p_{rr} = q_r$ là mật độ $\bar{\pi}$ trên nguyên tử r .

Cấp liên kết π cho phép xác định số liên kết π giữa r và s và đánh giá mức độ giải toả của liên kết π .

Thí dụ. a) Trong etilen ở trạng thái cơ bản chỉ có 2 $\bar{\pi}$ chiếm $\pi - MO$ lk $\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 + \varphi_2)$ vậy :

$$p_{12} = 2(1/\sqrt{2})(1/\sqrt{2}) = 1 \text{ (có 1 liên kết } \pi\text{).}$$

b) Trong *butadien* có $4\bar{e}$ chiếm π - MO lk ψ_1 và ψ_2 :

$$\psi_1 = 0,372\varphi_1 + 0,602\varphi_2 + 0,602\varphi_3 + 0,372\varphi_4$$

$$\psi_2 = 0,602\varphi_1 + 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 - 0,602\varphi_4$$

$$P_{12} = P_{34} = (2.0,372.0,602) + (2.0,602.0,372) = 0,894$$

(không cần phải tính p_{34} , chỉ việc đặt $p_{12} = p_{34}$ do tính đối xứng của *butadien*).

$$p_{23} = (2.0,602.0,602) + 2.0,372(-0,372) = 0,447$$

Khi $p_{rs} = 1$ hoặc 2, ta nói số liên kết π giữa 2 nguyên tử r và s là 1 hoặc 2. Tương tự như vậy, đối với *butadien*, $p_{12} = p_{34} = 0,894$, ta nói số liên kết π giữa C_1 và C_2 hoặc giữa C_3 và C_4 chưa bằng 1, chỉ bằng 0,894. Cũng vậy, vì $p_{23} = 0,447$, giữa C_2 và C_3 chỉ có 0,447 liên kết π . Vậy cấp liên kết π (hay số liên kết π) đối với liên kết ở hai đầu của *butadien* gấp đôi của liên kết giữa, do đó $\bar{e}\pi$ có nhiều xác suất ở giữa các nguyên tử C_1 và C_2 , C_3 và C_4 hơn là ở giữa C_2 và C_3 . Vì vậy các liên kết π trong *butadien* không hoàn toàn giải toả mà có một mức độ khu trú xác định.

c) Cũng tính như trên sẽ thấy cấp liên kết π đối với mọi cặp nguyên tử C cạnh nhau trong *benzen* đều bằng 0,667 (do tính đối xứng tương đối cao của *benzen*). Vậy liên kết π trong *benzen* là hoàn toàn giải toả.

Cấp liên kết trong những thí dụ trên là cấp liên kết π . Trong phương pháp MOH, để thu được cấp toàn phần phải cộng thêm cấp của liên kết σ tức là cộng thêm 1. Vậy cấp toàn phần trong *etilen* bằng 2, trong *benzen* bằng 1,667. Trong *butadien* bằng $P_{12} = P_{34} = 1,894$ và $P_{23} = 1,447$.

4. Quan hệ giữa cấp liên kết và độ dài liên kết

Đối với *etan*, liên kết carbon - carbon có cấp liên kết π bằng 0 và có độ dài liên kết $R_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$. Đối với *etilen*, cấp liên kết π bằng 1 và độ dài liên kết $R_{C=C} = 1,34 \text{ \AA}$. Trong các *hidrocacbon* liên hợp liên kết carbon - carbon có độ dài nói chung không ứng với liên kết đơn (1,54 \AA) cũng không ứng với liên kết đôi (1,34 \AA) mà có trị trung gian, cũng

tương tự như vậy đối với cấp liên kết π . Có một quan hệ xác định giữa cấp liên kết và độ dài liên kết. Nói chung, *cấp liên kết càng cao thì liên kết càng ngắn và do đó càng bền hơn*. Theo Cunxon và Gôlêblepxki (1961), đối với hidrocarbon liên hợp, có sự phụ thuộc tuyến tính giữa cấp liên kết π và độ dài liên kết R_{rs} như sau :

$$R_{rs} (\text{Å}) = 1,517 - 0,18 p_{rs} \quad (27)$$

Độ dài liên kết cũng thường kí hiệu là d_{rs} .

Bảng 12.2

Cấp liên kết π và độ dài liên kết R_{rs}

Hidrocarbon	Liên kết rs	p_{rs}	R_{rs} , Å	
			Thực nghiệm	Tính theo (27)
Etilen		1,000	1,336	1,337
Benzen		0,667	1,397	1,397
Butadien	1 - 2	0,894	1,342	1,356
	2 - 3	0,447	1,463	1,437

5. Chỉ số hoá trị tự do

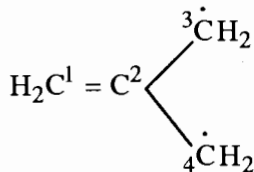
Đối với butadien, cấp liên kết π là $p_{12} = p_{34} = 0,894$, $p_{23} = 0,447$. Ta nói C_1 được liên kết với C_2 với số liên kết π bằng $N_1 = p_{12} = 0,894$; C_2 được liên kết với C_1 với số liên kết π là $p_{21} = 0,894$, ngoài ra C_2 còn được liên kết với C_3 với số liên kết π là $p_{23} = 0,447$, vậy số liên kết π của C_2 là $N_2 = p_{21} + p_{23} = 0,894 + 0,447 = 1,341$. Trong trường hợp chung, gọi N_r là số liên kết π của nguyên tử r, nó bằng $N_r = \sum_s p_{rs}$, tức là bằng tổng các cấp liên kết π có sự tham gia của nguyên tử r, N_r càng lớn thì mức độ bão hoà của nguyên tử r càng

lớn. Trái lại N_r càng bé thì nguyên tử r càng có nhiều khả năng hình thành những liên kết mới.

Gọi N_{\max} là *trị cực đại* của N_r , tức là số liên kết π lớn nhất có thể có đối với một nguyên tử r nào đó. Khi đó mức độ bão hoà của nguyên tử r được đánh giá bằng chỉ số hoá trị tự do F_r của nó là hiệu giữa N_{\max} và N_r :

$$F_r = N_{\max} - N_r \quad (28)$$

Đối với nguyên tử C, trị N_{\max} thường được chấp nhận bằng $N_{\max} = \sqrt{3} = 1,732$. Nếu nguyên tử C nào đó có trị này thì nó được coi là bão hoà. Trường hợp này được thực hiện chẳng hạn ở gốc trimetylenmetan $(\text{CH}_2)_3\text{C}$ đối với nguyên tử C trung tâm số 2 được liên kết với 3 nguyên tử C (C_1, C_3, C_4) của 3 nhóm metylen CH_2 phân bố xung quanh nó. Sự tính theo phương pháp MOH cho thấy nguyên tử C số 2 đó có $N_2 = N_{\max} = \sqrt{3}$, vậy theo (28) chỉ số hoá trị tự do của nó bằng $F_2 = 0$, tức nó đã bão hoà.



Trimetylenmetan

Đối với những trường hợp chưa có sự bão hoà của nguyên tử cacbon r thì $N_r = \sum_s p_{rs} < 1,732$ và $F_r > 0$. F_r có thể viết thuận tiện hơn dưới dạng :

$$F_r = 1,732 - \sum_s p_{rs} \quad (28a)$$

Thí dụ, đối với butadien :

$$F_1 = F_4 = 1,732 - p_{12} = 1,732 - 0,894 = 0,838$$

$$\begin{aligned} F_2 = F_3 &= 1,732 - (p_{21} + p_{23}) = \\ &= 1,732 - (0,894 + 0,447) = 0,391 \end{aligned}$$

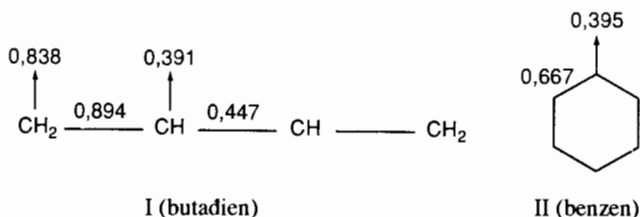
Đối với benzen, cả 6 nguyên tử C đều có chỉ số hoá trị tự do như nhau và bằng :

$$F_r = 1,732 - (0,667 + 0,667) = 0,398$$

Chỉ số hoá trị tự do của nguyên tử r càng lớn, nguyên tử này càng dễ tham gia phản ứng với các gốc hay các nguyên tử trung hoà khác.

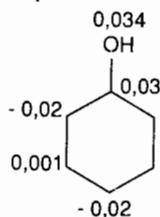
6. Giảm đồ phân tử

Cấp liên kết π , chỉ số hoá trị tự do và điện tích nguyên tử thường được trình bày thành giản đồ phân tử. Thí dụ :



Cấp liên kết π ghi trên liên kết, chỉ số hoá trị tự do F_r ghi trên mũ tên xuất phát từ nguyên tử r , điện tích nguyên tử ξ_r ghi tại nguyên tử r . Trong butadien, C_1 và C_4 là tương đương, có F_r như nhau, cũng vậy đối với C_2 và C_3 , do đó chỉ ghi F_r đối với C_1 và C_2 (hoặc C_3 và C_4) là đủ, liên kết $C_1 - C_2$ và $C_3 - C_4$ cũng tương đương. Chỉ cần ghi cấp liên kết π đối với một trong hai liên kết đó là đủ. Trong benzen 6 nguyên tử C là tương đương, 6 liên kết giữa hai C cạnh nhau cũng tương đương, chỉ cần ghi số liệu đối với một cacbon và một liên kết là đủ.

Đối với HCLP chẵn và các gốc HCLP lẻ, trung hoà, điện tích ξ_r của mọi nguyên tử C bằng không, do đó thường không cần ghi. Đối với những trường hợp khác, khi có những nguyên tử r có $\xi_r \neq 0$, có thể dùng những giản đồ phân tử chỉ ghi ξ_r hoặc có ghi thêm F_r . Thí dụ :



Các giản đồ phân tử có ích cho việc nghiên cứu khả năng phản ứng của những hệ π . Thí dụ có thể tiên đoán những chất thể electrophin sẽ

định ưu tiên vào vị trí ortho và para của nhân phenol (Những vị trí đó có điện tích âm). Tiên đoán này được thực nghiệm xác nhận. Thực nghiệm cũng cho biết khi brom hoá butadien thì các nguyên tử brom kết hợp với các nguyên tử C_1 và C_4 là những nguyên tử có chỉ số hoá trị tự do cao nhất của butadien.

12.11*. MÔ HÌNH ELECTRON TỰ DO

Ở các phần trên đã xét các hệ π liên hệ theo phương pháp MOH, bây giờ xét theo mô hình hạt (electron) tự do trong giếng thế một thứ nguyên (mục 3.1), nhờ mô hình này có thể xác định trực tiếp các π - MO, không phải dùng các AO như trong những phương pháp MO LCAO.

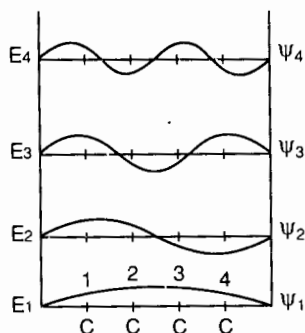
Đặc điểm chủ yếu của $\bar{e}\pi$ là tính giải toả của nó. Mô hình đơn giản nhất có kể đến đặc điểm này là mô hình \bar{e} tự do trong giếng thế. Trong mô hình này không xét chi tiết thế sinh ra bởi các hạt nhân và \bar{e} trong phân tử, chỉ giả thiết đơn giản rằng $\bar{e}\pi$ chuyển động tự do trong toàn miền không gian có thể không đổi (và được quy ước đặt bằng không); kích thước của miền không gian này ứng với kích thước của phân tử, tức là bao gồm tất cả các nguyên tử cung cấp $\bar{e}\pi$. Ta lấy *polien mạch thẳng có N nguyên tử cacbon* (mỗi nguyên tử C cho $1\bar{e}\pi$) làm thí dụ đơn giản để áp dụng mô hình đó. Độ dài L của giếng thế được chấp nhận bằng độ dài của mạch C cộng thêm ở mỗi nguyên tử C ở mỗi đầu mạch một độ dài liên kết trung bình d, tức là :

$$L = (N + 1) d \quad (29)$$

d là độ dài trung bình của liên kết giữa 2 nguyên tử C cạnh nhau. Electron π được giải toả theo toàn chiều dài L của giếng thế. Khi đó π - MO mô tả chuyển động của $\bar{e}\pi$ trong giếng thế và năng lượng tương ứng được xác định bởi :

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{(N+1)d}} \sin \frac{n\pi x}{(N+1)d}; E_n = \frac{n^2 h^2}{8md^2(N+1)^2} \quad (30)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ là số lượng tử. Khác với sự gần đúng Hucken, công thức (30) thu được từ mô hình \bar{e} tự do (trong giếng thế) không chứa đựng một tham số thực nghiệm nào ngoài độ dài trung bình d của liên kết. H.12.4 trình bày bốn π - MO đầu tiên của *butadien* theo mô hình \bar{e} tự do. Để thấy có sự gần giống nhau giữa những π - MO này và những π - MO thu được theo phương pháp MOH, trình bày trên H.12.1a.



H.12.4 - Các π - MO của *butadien* theo phương pháp \bar{e} tự do.

Phương pháp \bar{e} tự do có thể dùng để tính phổ \bar{e} của những hydrocarbon liên hợp. Thí dụ phân tử *butadien* ở trạng thái cơ bản có cấu hình \bar{e} $\psi_1^2 \psi_2^2$ và ở trạng thái kích thích đầu tiên có cấu hình $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^1$, tức là có 1 \bar{e} π đã chuyển dời từ mức E_2 lên mức E_3 . Năng lượng chuyển dời là :

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{h^2(3^2 - 2^2)}{8md^2 \cdot 5^2} = \frac{h^2}{40md^2}$$

Trị thực nghiệm các độ dài liên kết trong *butadien* là $d_{12} = d_{34} = 1,342 \text{ \AA}$ và $d_{23} = 1,463 \text{ \AA}$, do đó có thể chấp nhận độ dài liên kết trung bình là $d = 1,40 \text{ \AA}$. Với trị này, ta sẽ được từ hệ thức $\Delta E = hv = hc/\lambda$:

$$\lambda = hc/\Delta E = 3200 \text{ \AA}$$

Trị thực nghiệm là $\lambda = 2170 \text{ \AA}$. Sự phù hợp là khá tốt nếu nhớ rằng phương pháp \bar{e} tự do như trình bày ở trên là một sự gần đúng rất thô. Về sau, phương pháp đó đã được cải tiến và đạt độ chính xác không thua một số phương pháp MO LCAO nửa thực nghiệm hiện đại, tuy nhiên những phép tính của nó trở thành phức tạp hơn.

CHƯƠNG 13

PHỨC CHẤT CỦA NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

Ta xét trước tiên thuyết trường tinh thể (viết tắt là TTT) sau đó sẽ xét thuyết MO (thường gọi là thuyết trường phối tử) về phức.

13. 1. NHỮNG LUẬN ĐIỂM CƠ BẢN CỦA THUYẾT TRƯỜNG TINH THỂ

Thuyết trường tinh thể gồm 3 luận điểm cơ bản sau :

1. Nguyên nhân chủ yếu làm bền vững phức là những lực liên kết tinh thể ion – ion hay ion lưỡng cực giữa cation kim loại trung tâm tạo phức M và các phối tử L (là anion mang điện âm như Cl^- trong ion phức $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ hoặc là phân tử có lưỡng cực điện có đầu âm hướng về cation M, thí dụ H_2O trong $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$).

Luận điểm này không có gì mới, chỉ là sự lặp lại quan điểm cũ của thuyết tinh thể cổ điển về liên kết ion trong phức do Côtxen (W.Kosset) xây dựng (1916 – 1922). Tuy nhiên thuyết TTT khác hẳn thuyết Côtxen ở 2 luận điểm sau đây (nhờ đó mà vượt xa thuyết Côtxen).

2. Ion trung tâm tạo phức được xét với cấu trúc \bar{e} chi tiết của nó, còn các phối tử được coi như không có cấu trúc, chỉ là những điện tích điểm hay lưỡng cực điểm tạo thành một trường tinh thể có đối xứng xác định ; dưới tác dụng của trường này, một số mức năng lượng suy biến của ion trung tâm bị tách ra.

3. Các định luật cơ học lượng tử và lí thuyết nhóm làm cơ sở cho sự mô tả phức.

Cơ sở của thuyết TTT được chứa đựng trong công trình của Betơ (Hans Bethe) "Sự tách những số hạng trong tinh thể" (1929). Van Polech

(Van Vleck) là người đầu tiên (1932) áp dụng lí thuyết của Betơ vào phức chất và xây dựng nên thuyết TTT về phức.

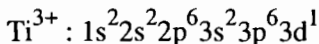
Xét một hốc nhỏ trong mạng tinh thể, hốc đó gồm ion trung tâm và các phối tử bao quanh. Hãy tưởng tượng tách hốc đó ra khỏi tinh thể, ta sẽ được mô hình đơn giản hoá của phức chất trong thuyết TTT.

Dưới đây sẽ xét chủ yếu phức' của nguyên tố chuyển tiếp dãy thứ nhất.

13.2. SỰ TÁCH MỨC NĂNG LƯỢNG OBITAN d CỦA ION TRUNG TÂM CÓ 1 \bar{e} d HOÁ TRỊ. PHỨC d^1

1. Phức bát diện ML_6 (M : ion tạo phức, L : phối tử)

a) Sự tách mức năng lượng obitan d của ion trung tâm có 1 \bar{e} hoá trị trong trường bát diện O_h của các phối tử. Xét phức bát diện $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Nguyên tử Ti tự do (khí) có cấu hình \bar{e} là Ti : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. Khi mất 3 \bar{e} ngoài nó trở thành ion Ti^{3+} tự do (khí).



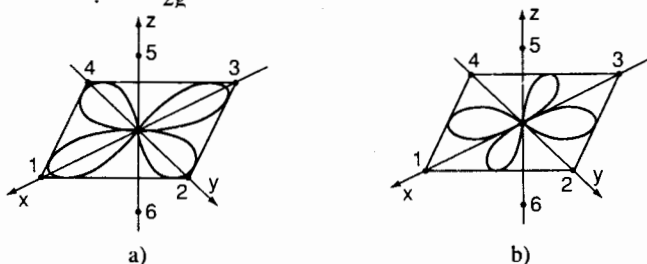
Các vỏ trong đã kín, ở ngoài chỉ còn 1 \bar{e} d. Số hạng cơ bản của Ti^{3+} tự do (khí) là 2D . Electron d duy nhất có thể chiếm một trong 5 AO $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} có cùng năng lượng (suy biến 5 lần).

Đặc điểm của các AO - d là 3 obitan d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} có cực đại ở vùng phân giác của các toạ độ tương ứng, còn 2 obitan $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} thì có cực đại dọc theo các trục toạ độ.

Giả sử ion Ti^{3+} được đặt vào tâm hình bát diện đều mà 6 đỉnh 1, 2, ..., 6 được chiếm bởi 6 phân tử H_2O (là các phối tử), mỗi phân tử này là một lưỡng cực điện có cực âm hướng về phía ion dương trung tâm Ti^{3+} . H.13.1a cho thấy ở obitan $d_{x^2-y^2}$, \bar{e} d của ion trung tâm chịu sự đẩy tĩnh điện từ các phối tử mạnh hơn khi nó ở obitan d_{xy} (H.13.1b). Trong trường bát diện đều (O_h) của các phối tử, vì obitan $d_{x^2-y^2}$ bị đẩy mạnh

hơn nên có năng lượng cao hơn obitan d_{xy} . Đó là nguyên nhân của sự tách mức năng lượng của các obitan d.

Vì cả 3 obitan d_{xy} , d_{yz} và d_{zx} đều ở vào những vị trí tương đương so với 6 phối tử nên chúng có năng lượng như nhau và tạo ra số hạng mới, suy biến 3 lần, kí hiệu là T_{2g} (theo kí hiệu BBK của nhóm O_h), và những obitan mới kí hiệu là t_{2g} .



H.13.1 – Sự phân bố

a) của obitan $d_{x^2-y^2}$ và b) d_{xy} của ion trung tâm trong phức bát diện có 1 \bar{e} d loại $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (nhóm O_h).

Mặt khác năng lượng của obitan $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} như nhau, chúng tạo thành số hạng mới suy biến 2 lần, kí hiệu là E_g và 2 obitan mới kí hiệu là e_g .

Như vậy trong trường bát diện của 6 phối tử H_2O , số hạng 2D suy biến 5 lần của ion Ti^{3+} bị tách thành 2 mức T_{2g} suy biến 3 lần và E_g suy biến 2 lần :

$${}^2D \rightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g$$

b) Tham số tách (hay độ tách) đối với trường O_h , kí hiệu là Δ_o , là hiệu năng lượng giữa mức E_g và T_{2g} và được quy ước đặt bằng $10D_q$ (H.13.2).

$$\Delta_o = \epsilon(E_g) - \epsilon(T_{2g}) = 10D_q$$

$D_q > 0$ là đơn vị đo cường độ trường tinh thể ; D_q và do đó Δ_o càng lớn thì trường càng mạnh.

Gọi E' là mức obitan d bị nhiễu loạn có trị không biết, mức E_g được tăng thêm Y so với E' , còn mức T_{2g} được hạ thấp X so với E' , tức là

$\epsilon(E_g) = E' + Y$, $\epsilon(T_{2g}) = E' - X$. Năng lượng 5 obitan d bị nhiễu loạn là $5E'$ còn năng lượng 3 obitan T_{2g} là $3\epsilon(T_{2g})$ và năng lượng 2 obitan E_g là $2\epsilon(E_g)$. Ta phải có :

$$5E' = 2\epsilon(E_g) + 3\epsilon(T_{2g}) = 2(E' + Y) + 3(E' - X)$$

$$5E' = 5E' + 2Y - 3X \rightarrow 2Y - 3X = 0, \text{ mà } X - Y = 10D_q, \text{ vậy}$$

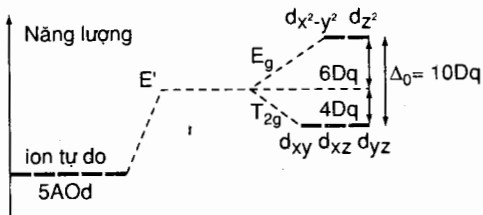
$$X = (2/5)\Delta_o = 4D_q, Y = (3/5)\Delta_o = 6D_q.$$

Nếu lấy E' làm mức không để tính năng lượng tức đặt $E' = 0$ sẽ có :

$$\epsilon(T_{2g}) = (-2/5)\Delta_o = -4q, \quad \epsilon(E_g) = (3/5)\Delta_o = 6D_q.$$

Có thể phát biểu *quy tắc trọng tâm*: "Tổng các tích năng lượng của các mức obitan mới bị tách ra với bậc suy biến của chúng bằng không" : $3(-2/5)\Delta_o + 2(3/5)\Delta_o = 0$; Δ_o thường được xác định trực tiếp từ phổ $\bar{\nu}$ của phức và biểu thị ra số sóng $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ [$1\text{cm}^{-1} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol} = 11,96 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$]. Trong nhiều trường hợp Δ_o có trị khoảng $10.000 - 30.000\text{cm}^{-1}$.

Δ_o thay đổi từ phức này sang phức khác. Tuy nhiên đối với một ion tạo phức bất kì, có thể xếp các phối tử thành một dãy theo thứ tự làm tăng dần trị của Δ_o . Thứ tự này gần như không phụ thuộc vào bản chất của ion tạo phức. Vị trí của Δ_o thường xác định từ phổ nên dãy đó được gọi là *dãy phổ hoá học*, trong dãy này Δ_o tăng theo thứ tự gần đúng như sau:



H.13.2 - Sự tách mức năng lượng AO d thành 2 mức E_g và T_{2g} trong phức bát diện có 1 \bar{e} d loại $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$, CO . Đôi khi có thể có sự đảo ngược thứ tự đối với một số phối tử cạnh nhau hay gần nhau. Một cách gần đúng, phức có phối tử ở gần đầu phải của dãy là *phức trường mạnh*, ngược lại là *phức trường yếu*. Trong một phức, sự thay các phối tử bằng những phối tử khác đứng bên phải chúng trong

dãy phổ hoá học có tác dụng lên cực đại hấp thụ đầu tiên (bước sóng dài) trong phổ $\bar{\nu}$ của phức bằng cách làm chuyển dịch cực đại hấp thụ đó về phía bước sóng ngắn hơn (vì Δ_o tăng lên).

c) Phổ $\bar{\nu}$ của phức bát diện chỉ có 1 $\bar{\nu}$ d. Ion Ti^{3+} chỉ có 1 $\bar{\nu}$ d, trong phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $\bar{\nu}$ đó chiếm obitan t_{2g} ứng với mức ${}^2T_{2g}$ còn mức 2E_g thì trống. Do đó có thể tiên đoán phổ $\bar{\nu}$ của phức đó có 1 đám hấp thụ ứng với chuyển dời $\bar{\nu}$:

${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$; thực nghiệm xác nhận: phổ $\bar{\nu}$ có 1 cực đại hấp thụ tại $\bar{\nu} = 20300 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 4920 \text{ \AA}$) ứng với bức xạ màu lục của ánh sáng nhìn thấy nên phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có màu tím hồng.

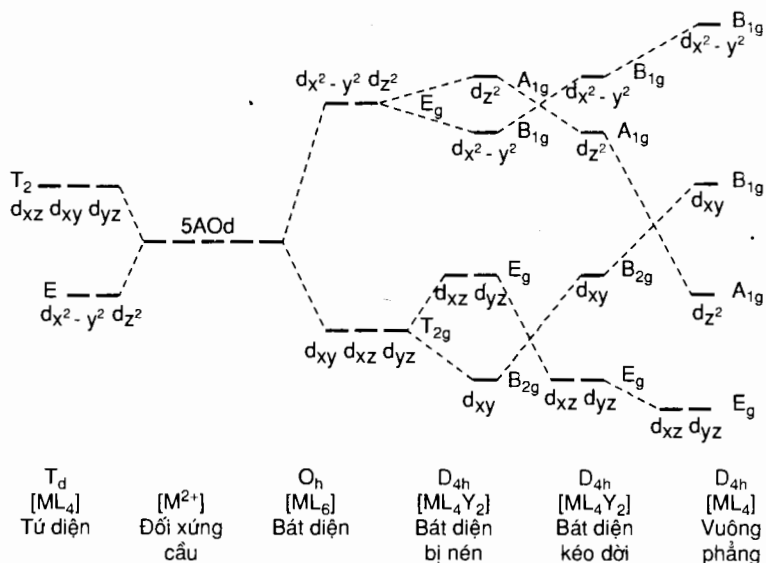
Người ta chấp nhận $\Delta_o \approx 20300 \text{ cm}^{-1}$.

Nếu trong phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ thay H_2O bằng những phối tử ở bên phải H_2O trong dãy phổ hoá học thì đám hấp thụ chuyển dịch về phía bước sóng ngắn hơn 4920 \AA , tức là về phía số sóng $\bar{\nu} > 20300 \text{ cm}^{-1}$. Ngược lại nếu thay H_2O bằng những phối tử ở bên trái H_2O trong dãy phổ hoá học thì đám hấp thụ chuyển dịch về phía bước sóng dài hơn 4920 \AA ($\bar{\nu} < 20300 \text{ cm}^{-1}$). Phức $[Ti(CH_3OH)_6]^{3+}$ hấp thụ bức xạ màu da cam ứng với $\lambda > 6000 \text{ \AA}$, vậy có thể cho rằng CH_3OH là phối tử trường yếu hơn H_2O .

Ghi chú. Các obitan d ($l = 2$) là những trạng thái chẵn và trong những hệ có tâm đối xứng như phức bát diện thì nó có tính đối xứng g. Trong những hệ đó, theo quy tắc Lapooctơ, chuyển dời giữa những trạng thái d, gọi là chuyển dời d - d, thí dụ ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ thì bị cấm về nguyên tắc, nhưng trong thực tế vẫn quan sát được (với cường độ rất yếu) và là nguyên nhân màu sắc ion phức của kim loại chuyển tiếp).

2. Những phức d^1 khác

Dựa trên những lí luận đơn giản như đối với phức d^1 bát diện đều (O_h), có thể thu được các giản đồ tách mức năng lượng obitan d của ion trung tâm có 1 $\bar{\nu}$ d trong phức tứ diện (T_d), phức bát diện biến dạng (kéo dài hay bị nén, nhóm D_{4h}) và phức vuông phẳng (D_{4h}) (xem H.13.3).



H.13.3 – Sự tách mức năng lượng của các AO d trong các trường có đối xứng khác nhau của các phối tử.

Chú ý phức tứ diện (T_d) có giản đồ tách mức ngược với phức bát diện. (Nhóm T_d không có tâm đối xứng nên các BBK của nó không có chữ u, g). Nếu khoảng cách giữa ion trung tâm và phối tử của 2 phức bát diện và tứ diện bằng nhau thì độ tách Δ_t của phức tứ diện là

$$\Delta_t = - (4/9)\Delta_o = (-4/9) 10Dq$$

Δ_o là độ tách của phức bát diện.

Ghi chú : Dãy phổ hoá học đối với phức bát diện áp dụng cho cả các loại phức khác (bát diện biến dạng, vuông phẳng, tứ diện...).

13.3. PHỨC BÁT DIỆN CÓ n ĩ d HOÁ TRỊ. PHỨC dⁿ

Khi ion tạo phức có hơn 1 ĩ d hoá trị thì ngoài tương tác giữa ĩ d với các phối tử còn có tương tác U_{ee} giữa các ĩ d với nhau. Việc xét sự tách mức năng lượng (số hạng) của ion tạo phức cần đến lí thuyết nhóm kết

hợp với phương pháp nhiễu loạn. Người ta phân biệt sự gần đúng trường yếu trong đó sự đẩy tĩnh điện U_{ee} giữa các \bar{e} với nhau quan trọng hơn sự đẩy \bar{e} bởi điện tích âm của các phối tử, và sự gần đúng trường mạnh, trong đó sự đẩy \bar{e} bởi những điện tích âm của các phối tử trở thành mạnh hơn sự đẩy U_{ee} lẫn nhau của các \bar{e} .

1. Phương pháp trường yếu. Sự tách các số hạng của ion trung tâm d^2 (có 2 \bar{e} d hoá trị) trong phức bát diện

a) Khi nguyên tử hay ion nguyên tử là tự do (khí) thì nó thuộc nhóm đối xứng⁽¹⁾ cầu toàn phần $O(3)$. Khi đó mỗi số hạng nguyên tử của nguyên tử hay ion có số lượng tử obitan tổng L ứng với một BBK $\Gamma^{(L)}$ có số chiều bằng $2L + 1$ tức là bằng bậc suy biến obitan của số hạng. Đối với phép quay một góc φ , đặc biểu của BBK $\Gamma^{(L)}$ có dạng :

$$\chi^{(L)} = \frac{\sin\left(\frac{2L+1}{2}\varphi\right)}{\sin(\varphi/2)} \quad (1)$$

Nếu ion nguyên tử được đặt vào tâm một trường tĩnh điện có đối xứng O_h , D_{4h} hay T_d ... tạo bởi các phối tử thì nhóm đối xứng mới sẽ là O_h , D_{4h} hay T_d ... Các đặc biểu $\chi^{(L)}$ trở thành đặc biểu của một biểu diễn Γ nào đó của nhóm đối xứng mới, biểu diễn Γ này có thể khai triển thành tổng trực tiếp những BBK Γ của nhóm mới, do đó sẽ có sự tách số hạng.

b) Bây giờ ta xét cụ thể, trong trường O , sự tách các số hạng nguyên tử của ion trung tâm có cấu hình d^2 (như V^{3+} , Ti^{2+} , Cr^{4+} ...). Cấu hình d^2 có 5 số hạng : $^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S$ trong đó 3F là số hạng cơ bản. Về mặt nguyên tắc ta phải xét tất cả các số hạng, tuy nhiên trong thực tế nếu phức đúng là phức trường yếu thì chỉ cần xét 3F và 3P là đủ. Nhóm

(1) Chú ý tất cả các nhóm điểm hữu hạn của phân tử như O_h , T_d , D_{4h} , C_{2v} , ... đều là nhóm con của nhóm $O(3)$ và có đối xứng thấp hơn $O(3)$.

$O_h = 0 \times C_i$. Nhóm con O đủ để xác định sự tách mức, nhóm này có 5 lớp : $E, 8C_3, 3C_2, 6C_4, 6C_2'$.

Phép đồng nhất E ứng với $\varphi = 0^\circ$, do đó (1) trở thành :

$$\chi^{(L)}(\varphi) \rightarrow \chi(E) = \frac{\sin 0}{\sin 0} = 0$$

Để loại sự bất định này ta dùng phương pháp Lôpitan (l' Hopital) lấy đạo hàm tử số và mẫu số của (1) theo φ sẽ được :

$$\frac{\frac{(2L+1)}{2} \cos \frac{2L+1}{2} \varphi}{\frac{1}{2} \cos \frac{\varphi}{2}} \quad (2)$$

Đối với số hạng $F, L = 3, 2L + 1 = 7$ và vì $\varphi = 0, \cos 0 = 1$ nên :

$$\chi^{(L)}(\varphi) \rightarrow \chi(E) = \frac{7/2}{1/2} = 7$$

Đối với phép quay $C_3, \varphi = 120^\circ$, dùng (1) ta có :

$$\chi^{(L)}(\varphi) \rightarrow \chi(C_3) = \frac{\sin(7/2)120^\circ}{\sin 60^\circ} = 1$$

Với phép quay C_2 và $C_2', \varphi = 180^\circ$:

$$\chi(C_2) = \chi(C_2') = \frac{\sin(7/2)180^\circ}{\sin 90^\circ} = -1$$

Với phép quay $C_4, \varphi = 90^\circ$

$$\chi(C_4) = \frac{\sin(7/2)90^\circ}{\sin 45^\circ} = -1$$

Cũng thực hiện cách tính như trên với số hạng P , kết quả các đặc biểu của biểu diễn Γ_F và Γ_P được ghi ở cuối bảng 13.1.

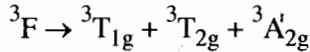
Dựa vào cách rút gọn biểu diễn (xem Ch. VII) ta khai triển Γ_F và Γ_P thành :

$$\begin{aligned} \Gamma_F &= A_2 + T_1 + T_2 \\ \Gamma_P &= T_1 \end{aligned}$$

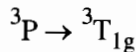
Bảng đặc biểu của nhóm O

		E	8C ₃	3C ₂	6C ₄	6C' ₂
s	A ₁	1	1	1	1	1
(z ² , x ² - y ²)	A ₂	1	1	1	-1	-1
	E	2	-1	2	0	0
(x, y, z)	T ₁	3	0	-1	1	-1
(xy, xz, yz)	T ₂	3	0	-1	-1	1
	Γ _F	7	1	-1	-1	-1
	Γ _P	3	0	-1	1	-1

Những nhóm đối xứng thực là O, nhóm này khác nhóm O là có tâm đối xứng i, tức là các BBK của nó phải nhận thêm chỉ số g hay u tùy theo hàm cơ sở là chẵn hay lẻ. Vì các obitan d là những hàm chẵn nên phải thêm kí hiệu g. Vậy trong trường đối xứng O_h của các phối tử, số hạng cơ bản ³F (d²) suy biến 7 lần về mặt obitan của ion trung tâm, bị tách ra thành 3 số hạng mới có bậc suy biến obitan hạ thấp :



Chú ý trường tĩnh điện làm tách số hạng nhưng không làm thay đổi độ bội 2S + 1 của số hạng. Còn số hạng ³P (d²) suy biến 3 lần không bị tách, nó chỉ chuyển thành số hạng mới ³T_{1g} suy biến 3 lần trong trường bát diện O_h :



Theo quy tắc trọng tâm, năng lượng tương đối của các số hạng mới trong sự tách số hạng ³F (d²) trong trường bát diện như sau :

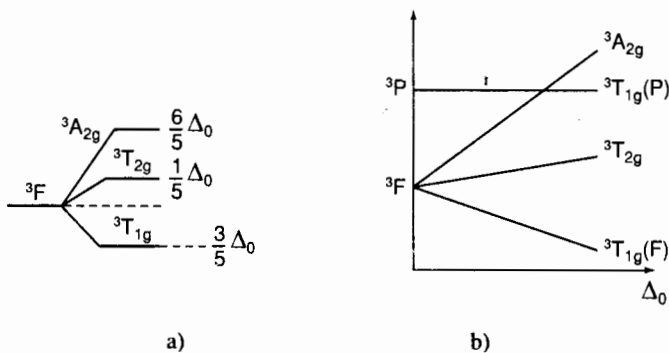
Số hạng mới	³ T _{1g}	³ T _{2g}	³ A _{2g}
Năng lượng	(-3/5) Δ _o = 6Dq	(1/5) Δ _o = 2Dq	(6/5) Δ _o = 12Dq

Để kiểm lại theo quy tắc trọng tâm tổng các tích năng lượng của những số hạng mới với bậc suy biến obitan của số hạng bằng không :

$$3(-6Dq) + 3(2Dq) + 12Dq = 0$$

Số hạng mới ${}^3T_{1g}$ có năng lượng được hạ thấp $6Dq$ là số hạng cơ bản mới (H.13.4a).

c) Khi không biết phức là thuộc loại trường yếu hay trường mạnh hay thuộc loại trung gian giữa trường yếu và trường mạnh thì vẫn có thể nghiên cứu gần đúng theo phương pháp trường yếu như trên. Sau đó cần nghiên cứu ảnh hưởng của tham số cường độ trường Δ_0 lên vị trí tương đối của các số hạng mới (H.13.4b). Hình này cho thấy rằng số hạng ${}^3T_{1g}$ (3P) phân bố cao hơn số hạng ${}^3A_{2g}$ đối với những phức như $[VCl_6]^{3-}$ (có thể coi là phức trường yếu) nhưng thấp hơn ${}^3A_{2g}$ đối với những phức như $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (trung gian), $[V(CN)_6]^{3-}$ (trường mạnh). Sự khảo sát kĩ hơn dẫn tới những *giản đồ Óocghen (Orgel)* chi tiết hơn, gồm nhiều số hạng hơn.



H.13.4 – a) Sự tách số hạng $3F$ (d^2) trong trường bát diện O_h ; b). Ảnh hưởng của tham số cường độ trường Δ_0 lên vị trí tương đối của các số hạng mới.

d) Có thể tiên đoán có 3 chuyển dời trong phổ $\bar{\nu}$ của phức $[VCl_6]^{3-}$ như sau : 1) ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$; 2) ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$; 3) ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$.

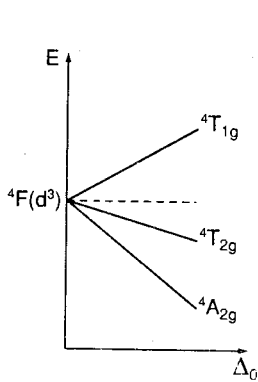
Thực tế chỉ quan sát được 2 chuyển dời 1) và 3) ứng với 11000 cm^{-1} và 18000 cm^{-1} . Còn chuyển dời 2) bị che lấp bởi những đám hấp thụ khác.

2. Sự tách số hạng cơ bản của ion trung tâm d^n trong phức bát diện

Những số hạng cơ bản của những cấu hình d^n , xác định theo quy tắc Hun như sau :

Cấu hình : $d^1 d^2 d^3 d^4 d^5 d^6 d^7 d^8 d^9 d^{10}$

Số hạng cơ bản của ion tự do ${}^2D {}^3F {}^4F {}^5D {}^6S {}^5D {}^4F {}^3F {}^2D {}^1S$



H.13.5 Sự tách số hạng ${}^4F(d^3)$ trong trường bát diện O_h .

Số hạng cơ bản của cấu hình d^5 và d^{10} là S (không suy biến), do đó không có sự tách mức trong TTT. Trong bảng trên chỉ còn lại có hai loại số hạng là D (suy biến 5 lần) và F (suy biến 7 lần) bị tách mức trong TTT. Ta đã xét sự tách của số hạng ${}^2D(d^1)$ và ${}^3F(d)$, trên cơ sở đó có thể quyết đoán về sự tách số hạng cơ bản của những cấu hình còn lại.

Cấu hình d^3 khác cấu hình hoàn toàn đối xứng d^5 ở chỗ là nó thiếu $2\bar{e}$, có thể nói là nó có 2 "lỗ". So với cấu hình d^{10} , cấu hình d^8 cũng thiếu $2\bar{e}$, tức là có 2 (lỗ). Về mặt vật lí, những "lỗ" đó có thể xét như những pozitron (phản hạt của \bar{e} , mang điện dương). Do đó sự tách của số hạng ${}^4F(d^3)$ hoặc của ${}^3F(d^8)$ sẽ tương tự sự tách của ${}^3F(d^2)$ và chỉ khác ở chỗ là TTT nếu có tác dụng đẩy đối với \bar{e} thì ngược lại có tác dụng hút đối với các pozitron (các "lỗ"). Vì vậy để thu được giản đồ tách của ${}^3F(d^8)$ hoặc ${}^4F(d^3)$ (H.13.5) chỉ phải đảo ngược giản đồ tách đối với ${}^3F(d^2)$ (H.13.4a).

Cũng vậy d^4 có 1 "lỗ" so với d^5 còn d^9 có 1 "lỗ" so với d^{10} , do đó sự tách của ${}^5D(d^4)$ hoặc của ${}^2D(d^9)$ sẽ tương tự như của ${}^2D(d^1)$ nhưng giản đồ tách phải đảo ngược.

Nói chung d^n và d^{10-n} là tương đương, chỉ phải đảo ngược giản đồ tách đối với số hạng cơ bản của chúng. Do đó d^6 tương đương với d^4 , giản đồ tách đối với ${}^5D(d^6)$ là ngược so với ${}^5D(d^4)$ tức là trùng (không ngược) với ${}^2D(d^1)$. Cũng vậy giản đồ tách đối với ${}^4F(d^7)$ là ngược so với ${}^4F(d^3)$ tức là trùng với ${}^3F(d^2)$.

3*. Phương pháp trường mạnh

a) Trong phương pháp trường mạnh, tác dụng của TTT được xét trước tương tác giữa các \bar{e} . Ta vẫn lấy phức bát diện có 2 \bar{e} d hoá trị làm thí dụ. Dưới tác dụng của TTT, các obitan d tách ra thành những obitan mới t_{2g} và e_g . Có 3 khả năng khác nhau điền 2 \bar{e} d vào những obitan mới, do đó có 3 cấu hình \bar{e} mới, xếp theo thứ tự tăng năng lượng như sau : t_{2g}^2 , $t_{2g}^1 e_g^1$, e_g^2 .

b) Mỗi cấu hình \bar{e} mới ứng với nhiều trạng thái có đối xứng khác nhau, gọi là những số hạng mới. Khi chưa kể đến tương tác U_{ee} giữa các \bar{e} thì các số hạng mới thuộc cùng một cấu hình \bar{e} đều có cùng năng lượng, tác là bị suy biến.

Để xác định những số hạng mới của mỗi cấu hình \bar{e} , ta lập những tích trực tiếp tương ứng. Có thể chứng minh rằng : Với cấu hình t_{2g}^2 ta có $T_{2g} \times T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$. Với cấu hình $t_{2g}^1 e_g^1$ ta có $T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g}$. Với cấu hình e_g^2 thì $E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$.

c) Còn cần xác định *độ bội spin* của những số hạng mới. Khi còn 2 \bar{e} thì spin tổng chỉ có thể là $S = 0$ hoặc $S = 1$.

Xét cấu hình $t_{2g}^1 e_g^1$, trường hợp này dễ giải quyết nhất. Vì 2 \bar{e} chiếm 2 obitan khác nhau nên không có hạn chế nào về spin quy định bởi nguyên lí Pauli. Số hạng nào cũng có thể nhận trị $S = 0$ hoặc $S = 1$, hai khả năng như nhau, do đó cấu hình $t_{2g}^1 e_g^1$ có 4 số hạng là ${}^1T_{1g}$, ${}^3T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$, ${}^3T_{2g}$.

Đối với 2 cấu hình t_{2g}^2 và e_g^2 , 2 \bar{e} có thể chiếm cùng một obitan hoặc 2 obitan khác nhau (vì có 2 obitan e_g và 3 obitan t_{2g}), do đó việc

xác định độ bội spin không đơn giản như trên. Để giải quyết có thể dùng phương pháp tích đối xứng và tích phản xứng.

Theo lí thuyết nhóm, tích trực tiếp của một BBK suy biến (có số chiều ≥ 2) Γ_μ với chính nó có thể phân tích thành một tổng 2 thành phần : tích đối xứng (dx) và tích phản ứng (px) :

$$\Gamma_\mu \times \Gamma_\mu = [\Gamma_\mu \times \Gamma_\mu]_{dx} + [\Gamma_\mu \times \Gamma_\mu]_{px}$$

Biểu diễn *tích đối xứng* $[\Gamma_\mu \times \Gamma_\mu]_{dx}$ có đặc biểu kí hiệu là $[\chi_\mu^2]_{dx}$ (R) và bằng :

$$[\chi_\mu^2]_{dx} (R) = \frac{1}{2} [\chi_\mu^2(R) + \chi_\mu(R^2)] \quad (3)$$

Biểu diễn *tích phản xứng* $[\Gamma_\mu \times \Gamma_\mu]_{px}$ có đặc biểu kí hiệu là $[\chi_\mu^2]_{px}$ (R) và bằng :

$$[\chi_\mu^2]_{px} (R) = \frac{1}{2} [\chi_\mu^2(R) - \chi_\mu(R^2)] \quad (4)$$

trong đó nếu $R = C_2$ thì $R^2 = C_2^2 = E$, nếu $R = C_4$ thì $R^2 = C_4^2 = C_2$, v.v...

Dựa vào bảng 13.1 ta sẽ được :

	E và $3C_2$	$8C_3$	$6C_4$ và $6C_2$
$[\chi_{E_g}^2]_{dx}$	$\frac{2^2 + 2}{2} = 3$	$\frac{(-1)^2 + (-1)}{2} = 0$	$\frac{0 + 2}{2} = 1$
$[\chi_{E_g}^2]_{px}$	$\frac{2^2 - 2}{2} = 1$	$\frac{(-1)^2 - (-1)}{2} = 1$	$\frac{0 - 2}{2} = -1$

Vậy $[E_g \times E_g]_{dx}$ có đặc biểu đối với E, $8C_3$, $3C_2$, $6C_4$ và $6C_2$ là 3, 0, 3, 1, 1 và dễ thấy nó là tổng trực tiếp các BBK sau của nhóm O_h : $[E_g \times E_g]_{dx} = A_{1g} + E_g$. Vì hàm không gian đối xứng chỉ có thể ghép với

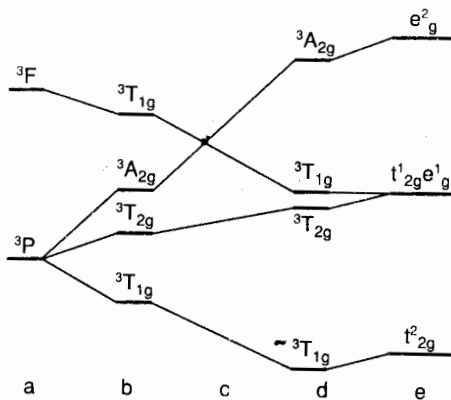
hàm spin phản xứng (có $S = 0$), nên độ bội $2S + 1 = 1$, do đó các số hạng A_{1g} và E_g phải là đơn tuyến, tức ${}^1A_{1g}$ và 1E_g .

Tương tự như trên sẽ tìm thấy $[E_g \times E_g]_{px} = {}^1A_{2g}$. Hàm không gian phản xứng chỉ có thể ghép với hàm spin đối xứng (có $S = 1$), do đó $2S + 1 = 3$ và A_{2g} phải là ${}^3A_{2g}$ (tam tuyến).

Tóm lại *cấu hình* e_g^2 có các số hạng là ${}^3A_{2g}$, ${}^1A_{1g}$ và 1E_g . Cũng dùng phương pháp trên, sẽ tìm thấy các số hạng của *cấu hình* t_{2g}^2 là ${}^3T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$, 1E_g , ${}^1A_{1g}$.

d) Như đã nói, đối với phức bát diện d^2 khi xét theo phương pháp trường mạnh và chưa tính tương tác U_{ee} thì tất cả các số hạng thuộc cùng một cấu hình \bar{e} đã cho đều suy biến, tức có cùng năng lượng. Khi tính đến U_{ee} thì tương tác này làm cho các số hạng đó tách ra tức là có năng lượng khác nhau. Đối với cấu hình t_{2g}^2 chẳng hạn, theo quy tắc Hun, số hạng ${}^3T_{1g}$ (tam tuyến) có độ bội spin cao nhất sẽ có năng lượng thấp nhất, các số hạng khác có năng lượng cao hơn. Đối với cấu hình $t_{2g}^1 e_g^1$, những số hạng thấp nhất là ${}^3T_{2g}$ và ${}^3T_{1g}$. Đối với cấu hình e_g^2 , số hạng thấp nhất là ${}^3A_{2g}$.

Tương quan về năng lượng giữa các số hạng của phức bát diện d^2 trường yếu và trường mạnh được trình bày trên H.13.6. Bên trái hình này là những số hạng của ion d^2 tự do, tiếp theo là sự tách mức trong trường bát diện yếu của các phối tử ;



H.13.6 – Gian độ tương quan giữa các mức năng lượng của ion d^2 : a) ion tự do (khí); b) trong trường O_h yếu; c) trong trường O_h mạnh khi chưa tính U_{ee} ; d) trong trường O_h mạnh khi tính U_{ee} ; e) trường hợp trung gian.

đi dần từ trái sang phải, cường độ của trường tăng lên. Đi ngược lại từ phải sang trái thì thoát đầu là những cấu hình \bar{e} trong trường bát diện mạnh khi chưa tính U_{ee} (tương tác đẩy giữa các \bar{e}), tiếp theo là sự tách mức khi tính đến U_{ee} ; sau đó đi từ phải sang trái, cường độ của trường yếu dần, do đó khoảng giữa là những trường hợp trung gian (không yếu, không mạnh). Như vậy trên H.13.6, hoành độ là Δ_0 (tham số cường độ trường), tăng từ trái sang phải, tung độ là năng lượng, tăng từ dưới lên. Để đơn giản, H.13.6 chỉ nêu sự tương quan giữa các số hạng tam tuyến của phức bát diện d^2 trường yếu và trường mạnh. Trong những giản đồ chi tiết hơn thì nêu cả sự tương quan giữa các số hạng đơn tuyến. Một điểm đáng lưu ý là trong cả 2 sự gần đúng trường yếu và trường mạnh, số các số hạng tách ra, độ bội spin của chúng và tính đối xứng không gian của chúng là như nhau. Ngoài ra những đường biểu diễn những số hạng có cùng tính đối xứng (không gian và spin) không được cắt nhau khi cường độ trường thay đổi.

e) Phức $[V(CN)_6]^{3-}$ là phức bát diện d^2 trường mạnh. Phổ \bar{e} của nó có 2 đám hấp thụ tại 22200 cm^{-1} và 28600 cm^{-1} . Đám thứ nhất (22200 cm^{-1}) phải ứng với chuyển dời ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ có năng lượng bằng $\Delta_0 = 10Dq$. Đám thứ hai (28600 cm^{-1}) ứng với chuyển dời ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ còn chuyển dời ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ ứng với vùng tử ngoại (không quan sát thấy ở phổ \bar{e}).

4. Phức spin cao và phức spin thấp. Từ tính của phức⁽¹⁾

Trong trường bát diện O_h của các phối tử, 5 obitan d của ion tạo phức bị tách thành 2 loại obitan mới : 3 obitan t_{2g} ở mức thấp và 2 obitan e_g ở mức cao. Ta sẽ xét sự sắp xếp số \bar{e} d từ 1 đến 10 của các ion tạo phức sau đây (bảng 13.2) trên các obitan mới.

(1) Momen từ của phức có $N\bar{e}$ độc thân thường xác định gần đúng theo công thức $\mu = \sqrt{N(N+2)} \beta_c$; β_c là manhêton Bo.

Số \bar{e} d trong nguyên tử và ion kim loại chuyển tiếp M

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
M	1	2	3	5*	5	6	7	8	10*
M ²⁺	1	2	3	4	5	6	7	8	9
M ³⁺	0	1	2	3	4	5	6	7	8

(* Trên AO 4s chỉ có 1 \bar{e} ; ion Cu⁺ có 10 \bar{e} d).

Đối với trạng thái cơ bản của phức bát diện, ta sẽ điền từ 1 đến 10 \bar{e} d vào 3 obitan t_{2g} và 2 obitan e_g . Thuận lợi về năng lượng do điền \bar{e} vào những obitan thấp được gọi là *năng lượng bền vững hoá bởi trường tinh thể* (viết tắt là NBT).

Ion Ti³⁺ có 1 \bar{e} d chiếm obitan t_{2g} và có NBT bằng 4Dq. Electron d thứ hai có trong V³⁺ và Ti²⁺ cũng chiếm riêng một obitan t_{2g} và spin của nó song song với spin của \bar{e} thứ nhất đã chiếm 1 obitan t_{2g} khác. Kết quả là NBT bằng 8Dq. Electron thứ ba có trong phức của Cr³⁺ và V²⁺ chiếm t_{2g} thứ ba, NBT bằng 12Dq.

Electron d thứ tư có ở Mn³⁺ và Cr²⁺ có thể chiếm obitan cao e_g không có lợi cho NBT hoặc chiếm obitan thấp t_{2g} có lợi cho NBT, nhưng khi đó phải ghép đôi với 1 \bar{e} d đã có trên obitan này. Vấn đề \bar{e} thứ 4 thực hiện khả năng nào tùy thuộc vào hiệu năng lượng giữa các obitan t_{2g} và e_g , tức là độ tách Δ_o và vào năng lượng P ghép đôi e (khi 2 \bar{e} ghép đôi vào cùng một obitan thì phải tiêu tốn năng lượng P để thắng sự đẩy tĩnh điện giữa chúng).

Đối với trường yếu, $\Delta_o < P$, \bar{e} d thứ tư sẽ chiếm riêng một obitan e_g làm cho số \bar{e} độc thân tăng lên (*phức spin cao*), NBT sẽ không lợi nhưng trạng thái năng lượng chung sẽ thuận lợi hơn vì không phải tiêu tốn năng lượng P cần cho sự ghép đôi \bar{e} .

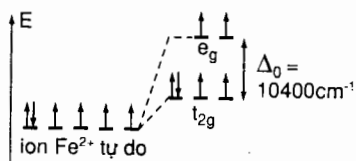
Đối với trường mạnh, $\Delta_o > P$, \bar{e} d thứ tư sẽ ghép đôi với \bar{e} d đã có ở 1 obitan t_{2g} làm cho số \bar{e} độc thân bị giảm bớt (*phức spin thấp*). NBT được lợi thêm 4Dq nhưng lợi chung về năng lượng không bằng 4Dq mà ít hơn vì phải tiêu tốn năng lượng P cần cho sự ghép đôi \bar{e} .

Khi ion tạo phức bát diện có 1, 2, 3 \bar{e} d hay 8, 9 \bar{e} d thì cấu hình \bar{e} của phức không phụ thuộc vào Δ_0 , tức là không phụ thuộc vào trường yếu hay mạnh, số \bar{e} độc thân của phức đúng bằng số \bar{e} độc thân của cation kim loại tự do. Những cấu hình \bar{e} như vậy có số tối đa \bar{e} độc thân và gọi là cấu hình bình thường về từ tính, nó dẫn tới trạng thái spin cao.

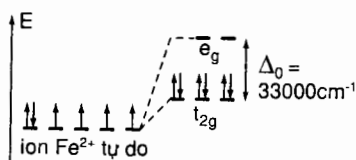
Nhưng đối với những phức bát diện d^4 , d^5 , d^6 và d^7 thì cấu hình \bar{e} , số \bar{e} độc thân và do đó momen từ của phức, trạng thái spin cao, spin thấp được quyết định bởi tương quan giữa Δ_0 và P.

Thí dụ : Fe^{2+} có 6 \bar{e} d hình thành 2 loại phức bát diện. Đối với phức $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, độ tách trong trường của 6 phối tử nước là nhỏ, $\Delta_0 = 10400\text{cm}^{-1}$, nhỏ hơn trị trung bình của năng lượng P cần cho sự ghép đôi \bar{e} $P = 17000\text{cm}^{-1}$; tức là $\Delta_0 < P$ nên cấu hình \bar{e} của phức là $t_{2g}^4 e_g^2$ (H.13.7). Số \bar{e} độc thân giống như ở Fe^{2+} tự do, tức là cấu hình bình thường về từ tính (phức spin cao).

Đối với phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$, độ tách trong trường của 6 phối tử CN^- rất lớn, $\Delta_0 = 33000\text{cm}^{-1}$ lớn hơn $P = 17000\text{cm}^{-1}$, $\Delta_0 > P$. Cấu hình \bar{e} thu được là t_{2g}^6 , các \bar{e} đều ghép đôi, không có \bar{e} độc thân, đó là phức trường mạnh (spin thấp) (H.13.8). Cấu hình \bar{e} có số \bar{e} độc thân ít hơn của ion kim loại tự do gọi là cấu hình dị thường về từ tính, nó dẫn tới trạng thái spin thấp.



Hình 13.7 – Cấu hình \bar{e} của $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, phức trường yếu (spin cao)



Hình 13.8 – Cấu hình \bar{e} của $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$, phức trường mạnh (spin thấp)

13.4. ĐỊNH LÍ JAN-TELO

1. Định lí Jan-Telo

Năm 1937, Jan (H.Jahn) và Telo (E.Teller) tìm ra định lí sau : Trạng thái \bar{e} suy biến của mọi hệ đa nguyên tử không thẳng là không bền, do đó tính đối xứng của hệ sẽ hạ thấp sao cho sự suy biến bị loại đi hoặc được giảm bớt.

Định lí này có tính chất rất tổng quát, nó áp dụng cho mọi hệ đa nguyên tử không thẳng bất kì (phân tử thường hay phức chất, phân tử vô cơ hay phân tử hữu cơ v.v...).

Đối với phức chất, nếu trạng thái \bar{e} của ion trung tâm bị suy biến thì các phối tử phải phân bố lại sao cho bộ khung hạt nhân đạt được tính đối xứng thấp hơn để loại sự suy biến.

Nói chung, trong thực tế đa số các phức bát diện là bát diện biến dạng tứ giác nhiều hay ít chứ không phải luôn luôn là bát diện đều, lí tưởng. Tuy nhiên trong phức bát diện của các kim loại chuyển tiếp, hiệu ứng Jan-Telo chỉ quan trọng khi các obitan e_g được chiếm không đều. Tất nhiên sự chiếm không đều những obitan t_{2g} cũng phải dẫn đến những biến dạng nào đó nhưng vì obitan t_{2g} là obitan không liên kết hay liên kết yếu (xem mục 13.5) nên những biến dạng đó của phức thường yếu.

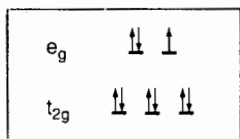
2. Thí dụ minh họa

Đối với phức bát diện d^1 , d^2 hay d^3 , không có \bar{e} nào trên obitan \bar{e}_g (trường yếu cũng như trường mạnh), có thể chấp nhận gần đúng các phức đó là bền (dù rằng đối với phức d^1 và d^2 , các obitan t_{2g} được chiếm không đều và những trạng thái tương ứng là suy biến). Riêng đối với phức bát diện d^3 như của Cr^{3+} , V^{2+} , 3 \bar{e}_g chiếm riêng rẽ 3 obitan t_{2g} khác nhau (tức là các obitan này được chiếm đều) và trạng thái tương

ứng là không suy biến ; Thực tế xác nhận những phức bát diện của Cr^{3+} , V^{2+} đều rất bền và cấu hình bát diện là đều (O_h) không biến dạng.

Những phức bát diện của Ni^{2+} hoặc Cu^{3+} (có d^8) cũng rất bền, không bị biến dạng, vì cũng ứng với sự phân bố đều \bar{e} vào những obitan t_{2g} và e_g (và trạng thái tương ứng là không suy biến).

Trái lại, những phức bát diện của Cu^{2+} (có d^9) như $[\text{CuF}_6]^{4-}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ v.v... đều không bền vì ứng với sự phân bố không đều \bar{e} vào những obitan e_g .



Trạng thái $t_{2g}^6 e_g^3$ suy biến 2 lần vì electron e_g độc thân có thể ứng với $d_{x^2-y^2}$ hay d_{z^2} .

Do đó theo định lí Jan-Telσ, ion phức tương ứng là không bền, nó không thể có cấu hình bát diện đều (O_h) mà phải biến dạng chủ yếu thành bát diện kéo dài thuộc nhóm D_{4h} có đối xứng thấp hơn O_h và bậc suy biến các số hạng của D_{4h} cũng được hạ thấp. Thực nghiệm xác nhận điều đó, mọi hợp chất của Cu^{2+} đều có đối xứng tứ giác D_{4h} , không có đối xứng O_h . Cũng do nguyên nhân tương tự những phức bát diện của Mn^{3+} , Cr^{2+} trong trường yếu và của Cu^{2+} , Ni^{3+} trong trường mạnh đều trở thành phức bát diện biến dạng tứ giác D_{4h} .

13.5. THUYẾT TRƯỜNG PHỐI TỬ (TỨC THUYẾT MO LCAO ÁP DỤNG VÀO PHỨC). LIÊN KẾT σ TRONG PHỨC BÁT DIỆN

Nhược điểm cơ bản của thuyết TTT là hoàn toàn bỏ qua sự xen phủ giữa các obitan của hạt tạo phức với các obitan của các phối tử, tức là không biết đến *tính chất cộng hoá trị* của liên kết trong phức, điều này mâu thuẫn với thực nghiệm vì nhiều dạng phổ hiện đại, đặc biệt phổ cộng hưởng thuận từ \bar{e} (EPR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) đã

xác nhận tính chất cộng hoá trị của liên kết trong nhiều phức. Nhược điểm đó của thuyết TTT đã được khắc phục trong thuyết MO LCAO là thuyết cho rằng liên kết trong phức chủ yếu là liên kết cộng hoá trị, giải toả, nhiều tâm, bao gồm hạt tạo phức và các phối tử. Liên kết đó là liên kết σ và có thể gồm cả liên kết π . Thuyết MO LCAO áp dụng để nghiên cứu phức thường được gọi là *thuyết trường phối tử*. Ta sẽ xét trường hợp quan trọng nhất là phức bát diện ML_6 và trước hết xét những phức chỉ có liên kết σ như $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Việc sử dụng phương pháp MO tiến hành theo 3 bước sau :

1. Bước một : Chọn các orbital cơ sở

Đối với hạt tạo phức M, là kim loại chuyển tiếp thuộc dãy thứ nhất, ta sẽ dùng 9 AO hoá trị là 5 AO 3d + 1 AO 4s + 3 AO 4p, còn đối với 6 phối tử L, ta sẽ lấy từ mỗi phối tử một orbital dạng σ (tức là đối xứng trong phép quay quanh trục liên kết) như vậy được một bộ 6 orbital $\sigma_1, \dots, \sigma_6$: σ_1 và σ_3 phân bố trên trục x, σ_2 và σ_4 trên trục y, σ_5 và σ_6 trên trục z (xem H.13.1). Đối với những phối tử như phân tử H_2O hay NH_3 , những orbital σ đó có thể là những orbital lai hoá sp^3 có cặp \bar{e} tự do (không phân chia) của nguyên tử oxi (đối với H_2O) hoặc của nitơ (đối với NH_3).

Từ 9 AO của kim loại trung tâm M và 6 orbital σ của 6 phối tử L, ta sẽ xây dựng thành 15 MO của phức bát diện.

2. Bước hai : Xếp loại các orbital cơ sở theo tính đối xứng

a) Đối với kim loại trung tâm M, trong trường bát diện O_h , orbital 4s thuộc BBK A_{1g} (hoàn toàn đối xứng) của nhóm O_h và có thể tham gia vào liên kết σ . Ba orbital 4p (p_x, p_y, p_z) thuộc BBK T_{1u} và cũng có thể hình thành liên kết σ . Còn 5 orbital 3d thì phân làm 2 loại : một loại thuộc BBK T_{2g} , suy biến 3 lần (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) và một loại thuộc E_g suy biến 2 lần ($d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2}). Chỉ những orbital $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} thuộc E_g (chúng định hướng dọc theo những trục x, y, z là những trục liên kết) mới có khả năng cho liên kết σ , chúng được gọi là orbital d_σ . Còn những

obitan d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} thuộc T_{2g} (chúng phân bố theo đường phân giác của những toạ độ tương ứng) thì không thể tham gia liên kết σ , chỉ có thể tham gia hình thành liên kết π , nên chúng được gọi là obitan d_{π} . Vì ta chọn các phối tử chỉ có những obitan σ , không có obitan π nên các obitan d_{π} của kim loại M không xen phủ được với các obitan của các phối tử, chúng sẽ trở thành những MO - π klk suy biến 3 lần của phức bát diện.

b) Đối với 6 phối tử L thì bộ 6 obitan σ của chúng chưa thuộc BBK nào của nhóm O_h . Cần phải đối xứng hoá (hay nhóm hoá) chúng, tức là tìm những tổ hợp $\Sigma\lambda_i \sigma_i$ (λ_i là hệ số của chúng) sao cho những tổ hợp này có những dạng đối xứng xác định của nhóm O_h (tức là thuộc những BBK của nhóm này).

Bảng 13.3

AO của kim loại trung tâm và những obitan đối xứng hoá của các phối tử trong phức bát diện chỉ có các liên kết σ

BBK của nhóm O_h	AO của kim loại trung tâm M	Các obitan đối xứng hoá và chuẩn hoá của các phối tử L
A_{1g}	4s	$(1/\sqrt{6})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
E_g	$3d_{x^2-y^2}$ $3d_{z^2}$	$(1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$ $(1/\sqrt{12})$ $(-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6)$
T_{2g}	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$	không có
T_{1u}	$4p_x$ $4p_y$ $4p_z$	$(1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_3)$ $(1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4)$ $(1/\sqrt{2})(\sigma_5 - \sigma_6)$

Vì bài toán đối xứng hoá các obitan là ngược với bài toán lai hoá các obitan nên có thể dùng ma trận ngược với ma trận các hệ số đối với các obitan lai hoá bát diện d^2sp^3 để xây dựng những tổ hợp $\Sigma\lambda_i \sigma_i$ cần thiết. Kết quả được trình bày ở cột thứ 3 bảng 13.3.

Cũng có thể thu được những orbital đối xứng hoá của các phối tử bằng lí luận đơn giản sau đây. Trong những tổ hợp này, mỗi orbital σ_i của các phối tử L chỉ tham gia khi nó xen phủ được với AO của kim loại trung tâm M, với dấu ứng với dấu của vùng AO của kim loại (vùng có sự xen phủ).

Đối với AO 4s hoàn toàn đối xứng của M (có dấu + khắp nơi) thì dấu của các hệ số λ_i phải là + tất cả và sự phủ phải giống nhau đối với mọi orbital σ_i . Kết quả được tổ hợp :

$$(1/\sqrt{6})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

thuộc BBK A_{1g} của nhóm O_h ($1/\sqrt{6}$ là hệ số chuẩn hoá).

Cũng tương tự như vậy, đối với ba AO p (p_x, p_y, p_z) của M, định hướng dọc theo ba trục x, y, z và có dấu + hay - trên những múi khác nhau của chúng (dấu + trên múi ở phía dương của trục), ta được 3 tổ hợp orbital của các phối tử, mỗi tổ hợp chỉ có 2 orbital với dấu ngược nhau, thí dụ : $(1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_3)$ vì σ_1 nằm ở phía dương còn σ_3 ở phía âm trục x. Trong tổ hợp này không có $\sigma_2, \sigma_4, \sigma_5$ và σ_6 vì chúng không nằm trên trục x.

AO $d_{x^2-y^2}$ của M ở trong mặt phẳng xy và xen phủ với mức độ như nhau với 4 orbital $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ của các phối tử (các orbital này cũng ở trong mặt phẳng xy). Dọc theo trục x, orbital $d_{x^2-y^2}$ có dấu +, dọc theo trục y, nó có dấu -, vậy ta được tổ hợp các σ_i sau, cũng thuộc BBK E_g như $d_{x^2-y^2}$:

$$(1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

Cuối cùng là orbital d_{z^2} , orbital này phải viết là $d_{2z^2-x^2-y^2}$ mới đúng, tức là có dấu + trên trục z và dấu - trên trục x và y. Trị của hàm đó trên trục z gấp đôi trên trục x và y. Từ đó suy ra tổ hợp các orbital σ_i tương ứng với d_{z^2} và thuộc BBK E_g của nhóm O_h phải có dạng :

$$(1/\sqrt{12})(-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6)$$

3. Bước ba : Xây dựng MO của phức bát diện dưới dạng tổ hợp tuyến tính các AO của kim loại và các obitan đối xứng hoá có cùng tính đối xứng.

Thí dụ, khi tổ hợp AO 4s của M với các obitan đối xứng hoá tương ứng của các phối tử sẽ được 2 MO σ là a_{1g} (MO lk) và a_{1g} (MO plk, * chỉ trạng thái plk), cả 2 đều không suy biến :

$$\begin{aligned}\psi(A_{1g}) &= a_{1g} = c_1 4s + c_2 (1/\sqrt{6})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \\ \psi^*(A_{1g}) &= a_{1g}^* = c_1 4s - c_2 (1/\sqrt{6})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)\end{aligned}$$

Cũng vậy từ hai AO d (E_g) của M và các obitan nhóm hoá tương ứng sẽ được 4 MO σ là 2 MO lk e_g có cùng năng lượng (suy biến hai lần) và 2 MO plk e_g^* cũng suy biến 2 lần :

$$\begin{aligned}\psi_1(E_g) &= c_3 3d_{x^2-y^2} + c_4 (1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \\ \psi_1^*(E_g) &= c_3 3d_{x^2-y^2} - c_4 (1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \\ \psi_2(E_g) &= c_5 3d_{z^2} + c_6 (1/\sqrt{12})(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4) \\ \psi_2^*(E_g) &= c_5 3d_{z^2} - c_6 (1/\sqrt{12})(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)\end{aligned}$$

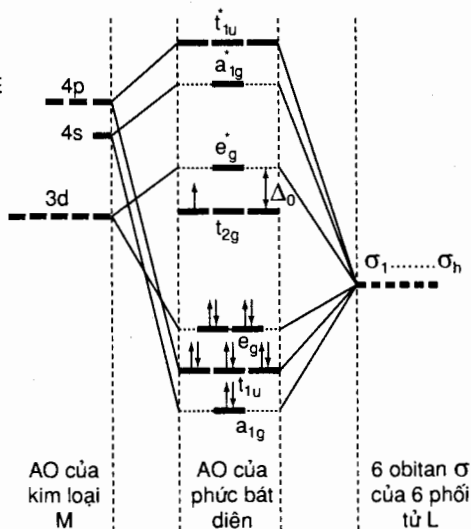
Từ ba AO p (T_{1u}) và các obitan nhóm hoá tương ứng sẽ được 6 MO σ là 3 MO lk t_{1u} (suy biến 3 lần) và 3 MO plk t_{1u}^* (suy biến 3 lần):

$$\begin{aligned}\psi_1(T_{1u}) &= c_7 4p_x + c_8 (1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_3) ; \\ \psi_1^*(T_{1u}) &= c_7 4p_x - c_8 (1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_3) ; \\ \psi_2(T_{1u}) &= c_7 4p_y + c_8 (1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4) ; \\ \psi_2^*(T_{1u}) &= c_7 4p_y - c_8 (1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4) ; \\ \psi_3(T_{1u}) &= c_7 4p_z + c_8 (1/\sqrt{2})(\sigma_5 - \sigma_6) ; \\ \psi_3^*(T_{1u}) &= c_7 4p_z - c_8 (1/\sqrt{2})(\sigma_5 - \sigma_6)\end{aligned}$$

Cuối cùng 3 AO d_π (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) của M không xen phủ được với các obitan σ của các phối tử L, trở thành 3 MO π t_{2g} klk (suy biến 3 lần) của phức. Tổng cộng được 15 MO gồm 6 MO σ lk, 6 MO σ plk và 3 MO π klk (H.13.9).

Về mặt năng lượng, các MO σ lk có thể xếp theo thứ tự $a_{1g} < t_{1u} < e_g$ (H.13.9) hoặc $a_{1g} < e_g < t_{1u}$ tùy trường hợp cụ thể.

H.13.9 cho thấy cả 6 MO σ_{lk} (một a_{1g} , ba t_{1u} , và hai e_g) đều có năng lượng gần bằng năng lượng các orbital σ_i của các phối tử L hơn là gần các AO của kim loại M. Vậy 6 MO σ_{lk} đó phải mang nhiều tính chất orbital của các phối tử, ta nói là các MO đó khu trú chủ yếu trên các phối tử. Trái lại 6 MO σ_{lg} (e_g^* , a_{1g}^* , t_{1u}^*) có năng lượng gần bằng năng lượng các AO kim loại hơn là gần các phối tử, vậy chúng phải mang nhiều tính chất orbital của kim loại M. Còn 3 MO π_{kl} suy biến 3 lần là 3 AO d_{π} thuần túy của kim loại M.



H.13.9 – Giản đồ mức năng lượng MO của phức bát diện không có π .

Đối với phức $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ion Ti^{3+} có 1 \bar{e} d, 6 phối tử H_2O đóng góp mỗi phân tử một cặp \bar{e} tự do, vậy có tất cả 13 \bar{e} phải điền vào những MO thấp nhất (H.13.9), cấu hình \bar{e} đối với trạng thái cơ bản là : $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^1$ (có 1 \bar{e} độc thân, $S = 1/2$).

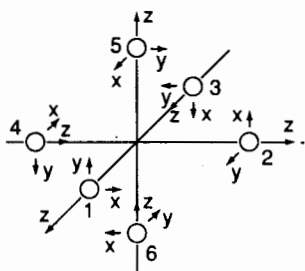
Đối với phức $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ion Cr^{3+} có 3 \bar{e} d, 6 phối tử NH_3 đóng góp mỗi phối tử một cặp \bar{e} tự do, vậy tổng số \bar{e} phải điền là 15, cấu hình \bar{e} ở trạng thái cơ bản là : $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 e_{2g}^3$ (có 3 \bar{e} độc thân, $S = 3/2$).

Như vậy các MO σ_{lk} luôn luôn được điền đầy bởi 12 \bar{e} đã cặp đôi có nguồn gốc từ các phối tử. Điều này ứng với sự hình thành 6 lk σ dạng cho – nhận trong thuyết VB. Nhưng thuyết VB không tính đến khả năng hình thành MO π_{kl} nên không giải thích được phổ \bar{e} hấp thụ của phức.

Các $\bar{e} d$ của kim loại trung tâm được điền tuần tự vào những MO π $klk t_{2g}$ và MO σ $lk e_g^*$. Điều này phản ánh sự thay đổi trạng thái $\bar{e} d$ của kim loại trung tâm do tác dụng tách mức của trường tinh diện sinh ra từ các phối tử theo quan điểm của thuyết TTT. Hiệu giữa 2 mức e_g^* và t_{2g} chính là độ tách Δ_o .

Như vậy thuyết MO tổng quát hơn thuyết VB và thuyết TTT. Phần thấp của giản đồ (H.13.9) ứng với thuyết VB, phần giữa ứng với thuyết TTT.

13.6*. LIÊN KẾT π TRONG PHỨC BÁT DIỆN



H.13.10 – Hệ trục tọa độ để nghiên cứu phức bát diện.

Ngoại $lk \sigma$, phức bát diện có thể có cả $lk \pi$, thí dụ $[TiF_6]^{3-}$.

1. Hệ tọa độ được chọn như trên H.13.10. Hệ trục tọa độ vuông góc x, y, z của kim loại M là hệ tay phải. Mỗi phối tử 1, 2, 3, 4, 5, 6 có một hệ trục tọa độ x, y, z riêng, hệ này là hệ tay trái. Trục z của mỗi phối tử là trục nối phối tử tới M, chiều dương hướng tới M. Chiều dương các trục x và y của mỗi phối tử chọn như trên H.13.10.

2. Điều kiện để có $lk \pi$ là không những kim loại trung tâm M mà các phối tử L cũng phải có những obitan π phù hợp nhau về tính đối xứng. Những phối tử như thế có thể là những ion halogen F^-, Cl^-, Br^-, I^- . Mỗi ion này có 3 obitan hoá trị p_x, p_y, p_z đã đầy \bar{e} , obitan p_z là obitan σ_i tham gia vào tổ hợp các obitan đối xứng hoá để tạo thành các MO σ với những AO của M có cùng dạng đối xứng. Như vậy, mỗi phối tử L còn 2 AO p_x và p_y là những AO p_π có trục \perp nhau và \perp với trục $lk \sigma$. Có 6 phối tử, vậy tổng số AO p_π là 12.

3. Đối xứng hoá các orbital π của 6 phối tử theo những dạng đối xứng của nhóm O_h

12 orbital π của 6 phối tử L làm cơ sở cho một biểu diễn Γ_π của nhóm O_h . Những quy tắc sau rút ra từ lý thuyết nhóm cho phép xác định những đặc biểu của biểu diễn đó :

Khi mọi phối tử L đều dời chỗ trong một phép đối xứng thì đặc biểu bằng không.

Khi một phối tử L không bị dời chỗ trong một phép đối xứng thì nó nằm trên yếu tố đối xứng (trục cấp 2, hay cấp 4, hoặc mặt phẳng phản chiếu v.v...); nếu yếu tố đối xứng là trục cấp 4 hoặc một mặt phản chiếu thì đặc biểu bằng không; nếu yếu tố đối xứng là trục cấp 2 thì đặc biểu là $-2n$; ở đây n là số phối tử bất biến trong phép đối xứng.

E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

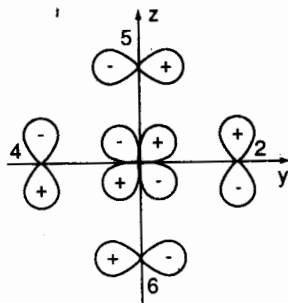
Từ đó, rút gọn biểu diễn Γ_π thành các BBK của nhóm O_h :

$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

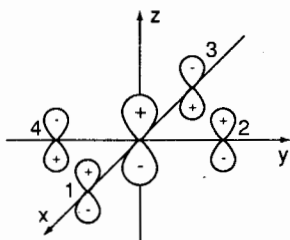
a) Đối xứng hoá theo dạng T_{2g}

Ta kí hiệu các orbital p_x và p_y của phối tử L thứ i là x_i và y_i . Do cách chọn hệ toạ độ (H.13.10) ta thấy để cho sự phù với orbital d_{yz} của kim loại trung tâm M là hữu hiệu thì chỉ có thể sử dụng những orbital x và y của các phối tử 2, 4, 5 và 6 (nằm trong mặt phẳng yz). Tổ hợp chuẩn hoá các x_i , y_i của những phối tử này, phù hợp về tính đối xứng với AO, $d_{yz}(T_{2g})$ của M có dạng (H.13.11)

$$d_{yz} \rightarrow (1/2)(x_2 + y_4 + y_5 + x_6)$$



H.13.11 – Tổ hợp các orbital π của các phối tử phù hợp về tính đối xứng với AO $d_{yz}(T_{2g})$ của kim loại trung tâm



H.13.12 – Tổ hợp các obitan π của các phối tử, phù hợp về tính đối xứng với AO p_z (T_{1u}) của kim loại trung tâm

b) *Đối xứng hoá theo dạng* T_{1u} . Trên hình H.13.12 trình bày tổ hợp $(1/2)(y_1 + x_2 - x_3 - y_4)$ của các obitan π có cùng tính đối xứng như AO - p_z của M. Những tổ hợp khác có cùng tính đối xứng như AO p_x và p_y của M được ghi ở bảng 13.4.

c) *Những tổ hợp không liên kết*

Không một AO nào của kim loại chuyển tiếp M thuộc về các BBK T_{1g} và T_{2u} có trong Γ_π . Vậy các tổ hợp những obitan π của các phối tử thuộc T_{1g} và T_{2u} phải là *không liên kết*. Vì ta chỉ trình bày định tính nên không cần xét chúng. Chỉ lưu ý rằng có 3 tổ hợp suy biến thuộc T_{1g} và 3 tổ hợp suy biến thuộc T_{2u} . Tất cả đều trở thành những MO π klk của phức bát diện.

Bảng 13.4

AO của kim loại trung tâm và những obitan đối xứng hoá của các phối tử có khả năng hình thành $lk\pi$ trong phức bát diện.

BBK của nhóm O_h	AO của kim loại M	Các obitan đối xứng hoá của các phối tử L
T_{2g}	d_{xy}	$(1/2)(x_1 + y_2 + y_3 + x_4)$
	d_{yz}	$(1/2)(x_2 + y_4 + y_5 + x_6)$
	d_{xz}	$(1/2)(y_1 + x_3 + x_5 + y_6)$
T_{1u}	p_x	$(1/2)(y_2 - x_4 + x_5 - y_6)$
	p_y	$(1/2)(x_1 - y_3 + y_5 - x_6)$
	p_z	$(1/2)(y_1 + x_2 - x_3 - y_4)$

Cũng tương tự, những tổ hợp phù hợp về tính đối xứng với d_{xy} và d_{xz} là :

$$d_{xy} \rightarrow (1/2)(x_1 + y_2 + y_3 + x_4)$$

$$d_{xz} \rightarrow (1/2)(y_1 + x_3 + x_5 + y_6)$$

Chiều dương các trục x_i, y_i được chọn như trên H.13.10 chính là để cho ở cả 3 tổ hợp này chỉ có những dấu dương. Chú ý, theo trên, mỗi obitan d_π của M xen phủ với 4 obitan p_π của 4 phối tử.

4. Xây dựng các MO π lk và plk

$$t_{2g} \begin{cases} \psi(d_{xy}) = c_9 d_{xy} + c_{10}(1/2)(x_1 + y_2 + y_3 + x_4) \\ \psi^*(d_{xy}) = c_9^* d_{xy} - c_{10}^*(1/2)(x_1 + y_2 + y_3 + x_4) \end{cases}$$

Đối với $\psi(d_{yz})$ và $\psi(d_{xz})$ cũng tương tự. Ngoài ra :

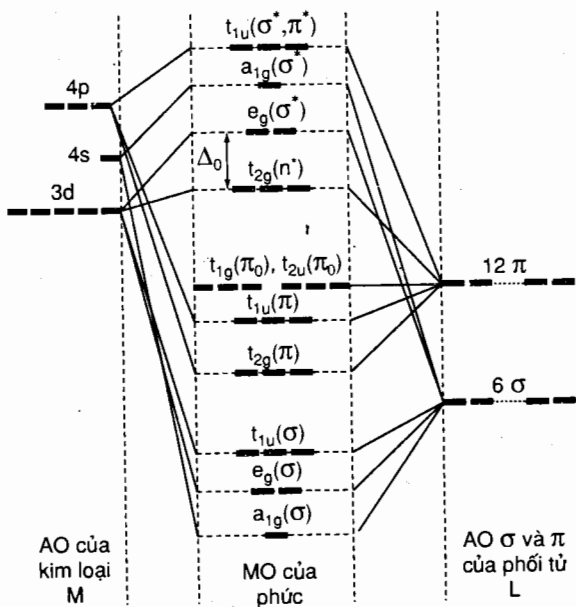
$$t_{1u} \begin{cases} \psi(p_x) = c_{11} p_x + c_{12}(1/2)(y_2 - x_4 + x_5 - y_6) \\ \psi^*(p_x) = c_{11}^* p_x - c_{12}^*(1/2)(y_2 - x_4 + x_5 - y_6) \end{cases}$$

Đối với $\psi(p_y)$ và $\psi(p_z)$ cũng tương tự.

Chú ý những MO π t_{2g} được xây dựng từ các AO d_π (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) chưa dùng để tạo thành lk σ , còn những MO π t_{1u} được xây dựng từ các AO p_π (p_x , p_y , p_z) của kim loại M đã dùng để tạo thành lk σ (sự xen phủ σ không ngăn cản khả năng xen phủ tiếp thuộc dạng π , tuy nhiên sự xen phủ tiếp này thường yếu). Vì vậy dạng lk π thứ hai này (t_{1u}) yếu hơn dạng lk π thứ nhất (t_{2g}).

5. Giải đồ tổng hợp các mức năng lượng MO của phức bát diện có lk σ và π (H.13.13)

6 MO σ lk (một a_{1g} , hai e_g và ba t_{1u}) vẫn là những MO thấp nhất (thứ tự có thể thay đổi tùy trường hợp cụ thể) ; 6 MO σ plk gồm hai $e_g(\sigma^*)$, một $a_{1g}(\sigma^*)$, ba $t_{1u}(\sigma^*)$ cũng vẫn là



H.13.13 – Giải đồ mức năng lượng MO của phức bát diện loại $[TiF_6]^{3-}$ có lk σ và π

những MO cao nhất. Những sự thay đổi đáng chú ý là do sự tham gia 12 obitan π của 6 phối tử L, những obitan này kém bền hơn những obitan σ nên có năng lượng cao hơn, tuy nhiên có thể vẫn còn bền hơn những AO hoá trị của kim loại M, tức là có năng lượng thấp hơn.

Khi không có lk π thì AO $d_{\pi}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$ của M là ba MO πt_{2g} klk của phức bát diện. Khi có lk π , thì các AO d_{π} đó tham gia với lượng nhỏ vào những tổ hợp obitan đối xứng hoá tương ứng của các phối tử và cho 3 MO π lk $t_{2g}(\pi)$ suy biến bậc ba và với lượng lớn hơn để cho 3 MO π plk cũng suy biến bậc ba $t_{2g}(\pi^*)$.

Hiệu năng lượng giữa mức $e_g(\sigma^*)$ và $t_{2g}(\pi^*)$ là độ tách Δ_o của TTT.

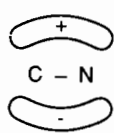
Còn 3 AO p (p_x, p_y, p_z) của M tuy đã tham gia hình thành những MO σt_{1u} nhưng vẫn có khả năng xen phủ yếu với những tổ hợp obitan π đối xứng hoá tương ứng và cho 3 MO π lk $t_{1u}(\pi)$ có năng lượng cao hơn $t_{2g}(\pi)$; 3 MO π plk $t_{1u}(\pi^*)$ thì trùng với $t_{1u}(\sigma^*)$.

Đối với phức bát diện $[\text{TiF}_6]^{3-}$, Ti^{3+} , có 1 $\bar{e} d$, 6 phối tử F^- đóng góp 6 obitan p_{σ} và 12 obitan p_{π} , các obitan này đều đầy \bar{e} ($36\bar{e}$), vậy tổng số \bar{e} phải điền vào các MO là $36 + 1 = 37$. Trong trường hợp chung, đối với phức bát diện có lk π , số \bar{e} phải điền là $36 + n$, ở đây n là số \bar{e} của ion kim loại trung tâm M; $36\bar{e}$ luôn luôn chiếm hết tất cả các MO lk và klk (12 MO lk + 6 MO klk), số $n\bar{e}$ còn lại chiếm MO plk $t_{2g}(\pi^*)$ hoặc cả $e_g(\sigma^*)$. Đối với $[\text{TiF}_6]^{3-}$ chỉ có 1 \bar{e} chiếm 1 obitan $t_{2g}(\pi^*)$. Vậy cấu hình \bar{e} ở trạng thái cơ bản là : $a_{1g}(\sigma)^2 e_g(\sigma)^4 t_{1u}(\sigma)^6 t_{2g}(\pi)^6 t_{1u}(\pi)^6 t_{1g}(\pi_o)^6 t_{2u}(\pi_o)^6 t_{2g}(\pi^*)^1$. Spin tổng $S = 1/2$. Số hạng cơ bản là ${}^2T_{2g}$.

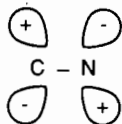
6. Các dạng liên kết π

a) Trong sự hình thành MO lk $t_{2g}(\pi)$, một phần diện tích \bar{e} của những phối tử F^- được tải từ phối tử lên kim loại M. Lk này gọi là "lk π từ phối tử đến kim loại" ($L \rightarrow M$) hoặc lk π cho - nhận.

b) Nếu có những phối tử 2 nguyên tử như CN^- hay CO thì có thể có 2 dạng lk π khác nhau. CN^- và CO là đẳng \bar{e} với N_2 (14 \bar{e}), chúng có cấu hình \bar{e} $(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p^*)^0$, tức là MO π lk của chúng đã điền đầy e, còn MO π plk thì trống rỗng. Dạng các MO π này trình bày trên H.13.14.

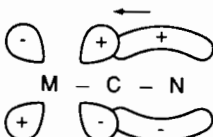


a)

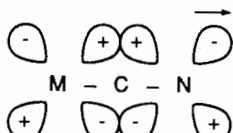


b)

H.13.14 – MO π
a) lk và b) plk của
 CN^- (hay CO)



a)



b)

H.13.15 – Dạng lk π
a) Cho-nhận $L \rightarrow M$
b) Cho-nhận ngược $M \rightarrow L$

Sự xen phủ giữa orbital π lk đã đầy \bar{e} của CN^- (hay CO) với AO d_π (d_{yz} , d_{xy} hoặc d_{xz}) trống rỗng của kim loại M sẽ dẫn tới lk π cho - nhận $L \rightarrow M$ (điện tích \bar{e} được tải từ L đến kim loại M) (H.13.15a). Trái lại sự xen phủ giữa orbital p_π lk trống rỗng của CN^- (hay CO) với AO d_π đã có \bar{e} của M sẽ dẫn tới lk π cho - nhận ngược (hoặc lk π đătíp), thường gọi là lk π từ kim loại đến phối tử ($M \rightarrow L$) (H.13.15b). Một phần điện tích \bar{e} trên mức d_π của kim loại được giải toả sang orbital π plk chưa có \bar{e} của phối tử. Như vậy lk π dạng này làm hạ thấp mật độ \bar{e} ở gần kim loại, tức là ngăn cản được sự tập trung trên kim loại một điện tích âm quá lớn.

7. Giải thích phổ \bar{e} của phức bát diện có lk π

Trạng thái \bar{e} kích thích thấp nhất của $[\text{TiF}_6]^{3-}$ sinh ra trong chuyển dời \bar{e} từ mức $t_{2g}(\pi^*)$ lên $e_g(\sigma^*)$ ứng với một đám hấp thụ yếu trong miền 5000 – 7000 Å, có cực đại tại $17000 \text{ cm}^{-1} \approx \Delta_o = 10D_q$.

Những trạng thái \bar{e} kích thích cao hơn sinh ra trong chuyển dời \bar{e} từ mức MO π lk hay klk lên mức $t_{2g}(\pi^*)$ hoặc $e_g(\sigma^*)$. Vì các MO π lk và

klk được khu trú chủ yếu gần các phối tử L còn $t_{2g}(\pi^*)$ và $e_g(\sigma^*)$ khu trú chủ yếu gần kim loại cho nên dạng chuyển dời này gọi là *chuyển dời tải điện tích từ phối tử đến kim loại* ($L \rightarrow M$). Đám hấp thụ đầu tiên thuộc dạng này được quan sát ở miền cao hơn 50000 cm^{-1} đối với $[\text{TiF}_6]^{3-}$.

Trong một số phức, mức obitan π^* của các phối tử L cao hơn mức AO d_π của kim loại M. Khi đó, mức MO lk $t_{2g}(\pi)$ gần với mức AO d_π , đồng thời mức MO plk $t_{2g}(\pi)$ cũng hạ thấp, điều này làm tăng độ tách Δ_0 . MO lk $t_{2g}(\pi)$ sẽ khu trú chủ yếu gần kim loại còn MO plk $t_{2g}(\pi^*)$ chủ yếu gần các phối tử. Những trạng thái \bar{e} kích thích yếu có thể sinh ra trong chuyển dời \bar{e} từ MO khu trú gần kim loại lên một MO khu trú gần các phối tử. Loại chuyển dời này gọi là *chuyển dời tải điện tích từ kim loại đến phối tử* ($M \rightarrow L$) và được quan sát ở những phức bát diện chứa các phối tử như CN^- , CO, NO.

CHƯƠNG 14

SỰ BẢO TOÀN ĐỐI XỨNG OBITAN TRONG PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

14.1. MỞ ĐẦU

Năm 1965, Vutvoa (R.B.Woodward) và Hôpman⁽¹⁾ (R.Hoffmann) tìm ra quy tắc : "*Trong các phản ứng đồng bộ, tính đối xứng obitan được bảo toàn*".

Phản ứng đồng bộ là phản ứng chỉ diễn ra trong một giai đoạn, không có những sản phẩm trung gian (ion, gốc,...). Trong đa số phản ứng hữu cơ đồng bộ, có sự hình thành những *trạng thái chuyển tiếp khép kín thành vòng*. Vutvoa và Hôpman gọi những phản ứng đó là *phản ứng perixiclic* mà hai dạng quan trọng là *phản ứng khép mở vòng* (phản ứng electrocyclic) và *phản ứng cộng tạo vòng*.

Để nghiên cứu những phản ứng đó, Vutvoa và Hôpman xây dựng những *giản đồ tương quan* tương tự như đối với phân tử hai nguyên tử có chú ý đến quy tắc không cắt nhau của những mức năng lượng có cùng đối xứng.

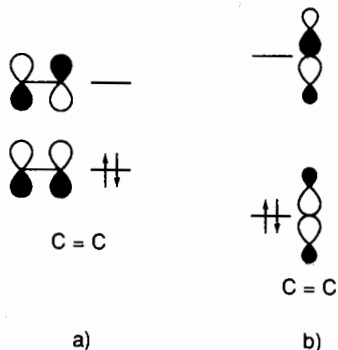
Quy tắc xây dựng giản đồ tương quan của một phản ứng perixiclic như sau :

1) Chỉ xét những liên kết và những obitan có tác dụng thiết thực đối với phản ứng, phân loại các mức năng lượng của những obitan đó đối với những chất phản ứng và sản phẩm phản ứng.

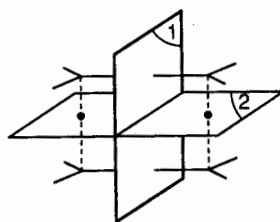
2) Sau khi xác định con đường lại gần nhau của các chất phản ứng (trong sự hình thành trạng thái chuyển tiếp có cấu trúc chờ đợi), phân loại các MO của các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng theo đối xứng của cấu trúc đã chọn cho trạng thái chuyển tiếp.

(1) Hôpman cùng với Vutvoa đã dùng phương pháp MO Hucken mở rộng để tính cho một số lớn các chất hữu cơ, và tìm ra quy tắc bảo toàn đối xứng obitan (xem chương 15)

Trên H.11.3, mỗi một trong 2 mặt phẳng đối xứng 1 và 2 cắt những liên kết bị phá vỡ hoặc được hình thành vậy chúng là những yếu tố đối xứng đã được chọn đúng.



H.14.2 – Dạng các MO và mức năng lượng của chúng đối với lk π trong etilen (a) và đối với lk σ trong xiclobutan (b).



H.14.3 – Mặt phẳng đối xứng 1 và 2 đối với những MO trong hệ I.

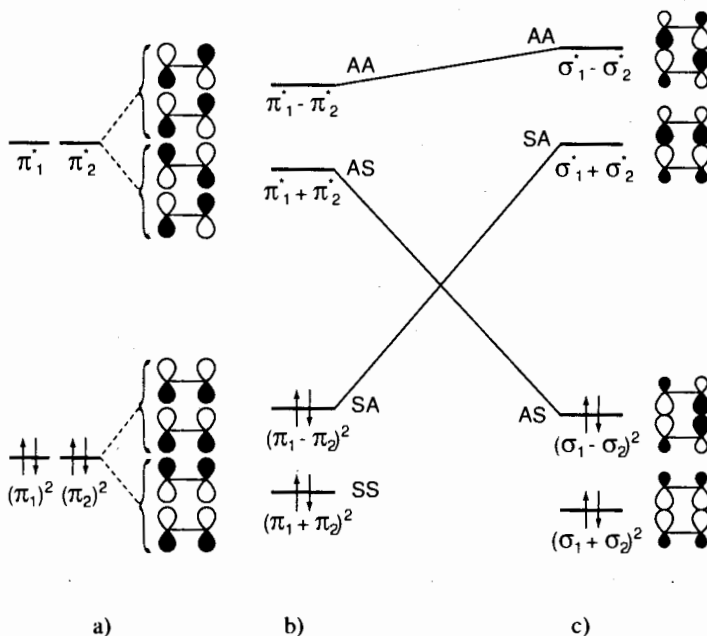
Mỗi MO π riêng rẽ của etilen cũng như mỗi MO σ mới của lk C – C trong xiclobutan chưa thỏa mãn điều kiện đối xứng hay phản xứng so với hai mặt phẳng đối xứng đã chọn, vậy cần xây dựng những obitan là tổ hợp tuyến tính của những MO suy biến sao cho những tổ hợp này thỏa mãn điều kiện đó.

H.14.4 trình bày sự xây dựng những tổ hợp đó và sự phân loại chúng thành những obitan đối xứng S và phản xứng A so với hai mặt phẳng đối xứng 1 và 2.

Mỗi obitan được đặc trưng bằng 2 chữ, chữ đầu ứng với tính đối xứng so với mặt phẳng 1, chữ thứ hai, so với mặt phẳng 2.

Nếu so sánh những obitan của hệ 2 phân tử etilen đã lại gần với những obitan của xiclobutan, ta thấy rằng tính đối xứng obitan không được bảo toàn trong phản ứng ở trạng thái \bar{e} cơ bản : 2 mức được \bar{e} chiếm của hệ 2 phân tử etilen tương tác không phù hợp hoàn toàn về tính

đối xứng với 2 mức thấp của xiclobutan. Một phản ứng như vậy là bị cấm về tính đối xứng orbital trong trạng thái \bar{e} cơ bản.

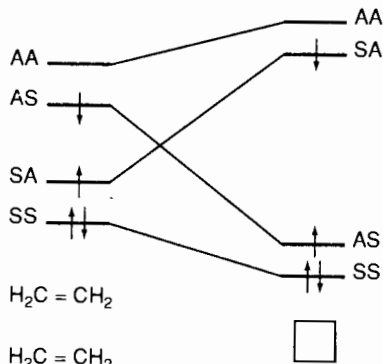


H.14.4 – Giản đồ tương quan đối với phản ứng cộng tạo vòng 2 phân tử etilen trong trạng thái \bar{e} cơ bản : a) Orbital của 2 phân tử etilen cô lập ; b) Orbital của 2 phân tử etilen tương tác thoả mãn điều kiện đối xứng hay phản xứng so với 2 mặt phẳng 1 và 2 ; c) Orbital của xiclobutan

Bây giờ giả thiết tiến hành phản ứng dime hoá etilen trong điều kiện kích thích hệ phân tử etilen bằng ánh sáng tử ngoại. Như được biết, đa số phản ứng quang hoá chuyển sang trạng thái \bar{e} kích thích thứ nhất ứng với sự chuyển $1\bar{e}$ lên mức trống thấp nhất. Khi đó theo H.14.5 có sự tương ứng hoàn toàn về tính đối xứng giữa tất cả các orbital được chiếm của chất phản ứng và sản phẩm phản ứng trong trạng thái \bar{e} kích thích thứ nhất và không có sự cắt nhau giữa các mức thuộc những orbital được chiếm và orbital trống của chất phản ứng và sản phẩm phản ứng. Như

vậy, phản ứng là được phép về đối xứng obitan trong trạng thái \bar{e} kích thích.

Cần chú ý sự cấm bởi tính đối xứng obitan không có nghĩa là phản ứng không có khả năng diễn ra trong trạng thái \bar{e} đã cho. Tuy nhiên, những phản ứng đó hoặc sẽ đòi hỏi năng lượng hoạt hoá cao, hoặc sẽ không diễn ra ưu tiên theo cơ chế đồng bộ (1giai đoạn) mà phải qua sự hình thành những sản phẩm trung gian (gốc hay ion, v.v...).

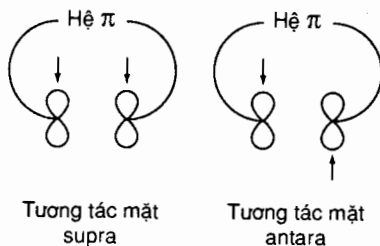


H.14.5 – Phản ứng quang hoá cộng tạo vòng 2 phân tử etilen được phép bởi tính đối xứng obitan.

Còn những phản ứng được phép bởi tính đối xứng obitan trong trạng thái \bar{e} cơ bản thì nói chung chỉ cần năng lượng hoạt hoá thấp, chúng là những phản ứng nhiệt (điều khiển bởi nhiệt).

2. Tương tác mặt supra và tương tác mặt antara

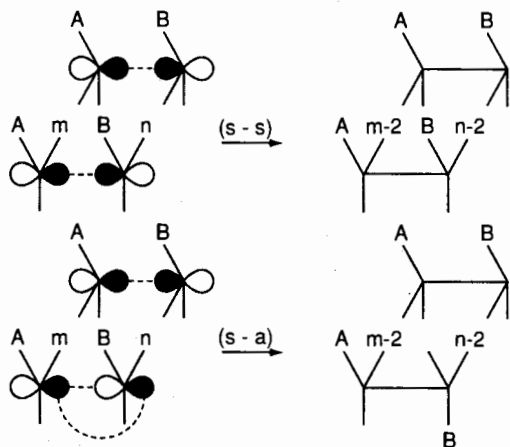
Trong phản ứng cộng tạo vòng, ít nhất có 2 mảnh π tương tác với nhau, do đó cần phân biệt: tương tác mặt supra (viết tắt là s) là tương tác cùng phía và tương tác mặt antara (viết tắt là a) là tương tác khác phía (H.14.6). Thí dụ có hai hệ π : m \bar{e} π và n \bar{e} π tương tác với nhau, có 4 khả năng tương tác là : $m_s - n_s$, $m_s - n_a$, $m_a - n_s$, $m_a - n_a$, viết tắt là s - s, s - a, a - s, a - a (hiểu là số hạng trước có m, số hạng sau có n). H.14.7 chỉ diễn tả hai tương tác s - s và s - a.



H.14.6 – Tương tác mặt supra và mặt antara

Trong tương tác s - s, các nhóm thế A và B của hai hệ π và

sản phẩm đều ở cùng phía (trên mặt phẳng phân tử) còn trong tương tác $s - a$, 2 nhóm thế A và 1 nhóm thế B của sản phẩm ở cùng phía với các nhóm thế A và B của hai hệ π , một nhóm thế B ở phía dưới đó là do



H.14.7 - Tương tác $s - s$ và $s - a$ của hai hệ π .

trong tương tác $s - a$, một đầu của hệ $n \bar{e} \pi$ bị quay đi 180° để cho các múi orbital xen phủ cùng dấu tạo lk σ mới. Như vậy khi không biết dấu của các múi orbital của MOCC (MO bị chiếm cao nhất)⁽¹⁾ của hệ π ban đầu thì căn cứ vào sản phẩm cũng có thể thấy được tương tác của hai hệ π sau là $s - a$.

3. Quy tắc chọn lọc đối với phản ứng cộng tạo vòng

Vutvoa và Hópman đã thiết lập được quy tắc chọn lọc đối với phản ứng cộng tạo vòng cho phép xác định tính chất nhiệt (kí hiệu là Δ) hay quang hoá (kí hiệu là $h\nu$) của phản ứng được phép về đối xứng orbital theo tổng số $(m+n) \bar{e} \pi$ của hai hệ π (một có m , một có $n \bar{e} \pi$).

Bảng 14.1

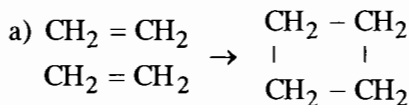
Quy tắc chọn lọc đối với phản ứng cộng tạo vòng : Phản ứng được phép về đối xứng orbital theo tổng số $(m+n) \bar{e} \pi$ ($q = 0, 1, 2, \dots$)

$m + n$	Δ	$h\nu$
$4q$	$s - a$ $a - s$	$s - s$ $a - a$
$4q + 2$	$s - s$	$s - a$

(1) V và H cho rằng MOCC giữ vai trò quyết định khi xét các tương tác mặt supra và mặt antara.

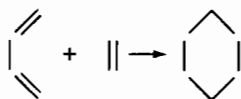
4. Một số thí dụ vận dụng quy tắc chọn lọc

Hãy xét các phản ứng sau đây được phép nhiệt (Δ) hay quang hoá (hv) :



Trả lời : $m + n = 4 \bar{e} \pi = 4q$. Ở đây tương tác là $s - s$. Theo quy tắc chọn lọc, phản ứng này được phép về quang hoá (hv). Thực nghiệm xác nhận điều đó là đúng.

b) Phản ứng Diels-Alder (Diels-Alder)

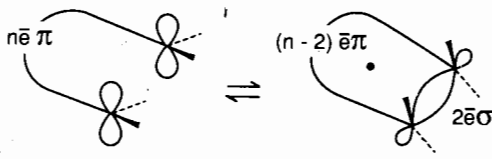


Trả lời : $m + n = 4 + 2 = 6 \bar{e} \pi = 4q + 2$. Ở đây tương tác là $s - s$. Theo quy tắc chọn lọc, phản ứng này được phép về nhiệt (Δ) phù hợp với thực nghiệm.

14.3. PHẢN ỨNG KHÉP MỞ VÒNG NỘI PHÂN TỬ

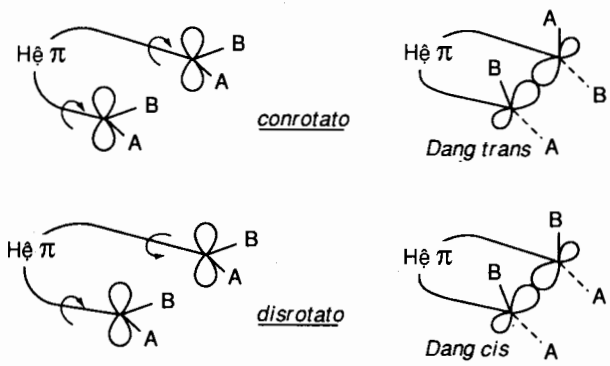
1. Định nghĩa

Phản ứng khép mở vòng nội phân tử là phản ứng trong đó hệ có $n \bar{e} \pi$ khép vòng thành hệ có $(n - 2) \bar{e} \pi + 2 \bar{e} \sigma$, hay ngược lại (là sự mở vòng) (H.14.8).



H.14.8 – Diễn tả tổng quát phản ứng khép mở vòng nội phân tử

Các phản ứng này thường thuận nghịch và khả năng quan sát sự mở vòng phụ thuộc vào tính bền vững nhiệt động của dạng khép hay dạng mở. Mặt khác hệ $n \bar{e} \pi$ (polien liên hợp) khép vòng có thể cho hai đồng phân : *trans* hay *cis* (H.14.9).



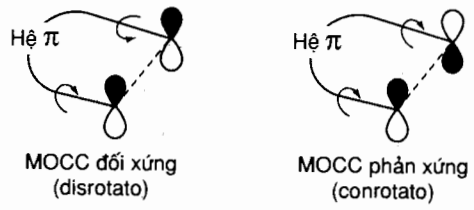
H.14.9 - Quay conrotato và disrotato.

Sản phẩm *trans* thu được khi hai đầu cuối của mạch *quay cùng chiều*: *quay conrotato*. Sản phẩm *cis* thu được khi hai đầu cuối mạch *quay ngược chiều nhau*: *quay disrotato*. Ngược lại một sản phẩm mở vòng có thể cho hai polien khác nhau tùy theo sự mở vòng là disrotato hay conrotato. Các phản ứng này có thể thực hiện bởi nhiệt (Δ) hay quang hoá ($h\nu$).

Ở đây, để đơn giản ta bỏ bớt khâu trình bày giản đồ tương quan để đi thẳng vào quy tắc chọn lọc.

2. Quy tắc chẵn lẻ đối với phản ứng khép mở vòng nội phân tử

Theo quan điểm của Vutvoa và Hôpman, để đóng vòng, tức là tạo nên 1 lk σ giữa hai đầu mút của polien, thì phải có một tương tác liên kết trong MOCC (MO bị chiếm cao nhất) bằng cách xen phủ hai múi cùng dấu và bảo toàn đối xứng trong quá trình phản ứng. Với quan điểm đó, H.14.10 cho thấy *đối với mặt phẳng \perp với trục liên kết σ mới, nếu MOCC là đối xứng*



H.14.10 - Sự liên quan đối xứng giữa MOCC và hoá lập thể của phản ứng.

thì phản ứng là *disrotato*, nếu MOCC là phản xứng thì phản ứng là *conrotato*.

Đối với các phản ứng nhiệt, tác nhân ở trạng thái cơ bản. Nếu phân tử (tác nhân) có $4q \bar{e}$ (q : số nguyên dương) thì MOCC của nó là thứ $2q$ tức là MO chẵn. Nếu phân tử có $(4q + 2) \bar{e}$ thì MOCC của nó là thứ $2q + 1$ tức là MO lẻ. Theo kết quả tính của phương pháp MO Hucken đối với các polien mạch thẳng không phân nhánh thì các MO lẻ là đối xứng, MO chẵn là phản xứng. (Thí dụ butadien, đối với mặt phẳng \perp chia đôi phân tử, ψ_1 và ψ_3 là đối xứng, ψ_2 và ψ_4 là phản xứng). Vì vậy phản ứng nhiệt là *conrotato* đối với hệ $n \bar{e} \pi = 4q$ và là *disrotato* đối với hệ $n \bar{e} \pi = (4q + 2)$.

Trong các phản ứng quang hoá, phân tử tác nhân nói chung ở trạng thái kích thích thứ nhất. Nếu phân tử chứa $4q \bar{e}$ thì ở trạng thái kích thích thứ nhất MOCC là MO thứ $2q + 1$, tức là MO lẻ. Nếu phân tử chứa $(4q + 2) \bar{e}$ thì ở trạng thái kích thích thứ nhất, MOCC là MO thứ $2q + 2$, tức là MO chẵn. Do đó, phản ứng quang hoá là *disrotato* đối với hệ $n \bar{e} \pi = 4q$, *conrotato* đối với hệ $n \bar{e} \pi = 4q + 2$. Từ đó ta có quy tắc chọn lọc cho phản ứng khép mở vòng nội phân tử (bảng 14.2).

Bảng 14.2

Quy tắc chọn lọc cho phản ứng khép mở vòng nội phân tử

$n \bar{e} \pi$	Δ	hv
4q	conrotato	disrotato
4q + 2	disrotato	conrotato

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP MO HIỆN ĐẠI

Từ hơn 30 năm nay, thuyết VB ngày càng bị bỏ rơi, còn thuyết MO thì phát triển như vũ bão. Chương này giới thiệu vài nét về một số phương pháp MO hiện đại.

15.1. PHƯƠNG TRÌNH RUTAN

1. Hệ phương trình Rutan

Xét phân tử có trạng thái cơ bản đơn tuyến (singlet) có số chẵn $N = 2n\bar{e}$ hợp thành vỏ kín (các \bar{e} đều ghép đôi có spin đối song). Trường hợp này rất phổ biến và có thể mô tả gần đúng tốt bằng hàm sóng 1 định thức Slăytơ xây dựng từ n MO ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) có \bar{e} chiếm. MO ψ_i được biểu thị gần đúng dưới dạng MO LCAO :

$$\psi_i = \sum_r c_{ir} \varphi_r \quad (r = 1, 2, \dots, m) \quad (1)$$

φ_r là các AO cơ sở, khu trú trên những nguyên tử của phân tử và được phân biệt bằng những chỉ số r, s, t, u (những chữ gần cuối bảng chữ cái). Vì cần xây dựng n MO độc lập tuyến tính từ m AO khác nhau nên $m \geq n$. Các AO cơ sở đã cho trước, vậy để xác định MO ψ_i chỉ cần tìm các hệ số c_{ir} .

MO LCAO tốt nhất là MO LCAO SCF thu được khi áp dụng phương pháp trường tự hợp⁽¹⁾ Hactơri-Fôc. Đó là những MO LCAO ψ_i có các

(1) Cần xem lại mục 5.2 (phương pháp biến phân) và mục 5.3 (phương pháp trường tự hợp Hactơri-Fôc).

hệ số c_{ir} thỏa mãn hệ phương trình sau đây do Rutan (C.C.J.Roothaan) thiết lập năm 1951 :

$$\sum_{r=1}^m (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) c_{ir} = 0; (s = 1, 2, \dots, m) \quad (2)$$

ε_i là năng lượng MO ψ_i và là một trong những nghiệm thấp nhất của phương trình thế kỉ bậc m sau đây :

$$|F_{rs} - \varepsilon S_{rs}| = 0 \quad (3)$$

Mỗi nghiệm ε_i của phương trình này ứng với một bộ các hệ số c_{ir} với $r = 1, 2, \dots, m$ tức là ứng với một MO ψ_i dạng (1) còn S_{rs} là tích phân phủ :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle = \int \varphi_r^*(\mu) \varphi_s(\mu) d\tau_\mu \quad (4)$$

μ, ν chỉ các \bar{e} (từ 1 đến $2n$). F_{rs} là những phần tử ma trận của toán tử Fock $1 \bar{e}$ \hat{F}_μ xác định như sau :

$$\begin{aligned} F_{rs} &= \langle \varphi_r | \hat{F}_\mu | \varphi_s \rangle = \langle \varphi_r | \hat{h}_\mu + \hat{G}_\mu | \varphi_s \rangle = \\ &= h_{rs} + \sum_{i,t,u} c_{it} c_{iu} [2(rs|tu) - (rults)] \end{aligned} \quad (5)$$

trong đó :

$$h_{rs} = \langle \varphi_r | \hat{h}_\mu | \varphi_s \rangle = \int \varphi_r^*(\mu) \hat{h}_\mu \varphi_s(\mu) d\tau_\mu \quad (6)$$

$$(rs|tu) = e^2 \int \int \varphi_r^*(\mu) \varphi_s(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_t^*(\nu) \varphi_u(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu \quad (7)$$

với quy ước những hàm ở vế trái kí hiệu (l) ứng với $\bar{e} \mu$, những hàm ở vế phải ứng với $\bar{e} \nu$ và ở mỗi vế, hàm viết trước được lấy liên hợp phức. Biểu thức của (rults) cũng viết theo cách như vậy.

Chú ý S_{rs} và h_{rs} là tích phân $1 \bar{e}$ còn (rs|tu) và (rults) là tích phân $2 \bar{e}$.

Cũng như những phương trình Hactori-Fock, hệ phương trình Rutan (2) chỉ có thể giải bằng phương pháp lặp cho đến khi thu được trị tự hợp.

Gọi P là ma trận cấp liên kết giữa các $AO\phi_t$ và ϕ_u , các phần tử ma trận P_{tu} xác định như sau :

$$P_{tu} = 2 \sum_{i=1}^n c_{it} c_{iu} \quad (8)$$

trong đó tổng được lấy với mọi MO ψ_i có \bar{e} chiếm. Chú ý khi $u = t$ thì $P_{tt} = 2 \sum c_{it}^2 = q_t$ tức là đồng nhất với mật độ \bar{e} trên nguyên tử t. Đưa (8) vào (5) sẽ được :

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{tu} P_{tu} \left[(rs | tu) - \frac{1}{2}(ru | ts) \right] \quad (9)$$

2. Số AO cơ sở và số tích phân phải tính

Nghiệm của hệ phương trình Rutzan là các MO LCAO SCF, các MO này sẽ thu được càng chính xác nếu số AO cơ sở càng gần hệ đầy đủ, tức m càng lớn. Vì vậy để tăng độ chính xác người ta có xu hướng mở rộng cơ sở⁽¹⁾. Nhưng xu hướng này vấp phải những khó khăn lớn. Giả sử cơ sở gồm m AO thực. Khi đó phải tính $p = m(m+1)/2$ tích phân $1 \bar{e}$ dạng S_{rs} và h_{rs} và $q = p(p+1)/2$ tích phân $2 \bar{e}$ dạng $(rs | tu)$. Dễ thấy q tăng rất nhanh theo m, làm cho tổng số tích phân, $p + q$, xấp xỉ tỉ lệ với $m^4/8$. Thí dụ :

m	2	4	10	20	100
p	3	10	55	210	5050
q	6	55	1540	22155	12753775
p + q	9	65	1595	22365	12758825

3. Phép tính không thực nghiệm và phép tính nửa thực nghiệm

Các phương trình Rutzan làm cơ sở cho các phương pháp MO LCAO SCF hiện đại. Nếu tất cả các tích phân đều tính bằng giải tích, không một tích phân nào lấy từ thực nghiệm thì phép tính gọi là *thuần túy lý thuyết* hay *hoàn toàn định lượng* hay *không thực nghiệm* hay phép tính *abinitio* (tính từ đầu). Phép tính này có độ chính xác cao nhất nhưng rất khó.

(1) Xem mục 5.5 (Orbitan nguyên tử)

Để giảm bớt khó khăn, người ta sử dụng sự *gần đúng bỏ phủ vi phân* và những biến thể của nó (CNDO, NDDO, v.v..., xem dưới đây) nhằm loại bỏ một số lớn tích phân. Nếu số tích phân còn lại vẫn được tính bằng lí thuyết không xác định từ thực nghiệm thì phép tính vẫn gọi là *không thực nghiệm* trong khuôn khổ sự gần đúng đã cho. Thí dụ phép tính CNDO, NDDO không thực nghiệm được dùng để tính những phức chất không lớn quá.

Nếu có một số tích phân hay tham số nào đó được xác định từ thực nghiệm thì phép tính gọi là *nửa thực nghiệm*. Trong thực tế, các phương pháp CNDO, NDDO, v.v... thường được dùng dưới dạng nửa thực nghiệm. Những phương pháp này tuy kém chặt chẽ hơn dạng không thực nghiệm nhưng có độ chính xác vẫn còn đủ tốt để tính những phân tử có nhiều nguyên tử và nhiều \bar{e} (vài chục nguyên tử, vài trăm \bar{e}) nhờ những máy tính điện tử hiện đại (1 triệu phép tính trong 1 giây).

Ghi chú. 1) Để nâng cao độ chính xác của phép tính người ta sử dụng thêm phương pháp *tương tác cấu hình*, phương pháp này là đặc biệt quan trọng khi xét hệ có *vỏ hở* và những *trạng thái kích thích* của phân tử.

2) Đầu những năm 70 của thế kỉ XX, một phương pháp mới tính cấu tạo \bar{e} của phân tử và phức chất được phát triển, gọi là *phương pháp sóng tán xạ - trường tự hợp* X_α , gọi tắt là *phương pháp* X_α (tiếng Anh : self consistent field X_α - scattered wave method) do Slătơ chủ trì và một số tác giả khác thực hiện. Phương pháp này cũng dựa trên sự gần đúng $1\bar{e}$ và trên phương pháp trường tự hợp Hactơri-Fôc. Tuy nhiên, khác với phương pháp MO LCAO, nó không biểu thị MO dưới dạng LCAO mà thay bằng cách khác. Theo cách này thì MO là nghiệm tổng hợp tự hợp xây dựng theo cách thích hợp từ những nghiệm gần đúng thu được riêng rẽ đối với từng miền trong các nguyên tử, giữa các nguyên tử và bên ngoài phân tử. Trong phương pháp X_α không có những tích phân

nhiều tâm, do đó ưu điểm chủ yếu của nó so với phương pháp MO LCAO là có sự giảm bớt nhiều thời gian trên máy tính điện tử.

15.2. SỰ GẦN ĐÚNG BỎ PHỦ VI PHÂN

Sự gần đúng này do Paro (R.G.Parr) đề ra đầu tiên (1952) là sự chấp nhận rằng đối với cùng một $\bar{e} \mu$ bất kì :

$$\varphi_r^*(\mu) \varphi_s(\mu) d\tau_\mu = 0 \text{ nếu } r \neq s \quad (10)$$

Khi đó không những mọi tích phân phủ S_{rs} đều bằng không (như trong phương pháp MOH đơn giản) :

$$S_{rs} = \int \varphi_r^*(\mu) \varphi_s(\mu) d\tau_\mu = 0 \text{ khi } r \neq s \quad (11)$$

mà mọi tích phân bất kì có chứa $\varphi_r^*(\mu) \varphi_s(\mu) d\tau_\mu$ với $r \neq s$ cũng đều bằng không, nhờ đó có thể loại bỏ được rất nhiều tích phân $2\bar{e}$ dạng $(rs | tu)$ (cần nhớ những AO ở vế trái kí hiệu này ứng với $\bar{e} \mu$, những AO ở vế phải ứng với $\bar{e} \nu$). Công thức của sự gần đúng bỏ phủ vi phân đối với loại tích phân $2\bar{e}$ này là :

$$(rs | tu) = (rr | tt) \delta_{rs} \delta_{tu} \quad (12)$$

tức là $(rs | tu) = 0$ khi $r \neq s$ hoặc $t \neq u$. Kết quả là nhẽ ra phải tính hàng vạn tích phân $2\bar{e}$ thì chỉ còn phải xác định có vài (hay vài chục) tích phân $2\bar{e}$ thôi.

Khi áp dụng sự gần đúng bỏ phủ vi phân đối với mọi cặp AO, những phương trình Rutan (2) trở thành :

$$\sum_r (F_{rs} - \epsilon \delta_{rs}) c_{ir} = 0 \quad (13)$$

trong đó các phân tử ma trận F_{rs} (9) cũng trở thành :

$$F_{rs} = h_{rs} - (1/2) P_{rs} \gamma_{rs} ; \quad \gamma_{rs} = (rr | ss) \quad (14)$$

$$F_{rr} = h_{rr} - (1/2) P_{rr} \gamma_{rr} + \sum_{s(\neq r)} P_{ss} \gamma_{rs} ; \quad \gamma_{rr} = (rr | rr) \quad (15)$$

15.3. NHỮNG PHƯƠNG PHÁP MO LCAO SCF NỬA THỰC NGHIỆM SỬ DỤNG SỰ GẦN ĐÚNG $\bar{\epsilon} \pi$ PHƯƠNG PHÁP PPP

1. Mở đầu

Loại phương pháp này hiện được phát triển rất mạnh, ở đây chỉ giới thiệu phương pháp Parizo-Paro-Pôpon (Pariser-Parr-Pople) thường gọi tắt là phương pháp PPP, dùng cho hệ π liên hợp có vỏ kín. Nói đúng đó là hai phương pháp độc lập cùng xây dựng năm 1953 :

a) Phương pháp Parizo-Paro dùng MO LCAO kết hợp với phương pháp tương tác cấu hình.

b) Phương pháp Pôpon là một biến thể đơn giản của phương pháp Rutan.

Hai phương pháp này được ghép thành phương pháp PPP vì có những sự gần đúng tương tự nhau, đặc biệt chúng là những phương pháp đầu tiên sử dụng sự gần đúng bỏ phủ vi phân. Dưới đây sẽ trình bày phương pháp PPP chủ yếu dưới dạng phương pháp Pôpon.

2. Sơ đồ Rutan trong sự gần đúng $\bar{\epsilon} \pi$ và sự gần đúng bỏ phủ vi phân

Xét phân tử có $N = 2n \bar{\epsilon} \pi$ và có vỏ kín. Trong sự gần đúng $\bar{\epsilon} \pi$, chỉ tính các $\bar{\epsilon} \pi$ (được coi là chuyển động trong trường của một lõi hiệu dụng gồm các hạt nhân và các $\bar{\epsilon} \sigma$).

Phương pháp Pôpon là sự vận dụng những phương trình Rutan (13) trong sự gần đúng $\bar{\epsilon} \pi$ và sự gần đúng bỏ phủ vi phân. Khi đó F_{rs} (14) và

F_{rr} (15) ứng với φ_r, φ_s là các $p\pi$ - AO hoá trị còn $h_{rs} = h_{rs}^{\text{lõi}} = \langle \varphi_r(\mu) | \hat{h}_\mu^{\text{lõi}} | \varphi_s(\mu) \rangle$ cũng vậy đối với $h_{rr} = h_{rr}^{\text{lõi}}$. Ngoài ra P_{rs} trở

thành p_{rs} là *cấp liên kết* π và P_{rr} trở thành $p_{rr} = q_r$ là *mật độ* \bar{e} π trên nguyên tử r . Vậy :

$$F_{rs} = h_{rs}^{l\ddot{o}i} - (1/2) p_{rs} \gamma_{rs} \quad (16)$$

$$F_{rr} = h_{rr}^{l\ddot{o}i} + (1/2) p_{rr} \gamma_{rr} + \sum_{s(\neq r)} p_{ss} \gamma_{rs} \quad (17)$$

$h_{rr}^{l\ddot{o}i} = \alpha_r^{l\ddot{o}i}$ gọi là *tích phân Coulông lõi*, xác định từ thực nghiệm.

$$h_{rs}^{l\ddot{o}i} \begin{cases} \beta_{rs}^{l\ddot{o}i} \neq 0 & \text{nếu } r \text{ và } s \text{ ứng với những nguyên tử cạnh nhau} \\ 0 & \text{(các trường hợp khác)} \end{cases}$$

$\beta_{rs}^{l\ddot{o}i}$ gọi là *tích phân cộng hưởng lõi*, là tham số cơ bản của phương pháp PPP, cũng xác định từ thực nghiệm.

3. Ứng dụng

Phương pháp PPP thoát đầu được tham số hoá để tính phổ \bar{e} hấp thụ của phân tử hữu cơ liên hợp. Nó cho một sự mô tả rất tốt đường cong hấp thụ thực nghiệm. Tuy nhiên nó chỉ cho phép tính được những đám hấp thụ $\pi - \pi^*$. Đối với những chuyển dời $n - \pi^*$ và $\sigma - \pi^*$ cần phải nhờ đến phương pháp CNDO/S.

Về sau (khoảng 1965), phương pháp PPP mới được phát triển để tính những thuộc tính khác (thí dụ độ bền) của phân tử, khi đó nó cần tham số hoá lại. Đặc biệt Đioa (M.J.S Dewar) và cộng sự đã đưa vào phương pháp PPP những tham số hoá riêng để tính *năng lượng nguyên tử hóa*⁽¹⁾ các phân tử hữu cơ liên hợp, sai số khoảng 0,1–0,2% (3 đến 5 kcal/mol hay 12,55 đến 20,9 kJ/mol), như vậy là rất tốt đối với một nghiên cứu hoá học.

(1) Năng lượng nguyên tử hoá phân tử là năng lượng cần để phân li thành các nguyên tử khi riêng rẽ. Nó bằng và ngược dấu với năng lượng hình thành phân tử từ các nguyên tử khí (tức sinh nhiệt nguyên tử của phân tử).

15.4. NHỮNG PHƯƠNG PHÁP MO LCAO NỬA THỰC NGHIỆM TÍNH MỌI ELECTRON HOÁ TRỊ (σ VÀ π)

1. Phương pháp MO LCAO không SCF tính mọi \bar{e} hoá trị

Phương pháp Hucken mở rộng. Phương pháp này do Hôpman (R.Hoffmann) xây dựng năm 1963 về cơ bản vẫn tính theo sơ đồ phương pháp MO Hucken đơn giản (1931) tức là không tính tương tác đẩy giữa các \bar{e} ở dạng rõ ràng như trong các phương pháp SCF, tuy nhiên nó tính tất cả các AO hoá trị σ và π . Ngoài ra, nó còn tính chính xác tích phân phủ S_{rs} với những AO Slâyơ. Đó là điểm khác so với phương pháp MOH.

Lĩnh vực ứng dụng : a) Nghiên cứu trạng thái cơ bản các hệ vô cơ, hữu cơ, phức chất, tính góc hoá trị của những phân tử nhỏ.

b) Nghiên cứu đồng phân hình học, hàng rào quay nội phân tử của các hệ hữu cơ (trong một số trường hợp cho kết quả phù hợp với thực nghiệm tốt hơn phương pháp CNDO/2 là phép tính chặt chẽ hơn).

c) Vì có khả năng tính những phân tử rất lớn nên được dùng để nghiên cứu cấu dạng (conformation) của cao phân tử, của những hợp chất sinh hoá phức tạp.

d) Giải thích khá tốt cấu tạo \bar{e} của các metaloxen, thí dụ feroxen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (hợp chất bánh kẹp, sandwich).

2. Những phương pháp MO LCAO SCF nửa thực nghiệm tính mọi \bar{e} hoá trị

Cơ sở của những phương pháp này là sơ đồ Rutzan do đó phức tạp và chặt chẽ hơn phương pháp Hucken mở rộng, đồng thời cũng phức tạp hơn phương pháp PPP (vì khi tính tất cả các \bar{e} hoá trị σ và π thì số \bar{e} tăng lên khoảng 4 hay 5 lần so với khi chỉ tính các \bar{e} π). Những phương pháp đó khác nhau chủ yếu về cách áp dụng sự gần đúng bỏ phủ vi phân. Đơn giản nhất trong số chúng là phương pháp CNDO, phức tạp nhất là

phương pháp NDDO, còn các phương pháp INDO và MINDO có tính chất trung gian.

a) *Phương pháp CNDO* (tiếng Anh complete neglect of differential overlap, nghĩa là *bỏ hết mọi phủ vi phân*). Phương pháp này loại bỏ được nhiều nhất số tích phân xuất hiện trong sơ đồ Ruten. Nó được Pôpôn (J.A.Pople) xây dựng (1965) để nghiên cứu các phân tử vô cơ và hữu cơ của những nguyên tố chu kì 2, sau được mở rộng cho những nguyên tố chu kì 3 và 4.

Dạng CNDO/2 được tham số hoá để tính tốt momen lưỡng cực điện và một số đặc trưng hình học của phân tử. Nó không tính được phổ $\bar{\epsilon}$. Dạng CNDO/S được tham số hoá để tính tốt phổ $\bar{\epsilon}$, nó cho khả năng tính được các năng lượng chuyển dời $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$ và $\sigma - \pi^*$.

b) *Phương pháp NDDO* (tiếng Anh neglect of diatomic differential overlap, nghĩa là *chỉ bỏ phủ vi phân giữa 2 AO* hoá trị thuộc 2 nguyên tử khác nhau, các phủ vi phân giữa những cặp AO thuộc cùng một nguyên tử thì được giữ lại). Phương pháp này rất phức tạp vì số tích phân được giữ lại rất nhiều nhưng nó chặt chẽ nhất so với các phương pháp khác cùng loại.

c) *Phương pháp INDO* (tiếng Anh intermediate neglect of differential overlap) có vị trí *trung gian* giữa phương pháp NDDO và CNDO về tính phức tạp, được Pôpôn, Bêvorit và Đôbốt xây dựng (1967), dùng chủ yếu để nghiên cứu cấu tạo $\bar{\epsilon}$ và mật độ spin của những phân tử thuận từ có $\bar{\epsilon}$ độc thân.

d) *Phương pháp MINDO* (tiếng Anh modified INDO, nghĩa là phương pháp INDO cải biến). Đioa (M.J.S.Dewar) đã sửa đổi phương pháp INDO thành phương pháp MINDO để thu được kết quả tốt về mặt tính năng lượng nguyên tử hoá và hình học của phân tử (độ dài liên kết, góc liên kết) và năng lượng hoạt hoá của phản ứng. Tuy nhiên phương pháp này không tính được các loại phổ.

PHỤ LỤC

Bảng đặc biểu	Bảng số	Trang	Tập
C_{2v}	7.4	153	1
C_{3v}	7.5	154	1
D_{3h}	10.2	12	2
O	13.1	116	2
T_d	10.1	7	2
$C_{\infty v}$	7.6	157	1
C_i	7.7	157	1
$D_{\infty h}$	7.8	157	1
O_h		157	2

Bảng đặc biểu O_h

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1		

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V.A. Afanasiev. *Những phương pháp vật lý nghiên cứu cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ* (tiếng Nga), Frunze, 1968.
2. C.J. Bailhausen, H.B. Gray. *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York, 1962.
3. I.B. Bersuker. *Cấu tạo electron và thuộc tính của những hợp chất phối trí* (tiếng Nga), NXB hoá học, phân xã Leningrat, 1976.
4. F.A. Cotton. *Chemical Application of Group Theory*, Intersciences, New York, London, 1963.
5. F.A. Cotton, G. Wilkinson. *Cơ sở hoá học vô cơ* (dịch từ bản tiếng Nga), tập I, NXBĐHHCN, Hà Nội, 1984.
6. C.A. Coulson. *Hoá trị* (dịch từ tiếng Anh ra tiếng Nga), Mir, Matxcova 1965.
7. A.X. Đavudov, *Cơ học lượng tử* (dịch từ tiếng Nga ra tiếng Việt), NXBĐHHCN, Hà Nội, tập I, 1972, tập II, 1974.
8. M.E. Điatkina, *Cơ sở lý thuyết obitan phân tử* (tiếng Nga), NXB Khoa học, Matxcova, 1975.
9. I.X. Đmitriev. *Đối xứng trong thế giới phân tử* (dịch từ bản tiếng Nga), NXBKHK, Hà Nội, 1983.
10. H.Eyring, J. Walter, G.E. Kimball. *Hoá học lượng tử* (dịch từ bản tiếng Anh), NXBKHK, Hà Nội, 1976.

11. H.B Gray. *Electron và liên kết hoá học* (dịch từ tiếng Anh ra tiếng Nga), Mir, Matxcova, 1967.
12. M.W. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Benjamin, New York, 1969.
13. Nguyễn Đình Huệ, *Cấu tạo chất*, Tập I, NXBGD, Hà Nội, 1970.
14. K.B. Iatsimirsky, V.B. Iatsimirsky, *Liên kết hoá học* (tiếng Nga), Kiep, 1975.
15. M.Karapetiantz, S.Drakine. *Constitution de la matière*. Mir, Moscou, 1980.
16. A.I. Koltsov, B.A. Ershov, *Cộng hưởng từ hạt nhân trong hoá học hữu cơ* (tiếng Nga), NXB trường ĐHTH Leningrat, 1968.
17. A.M. Melioshina, *Giáo trình cơ học lượng tử cho các nhà hoá học* (tiếng Nga), NXB Đại học, Matxcova. 1980.
18. V.Minkine, B.Simkine, R.Miniaev. *Théorie de la structure moléculaire*, Mir, Moscou, 1982.
19. J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder. *Lí thuyết hoá trị* (dịch từ tiếng Anh ra tiếng Nga), Mir, Matxcova, 1968.
20. A.Streitwieser. *Thuyết obitan phân tử cho các nhà hoá học hữu cơ* (dịch từ tiếng Anh ra tiếng Nga), Mir, Matxcova, 1965.
21. V.M.Tatevski. *Cấu tạo phân tử* (tiếng Nga), NXB Hoá học, Matxcova, 1977.
22. Đào Đình Thức. *Cấu tạo nguyên tử và liên kết hoá học*, Tập II, NXBĐHTHCN, Hà Nội, 1980.

23. R.B.Woodward, R.Hoffmann. *Bảo toàn đối xứng obitan* (dịch từ tiếng Anh ra tiếng Nga), Mir, Matxcova, 1971.
24. R.Zahradnik, R.Polak. *Cơ sở hoá học lượng tử* (dịch từ tiếng Tiệp ra tiếng Nga), Mir, Matxcova, 1979.
25. A.Zschunke. *Cộng hưởng từ hạt nhân trong hoá học hữu cơ* (dịch từ tiếng Đức ra tiếng Nga), Mir, Matxcova, 1974.

MỤC LỤC

Trang

Chương 10 – PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

10.1. Hoá trị định hướng. Sự lai hoá các AO	3
10.2. Lai hoá tứ diện	5
10.3. Những dạng lai hoá khác	11
10.4. Thuyết VB. Sự chống chất các sơ đồ hoá trị. Benzen	18
10.5. Thuyết obitan phân tử. MO giải toả và khu trú	24
10.6. Mô hình liên kết ba tâm	32
10.7. Tiên đoán hình học của một số phân tử đơn giản theo thuyết MO	37
10.8. Thuyết sức đẩy giữa các cặp \bar{e} hoá trị	38

Chương 11 – PHỔ PHÂN TỬ

11.1. Đại cương về phổ phân tử	44
11.2. Phổ quay thuần túy	47
11.3. Dao động và phổ dao động quay của phân tử 2 nguyên tử	50
11.4. Dao động và phổ dao động quay của phân tử nhiều nguyên tử	56
11.5. Phổ \bar{e} hay phổ tử ngoại và nhìn thấy của phân tử 2 nguyên tử	59
11.6. Phổ \bar{e} của phân tử nhiều nguyên tử	63
11.7. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân	66

Chương 12 – PHÂN TỬ HỮU CƠ LIÊN HỢP

12.1. Sự gần đúng electron π	76
12.2. Phương pháp MO Hucken đơn giản (MOH)	78
12.3. Polien phẳng không vòng không nhánh	79
12.4. Hidrocarbon luân phiên	87
12.5. Polien một vòng không nhánh	88
12.6. Quy tắc $4m + 2$ của Hucken về tính thơm	92
12.7. Năng lượng giải toả	93
12.8. Sử dụng lí thuyết nhóm trong phương pháp MOH. Benzen	95
12.9. Hệ π có dị nguyên tử	97
12.10. Một số đại lượng tính từ các hệ số AO	99
12.11. * Mô hình electron tự do	106

Chương 13 – PHỨC CHẤT CỦA NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

13.1. Những luận điểm cơ bản của thuyết trường tinh thể	108
13.2. Sự tách mức năng lượng obitan d của ion trung tâm có $1 \bar{e} d$ hoá trị. Phức d^1 .	109
13.3. Phức bát diện có $n \bar{e} d$ hoá trị, Phức d^2	113
13.4. Định lí Jan – Telo	125
13.5. Thuyết trường phối tử (tức thuyết MO LCAO áp dụng vào phức). Liên kết σ trong phức bát diện	126
13.6. * Liên kết π trong phức bát diện	132

*Chương 14 – SỰ BẢO TOÀN ĐỐI XỨNG ORBITAN
TRONG PHẢN ỨNG HOÁ HỌC*

14.1. Mở đầu	139
14.2. Phản ứng cộng tạo vòng	140
14.3. Phản ứng khép mở vòng nội phân tử.	145

Chương 15 – MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP MO HIỆN ĐẠI

15.1. Phương trình Rutzan	148
15.2. Sự gần đúng bỏ phủ vi phân	152
15.3. Những phương pháp MO LCAO SCF nửa thực nghiệm sử dụng sự gần đúng $\bar{\epsilon}$ π . Phương pháp PPP	153
15.4. Những phương pháp MO LCAO nửa thực nghiệm tính mọi $\bar{\epsilon}$ hoá trị (σ và π)	155
Tài liệu tham khảo	158

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THUY

Biên tập lần đầu :
NGUYỄN CẨM TÚ

Biên tập tái bản :
NGUYỄN BÍCH LAN

Biên tập mỹ thuật :
LƯƠNG CÔNG HIỆP

Sửa bản in :
PHÒNG SỬA BẢN IN (NXB GIÁO DỤC)

Chế bản :
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

THUYẾT LƯỢNG TỬ VỀ NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ – Tập hai

Mã số : 7K582T3

In 2000 cuốn (QĐ 04 ĐH), khổ 14.5 x 20.5cm. In tại Công ty In Phú Thọ.

Số in: 202. Số xuất bản: 432/31-03.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2003.

TÌM ĐỌC SÁCH ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG - BỘ MÔN HÓA HỌC của NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

- | | |
|--|---|
| 1. Hoá học Vô cơ - Tập 1, 2, 3 | HOÀNG NHÂM |
| 2. Hoá học Đại cương - Tập 1, 2, 3 | RENÉ DIDIER (Vũ Đẳng Độ,...
dịch từ bản tiếng Pháp) |
| 3. Cơ sở lí thuyết Hoá học (Phần I : Cấu tạo chất)
(Phần II : Nhiệt động hoá học) | NGUYỄN ĐÌNH CHI |
| 4. Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học | VŨ ĐẲNG ĐỘ. |
| 5. Bài tập Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học | VŨ ĐẲNG ĐỘ (Chủ biên) |
| 6. Hoá học các hợp chất dị vòng | NGUYỄN MINH THẢO |
| 7. Hoá lí - Tập 1, 2, 3
Tập 4 | TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên) |
| 8. Hoá học Đại cương (khối - Nông - Lâm - Ngư) - Tập 1 | NGUYỄN VĂN TẤU (Chủ biên) |
| 9. Ăn mòn và bảo vệ kim loại | NGUYỄN VĂN TUỆ: |
| 10. Phản ứng điện hóa và ứng dụng | TRẦN HIỆP HẢI |
| 11. Hoá học Phân tích (Phần II, Phần III) | NGUYỄN TINH DUNG |
| 12. Giáo trình Hoá lí - Tập 1, 2 | NGUYỄN ĐÌNH HUẾ |
| 13. Hoá học - Năm thứ nhất, năm thứ hai
(Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao) | ANDRÉ DURUPHY,...(Đào Quý Chiệu,
Từ Ngọc Ánh dịch từ bản tiếng Pháp) |
| 14. Hoá học Hữu cơ 1 | NGUYỄN HỮU ĐÌNH (Chủ biên) |
| 15. Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử - Tập 1, 2 | NGUYỄN ĐÌNH HUẾ, NGUYỄN ĐỨC CHUY |
| 16. Động học và xúc tác | NGUYỄN ĐÌNH HUẾ |
| 17. Bài tập Hoá lí | TRẦN HIỆP HẢI - |
| 18. Hoá học Đại cương (CĐSP) - Tập 1 | TRẦN THÀNH HUẾ |
| 19. Thực hành Hoá học Đại cương (CĐSP) | HÀ THỊ NGỌC LOAN |
| 20. Hoá học Vô cơ (CĐSP) - Tập 1, 2 | NGUYỄN THẾ NGÓN, TRẦN THỊ ĐÀ |
| 21. Hoá học Phân tích (CĐSP) | NGUYỄN TINH DUNG |
| 22. Cơ sở Hoá học Hữu cơ (CĐSP) - Tập 1, 2, 3 | TRẦN QUỐC SON, NGUYỄN VĂN TÔNG,
ĐẶNG VĂN LIẾU |
| 23. Phương pháp dạy học Hoá học (CĐSP) - Tập 1, 2, 3 | NGUYỄN CUONG, NGUYỄN MẠNH DUNG |
| 24. Hoá học Công nghệ và Môi trường (CĐSP) | NGUYỄN THỊ SỬU
PHÙNG TIẾN ĐẠT (Chủ biên) |

Bạn đọc có thể mua tại các **Công ti sách - Thiết bị trường học** ở địa phương hoặc các Cửa hàng của **Nhà xuất bản Giáo dục** :

81 Trần Hưng Đạo hoặc 57 Giảng Võ - Hà Nội

15 Nguyễn Chí Thanh - TP. Đà Nẵng

231 Nguyễn Văn Cừ - Quận 5 - TP. Hồ Chí Minh



Giá: 11.400^d