

บทที่ 4 ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล Molecular Orbital Theory

จากบทที่หนึ่งจะเห็นได้ว่าสมการชโรดิงเงอร์ได้ให้คำอธิบายเกี่ยวกับพฤติกรรมของอิเล็กตรอนสำหรับไฮโดรเจนอะตอมและระบบอิเล็กตรอนเดี่ยวอื่นๆ ได้อย่างถูกต้อง และเมื่ออิเล็กตรอนเท่ากับหรือมากกว่าสองล้อมรอบนิวเคลียสเดี่ยว การประมาณก็ค่ายังคงใกล้เคียงกับข้อมูลจากการทดลอง

ในกรณีที่มีอิเล็กตรอนเกี่ยวข้องกับนิวเคลียสสองหรือมากกว่าสองนิวเคลียส การอธิบายการเกิดพันธะเคมีด้วยการประมาณค่าโดยใช้พื้นฐานของสมการคลื่นก็ยังคงให้ผลที่สอดคล้องกับที่ได้จากการทดลอง กลยุทธ์หนึ่งซึ่งใช้ในการอธิบายพันธะเคมีในบทนี้มีแนวคิดที่รู้จักกันดีคือ ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (MOT) รูปแบบพื้นฐานของทฤษฎีนี้ถือว่าออร์บิทัลของอะตอม หรืออะตอมมิกออร์บิทัล (AO) สามารถที่จะผสมเข้าด้วยกันเพื่อสร้างเป็นออร์บิทัลของโมเลกุล หรือโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (MO) ขบวนการนี้(ในกรณีที่รวมกันอย่างเสถียร) จะทำให้เกิดสิ่งที่เราเรียกว่า พันธะเคมี (chemical bond) ขึ้น

4.1 การรวมเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัล (The Linear Combination of Atomic Orbitals หรือ LCAO)

ลักษณะหนึ่งของทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลก็คือ วิธีการรวมเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัล ซึ่งต่อไปนี้จะเห็นว่ากลยุทธ์นี้มีประโยชน์เป็นพิเศษสำหรับโมเลกุลและไอออนซึ่งมีจำนวนอะตอมน้อยและ/หรือมีสมมาตรสูง หลักการเบื้องต้นและข้อสมมติของ LCAO มีดังต่อไปนี้ :

1. โมเลกุลาร์ออร์บิทัลก่อรูป(formed) ขึ้นมาจากการรวม (combination) หรืออันตรกิริยา (interaction) ของอะตอมมิกออร์บิทัลสองหรือมากกว่าสองอะตอม

2. เฉพาะเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่านั้นที่เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะ และเฉพาะเวเลนซ์ออร์บิทัลเท่านั้นที่รวมกันเกิดเป็น โมเลกูลาร์ออร์บิทัล

3. จำนวนอะตอมมิกออร์บิทัลที่เข้าผสมกันจะเท่ากับจำนวน โมเลกูลาร์ออร์บิทัลที่ได้เสมอ

4. โมเลกูลาร์ออร์บิทัลจะแสดงสมบัติคล้ายกับอะตอมมิกออร์บิทัล ตัวอย่างเช่นกฎของฮุนด์และหลักการกั้นออกไปของพอลลี

5. เฉพาะอะตอมมิกออร์บิทัลซึ่งมีสมมาตรเหมือนกัน (identical symmetry) จึงจะสามารถเกิดอันตรกิริยาซึ่งกันและกันได้

6. การผสมกันของออร์บิทัลจะมีนัยสำคัญเมื่อออร์บิทัลเริ่มต้นมีพลังงานใกล้เคียงกัน ถ้าพลังงานระหว่างออร์บิทัลเริ่มต้นต่างกันมากขึ้น ผลของการล้ำกัน (overlap) ก็จะลดลงด้วย

ความคิดต่างๆเหล่านี้จะผสมผสานเข้าเป็นข้อความเดียวคือ โมเลกูลาร์ออร์บิทัลที่ก่อรูปขึ้นผ่านการเกิดพันธะเคมีนั้นยังคงลักษณะเฉพาะ (characteristics) ของอะตอมมิกออร์บิทัลเดิมไว้ นั่นคืออะตอมมิกออร์บิทัลเดิมถูกรบกวน (perturbed) แต่ไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปทั้งหมด จากความคิดนี้เป็นที่มาของสมการ

$$\psi = c_1\phi_1 \pm c_2\phi_2 \pm \dots \quad (4.1)$$

ในที่นี้ ϕ แทนฟังก์ชันคลื่นสำหรับอะตอมมิกออร์บิทัลเดิม

ψ เป็นฟังก์ชันคลื่นของโมเลกูลาร์ออร์บิทัลที่ได้

c แต่ละค่าเป็นค่าคงที่ เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของความสำคัญ (weighting coefficient)

ขนาดของ c บอกให้ทราบถึงความสำคัญสัมพัทธ์ (relative importance) ของอะตอมมิกออร์บิทัลที่เข้ามารวมกันเป็นโมเลกูลาร์ออร์บิทัล สมการนี้ถือเป็นสูตรในการสร้างโมเลกูลาร์ออร์บิทัล ค่าสัมประสิทธิ์ของความสำคัญจะบอกถึงปริมาณของแต่ละอะตอมมิกออร์บิทัลที่เข้ามาผสมกัน จำนวนเทอมทางขวาของสมการ LCAO นั้นแปรได้ กรณีทั่วไปจะมี 2 เทอม แต่อาจจะมีมากกว่าก็ได้ (โดยเฉพาะในโมเลกูลาร์ออร์บิทัลชนิด- π)

เครื่องหมายของอะตอมมิกออร์บิทัลมีความสำคัญในการใช้สมการ (4.1) ถ้าเครื่องหมายของ ϕ 's เข้ากันได้ (เป็นบวกหรือลบเหมือนกัน) คลื่นทั้งสองจะเสริมกำลังซึ่งกันและกัน ผลก็คือจะเพิ่มความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง และด้วยเหตุนี้จึงเพิ่มเสถียรภาพขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอะตอมมิกออร์บิทัลเดิม ในกรณีนี้ความสัมพันธ์ระหว่างออร์บิทัลใหม่และออร์บิทัลเดิมจะเขียนเป็นสัญลักษณ์ได้ดังนี้

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (4.2)$$

ในทางตรงข้าม ถ้าเครื่องหมายของออร์บิทัลเดิมเข้ากันไม่ได้ (ตัวหนึ่งเป็นบวกและอีกตัวหนึ่งเป็นลบ) ผลที่ได้จะลดความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียส

$$\psi = c_1\phi_1 - c_2\phi_2 \quad (4.3)$$

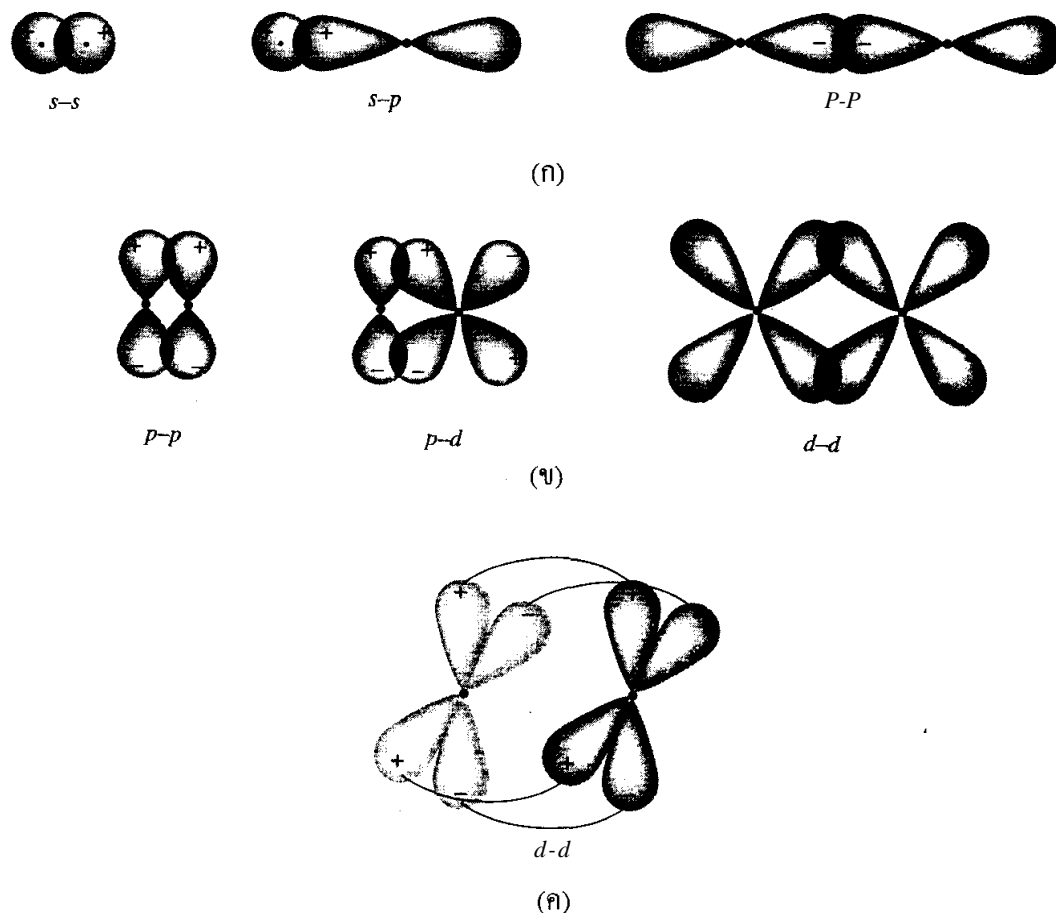
โมเลกูลาร์ออร์บิทัลแบบนี้จะเสถียรน้อยกว่าออร์บิทัลเดิมอันใดอันหนึ่ง และเนื่องจากเป็นไปได้ที่จะรวมอะตอมมิกออร์บิทัลทั้งสองได้ทั้งสองแบบ โมเลกูลาร์ออร์บิทัลจึงมักเกิดเป็นคู่คือ บอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัล (bonding MO) ซึ่งมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพิ่มระหว่างนิวเคลียสที่เกี่ยวข้อง และแอนติบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัล (antibonding MO) ซึ่งมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนลดลงและมีโนด (node) ระหว่างนิวเคลียส

4.2 การเรียกชื่อโมเลกูลาร์ออร์บิทัล (Molecular Orbital Designations)

เพื่อที่จะแยกแยะระหว่างบอนดิงและแอนติบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัล เราใช้เครื่องหมาย (*) ไว้เหนือแอนติบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัล

เราใช้อักษร s, p, d และ f เรียกอะตอมมิกออร์บิทัล เพื่อให้ทราบความแตกต่างของรูปร่างและ/หรือจำนวนโนดเชิงมุม ในทำนองเดียวกันสำหรับโมเลกูลาร์ออร์บิทัลเราก็ใช้อักษรกรีกตัวเล็กเรียกชื่อ σ (sigma) π (pi) และ δ (delta) เป็นต้น σ -MO อาจเกิดจากการรวมของ s-, p- และ/หรือ d-AO's ได้ สำหรับ π -MO เกิดจากการรวมของ p- และ/หรือ d-AO's ส่วน δ -MO เกิดจากอันตรกิริยาของ d-d AO's สิ่งที่แตกต่างกันประการที่สองคือ พันธะ σ เกี่ยวข้องกับการล้ากันของออร์บิทัลในบริเวณเดียว สำหรับพันธะ π มีการล้ากันสองบริเวณและมีโนดอยู่ระหว่างกลาง ส่วนพันธะ δ เกี่ยวข้องกับการล้ากันสี่

บริเวณและมีโนดสองโนด รูปที่ 4.1 แสดงแบบ (type) ของการล้ากันของออร์บิทัลที่รู้จักกันมากที่สุด



รูปที่ 4.1 แบบของการล้ากันของออร์บิทัลที่รู้จักกันมากที่สุด (ก) การล้ากันแบบ σ (ข) การล้ากันแบบ π (ค) การล้ากันแบบ δ

ตามกฎทั่วไปแล้วการเกิดพันธะแบบ σ จะแข็งแรงกว่าแบบ π ซึ่งก็จะแข็งแรงกว่าแบบ δ ตามลำดับกัน ดังนั้นถ้าสองอะตอมใช้อิเล็กตรอนคู่ร่วมกัน 1 คู่ พันธะจะต้องเป็นแบบ σ ถ้ามีสองพันธะ พันธะหนึ่งจะเป็น σ และอีกพันธะหนึ่งจะเป็น π ส่วนพันธะ δ จะพบเมื่ออะตอมทั้งสองมีอันตรกิริยา σ - และ π - อยู่แล้ว

4.3 การล้ากันโดยใช้ s-ออร์บิทัลเท่านั้น

พิจารณาโดยใช้ H_2 โมเลกุล H อะตอมมีโครงสร้างแบบสถานะพื้น $1s^1$ ดังนั้นจึงมีเพียง 2 ออร์บิทัล (1s-ออร์บิทัลของแต่ละอะตอม)ที่จะเกิดพันธะได้ อะตอมมีออร์บิทัลทั้งสองนี้จะรวมกันเกิดโมเลกูลาร์ออร์บิทัล 2 แบบ สมการ LCAO สำหรับบอนด์ออร์บิทัลเขียนได้เป็น

$$\psi_b = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

ฟังก์ชัน ϕ_1 และ ϕ_2 ของแต่ละอะตอมมีออร์บิทัล เราทราบจากตารางที่ 1.2 1.3 และ 1.4 ส่วน c_1 และ c_2 เราจะต้องหาโดยไม่ลืมว่าเราสนใจในค่าความหนาแน่นของ ความน่าจะเป็น ψ^2 มากกว่าแอมพลิจูดของคลื่น ψ ดังนั้น

$$\psi^2 = c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 + 2c_1c_2\phi_1\phi_2 \quad (4.4)$$

เทอมสุดท้ายของสมการ (4.4) เป็น *เทอมไขว้* หรือ *เทอมที่ล้ากัน* (overlap term) ค่านี้สัมพันธ์กับการล้ากันของอะตอมมีออร์บิทัลและความแข็งแรงของพันธะเคมีที่เกิดขึ้น ค่าความหนาแน่นของความเป็นไปได้ทั้งหมดหาได้โดยการอินทิเกรตทั่วทั้งปริภูมิ

(space) ถ้า $d\tau = dx dy dz$

$$\int \psi^2 d\tau = c_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \phi_2^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 d\tau \quad (4.5)$$

ขั้นต่อไปทำการนอร์มัลไลส์ (normalize) อะตอมมีคและโมเลกูลาร์ออร์บิทัล นั่นคือความเป็นไปได้ในการหาอิเล็กตรอนทั้งหมดในอะตอมมีคหรือโมเลกูลาร์ออร์บิทัลจะเป็น หนึ่ง (unity)

$$\text{ดังนั้น} \quad \int \psi^2 d\tau = \int \phi_1^2 d\tau = \int \phi_2^2 d\tau = 1$$

$$1 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 d\tau \quad (4.6)$$

$$\text{ค่า} \quad \int \phi_1\phi_2 d\tau = \text{อินทิกรัลของการล้ากัน (overlap integral)} = S_{12}$$

$$\text{ทำให้} \quad 1 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 S_{12} \quad (4.7)$$

อย่างไรก็ตามเทอม $2c_1c_2 S_{12}$ มักจะละเลยได้เมื่อเทียบกับอีกสองเทอมจึงทำให้ง่าย

ขึ้น

$$1 = c_1^2 + c_2^2 \quad (4.8)$$

เนื่องจากอะตอมมีคอรร์บิทัลเดิมทั้งสองเหมือนกัน (1s-H) ดังนั้นจึงมีส่วนบำรุง (contribute) ให้กับโมเลกูลาร์ออร์บิทัลเท่ากัน นั่นคือ $c_1 = c_2$ ในกรณีนี้ $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ และรูปแบบสุดท้ายของบอนดิงออร์บิทัลที่นอร์มัลไลส์แล้วจะเขียนได้เป็น

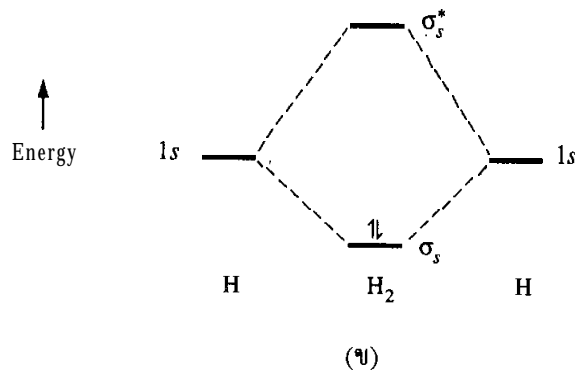
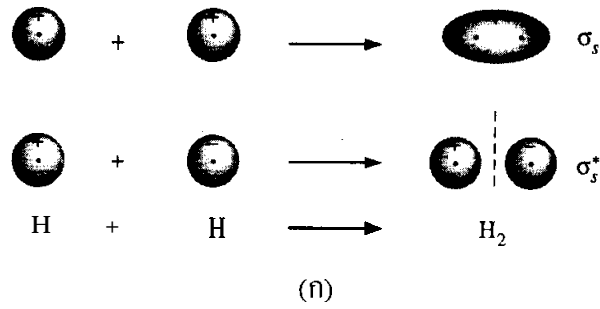
$$\psi_b = 1/\sqrt{2} (\phi_1 + \phi_2) \quad (4.9)$$

ส่วนสมการของแอนติบอนดิงออร์บิทัลจะเขียนได้โดยวิธีเดียวกันเป็น

$$\psi^* = 1/\sqrt{2} (\phi_1 - \phi_2) \quad (4.10)$$

ภาพของโมเลกูลาร์ออร์บิทัลทั้งสองนี้แสดงในรูปที่ 4.2 MO's ทั้งสองนี้เป็นแบบ σ เนื่องจากการล้ากันเกิดขึ้นในบริเวณเดียว และเมื่อทำการหมุน (rotation) รอบแกนที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสแล้ว เครื่องหมายฟังก์ชันคลื่นไม่เปลี่ยนแปลง สัญลักษณ์ σ_s และ σ_s^* แทนบอนดิงและแอนติบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัลตามลำดับ อักษร s ที่ห้อยท้ายแสดงว่ามาจาก s- ออร์บิทัล

สังเกตรูปที่ 4.2(ก) บอนดิงออร์บิทัลจะมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียสมากกว่าในอะตอมมีคอรร์บิทัลเดิม จึงทำให้เสถียรภาพเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้าม σ_s^* จะมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนลดลงและมีโนด (node) ระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง จึงมีเสถียรภาพน้อยกว่าอะตอมเดิม การเพิ่มและการลดเสถียรภาพของบอนดิงและแอนติบอนดิงออร์บิทัลมีค่าประมาณใกล้เคียงกัน ค่าพลังงานที่เพิ่มหรือลดจากอะตอมมีคอรร์บิทัลเดิมนี้บางครั้งก็เรียกว่า อินทิกรัลของการแลกเปลี่ยนกัน (exchange integrals) หรือบางแห่งเรียกว่า อินทิกรัลของเรโซแนนซ์หรือโคเวเลนต์ ใช้สัญลักษณ์ว่า “ β ” เราอาจจะพูดได้ว่า β นี้แทนเสถียรภาพของพันธะโคเวเลนต์ก็ได้ และโดยทั่วไปผลรวมของพลังงานของระบบจะไม่เปลี่ยนแปลงมากเมื่อเปลี่ยนจากอะตอมมีคอรร์บิทัลไปเป็นโมเลกูลาร์ออร์บิทัล (ในการคำนวณอย่างละเอียดพบว่าแอนติบอนดิงออร์บิทัลจะมีความไม่เสถียรมากกว่าความเสถียรของบอนดิงออร์บิทัลเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.2 (ข))

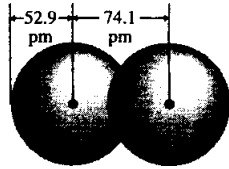


รูปที่ 4.2 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับ H_2 (ก) ภาพสเกตช์ของบอนดิง (σ_s) และแอนติบอนดิง (σ_s^*) ออร์บิทัล (ข) แผนภาพระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัล ความไม่เสถียรของ σ_s^* จะมากกว่าความเสถียรของ σ_s เล็กน้อย เนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน

ในสถานะพื้น อิเล็กตรอนทั้งสองของ H_2 จะอยู่ใน σ_s ดังนั้นจึงมีสปินตรงกันข้ามตามหลักของพอลลี ส่วนใน σ_s^* จะว่างอยู่ ตามธรรมเนียม(convention) อะตอมมิกออร์บิทัลเดิมจะเขียนไว้สองข้างของแผนภาพระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลซึ่งโมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่เกิดขึ้นจะอยู่ตรงกลาง

4.4 ความยาวพันธะ พลังงานพันธะและอันดับพันธะ

ระยะทางระหว่างนิวเคลียสของ H_2 จากการทดลองเท่ากับ 74.1 พิโคเมตร ขณะที่รัศมีอะตอมของ H เท่ากับ 52.9 พิโคเมตร ค่าทั้งสองนี้แสดงว่ามีความสัมพันธ์ระหว่าง 1s- ออร์บิทัลเดิมและหลังจากการเกิดพันธะแล้ว ในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 การล้ากันของ 1s-ออร์บิทัลของ H อะตอมในการเกิด H_2 ให้สังเกตบริเวณที่ใช้ร่วมกัน

เทอม **ล้ากัน** (overlap) นี้ใช้มากในทฤษฎีการเกิดพันธะ จากรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าเมื่อเกิดพันธะเคมีจะมีบริเวณที่อะตอมทั้งสองใช้ร่วมกัน นั่นคือออร์บิทัลของอะตอมต่างก็ล้ากัน โดยทั่วไปความแข็งแรงของพันธะจะเพิ่มตามขนาด (degree) ของการล้ากัน ด้วยเหตุนี้ความยาวของพันธะและความแข็งแรงของพันธะจะมีความสัมพันธ์กลับกัน ยิ่งถ้าพันธะยาวขึ้น ความแข็งแรงจะน้อยลง

การทดลองที่สนับสนุนการทำนายทางทฤษฎีที่ว่าอิเล็กตรอนทั้งสองของ H_2 เติบโตขึ้นเมื่อเปลี่ยนจาก 1s-AO's ไปเป็น σ_g -MO ได้แก่ปฏิกิริยา $H + H \rightarrow H_2$ จะเป็นเอ็กโซเทอร์มิก ในขบวนการกลับกันคือการแยกนิวเคลียสทั้งสองออกจากกันจะเป็นเอนโดเทอร์มิก พลังงานที่ต้องใช้ในการแยกออกนี้เรียกว่า **พลังงานพันธะ** (bond energy or bond dissociation energy) มีสัญลักษณ์เป็น “D” พลังงานพันธะของ H_2 จากการทดลองวัดได้ 432 กิโลจูลต่อโมล

ส่วน **อันดับพันธะ** (bond order) คำนวณได้จากสมการ

$$\text{อันดับพันธะ} = \frac{\text{จำนวนอิเล็กตรอนในบอนดิงออร์บิทัล} - \text{จำนวนอิเล็กตรอนในแอนติบอนดิงออร์บิทัล}}{2} \quad (4.11)$$

ด้วยเหตุนี้อันดับพันธะของ H_2 เท่ากับ $\left(\frac{2-0}{2}\right) = 1$ ซึ่งสอดคล้องกับพันธะเดี่ยว และเช่นเดียวกันจะมีความสัมพันธ์โดยตรงระหว่างอันดับพันธะกับพลังงานพันธะ นั่นคือ สปีชีส์ซึ่งมีอันดับพันธะสูงจะมีแนวโน้มของพลังงานพันธะสูงด้วย

ถ้าดึงอิเล็กตรอนออกจาก H_2 ออกหนึ่งตัวได้ H_2^+ (hydrogen molecule cation) อิเล็กตรอนที่ลดลงใน σ_g จะลดอันดับพันธะลงเป็น $\left(\frac{1-0}{2}\right) = 1/2$ ดังนั้นเราคาดว่าพลังงานพันธะย่อมจะลดลงครึ่งหนึ่งจาก 432 เป็น 216 กิโลจูลต่อโมล แต่จริงๆ แล้วเป็น 255 กิโลจูลต่อโมล ทั้งนี้เนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนใน H_2 จะหายไปใน H_2^+ แรงผลักรนี้ มีค่าประมาณ $255 - 216 = 39$ กิโลจูลต่อโมล สำหรับสถานะพื้นของ H_2 และเนื่องจากอันดับพันธะลดลง ความยาวพันธะควรจะเพิ่มขึ้น ซึ่งก็พบว่าระยะทางระหว่างนิวเคลียสใน H_2^+ เท่ากับ 106 พิโคเมตร

ตัวอย่างระบบที่มี s-อิเล็กตรอนอีกระบบหนึ่งก็คือ การล้ากันของ He อะตอม 2 อะตอม 1s-อะตอมมิกออร์บิทัลผสมกันได้ผลเช่นเดียวกับ H_2 คือ σ_g บอนดิงออร์บิทัล และ σ_g^* แอนติบอนดิงออร์บิทัล แต่มีอิเล็กตรอนทั้งหมด 4 ตัวบรรจุอยู่ใน MO's ทั้งสอง และโครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น $(\sigma_g)^2 (\sigma_g^*)^2$ ดังนั้นอันดับพันธะจึงเท่ากับ $\left(\frac{2-2}{2}\right) = 0$ แสดงว่าไม่มีอะไรเกิดขึ้นจากการล้ากัน และพลังงานพันธะมีค่าเป็นศูนย์ด้วย จึงไม่น่าแปลกใจที่ไม่มีโมเลกุลนี้

อย่างไรก็ตามเราสามารถศึกษา He_2^+ ซึ่งเป็นแคตไอออนซึ่งมีเวเลนซ์เดี่ยว ความยาวพันธะจากการทดลองเท่ากับ 108 พิโคเมตร และพลังงานพันธะเท่ากับ 322 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งเหมาะสมกับอันดับพันธะที่คำนวณได้ คือ 1/2

ธาตุถัดไปคือลิเทียม Li ซึ่งมีโครงสร้างอิเล็กตรอน $1s^2 2s^1$ นั่นคือ 1s-ออร์บิทัลอยู่เป็นแกนภายในมีพลังงานต่ำ มี 2s-ออร์บิทัลอยู่ล้อมรอบบริเวณนอก ด้วยเหตุนี้ในการพิจารณาการเกิดพันธะใน Li_2 เราจึงไม่ต้องคำนึงถึง 1s-ออร์บิทัลและ 1s-อิเล็กตรอนได้ โดยถือว่ามี 1 เวเลนซ์อิเล็กตรอนต่ออะตอม เมื่อ 2s-ออร์บิทัลของ Li ทั้งสองล้ากันจะเกิดบอนดิงออร์บิทัลและแอนติบอนดิงออร์บิทัลซึ่งมีรูปร่างโดยทั่วไปเหมือนกับแบบที่เคยกล่าว โครงสร้างอิเล็กตรอนเป็น $(\sigma_g)^2$ อันดับพันธะเท่ากับ 1 ค่าความยาวพันธะและพลังงาน

พันธะจากการทดลองเท่ากับ 267 พิโคเมตร และ 110 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ ค่าพลังงานพันธะน้อยกว่า H_2 แสดงให้เห็นว่าการล้ากันของ 2s-Li ออร์บิทัลนั้นน้อยกว่าการล้ากันของ 1s-H ออร์บิทัล

ในทำนองเดียวกันเราไม่สามารถสังเคราะห์ Be_2 ซึ่งมี 4 เวเลนซ์อิเล็กตรอน และโครงสร้างสถานะพื้นเป็น $(\sigma_g)^2 (\sigma_g^*)^2$ อันดับพันธะเท่ากับศูนย์เช่นเดียวกับ He_2

ดังนั้นเราสามารถวางนัยทั่วไป (generalize) สำหรับธาตุใน s-บล็อก คือ หมู่ 1 และ 2 ในตารางธาตุได้ สำหรับหมู่ 1 อันดับพันธะของโมเลกุล 2 อะตอมของนิวเคลียสชนิดเดียวกันจะเป็น 1.0 และเนื่องจากขนาดจะเพิ่มขึ้นในหมู่เดียวกัน พลังงานพันธะจะลดลงและความยาวพันธะจะเพิ่มขึ้น จาก $Li_2 \rightarrow Cs_2$ ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ความยาวพันธะ (d) พลังงานพันธะ (D) สำหรับ โมเลกุล 2 อะตอมของนิวเคลียสชนิดเดียวกันของธาตุหมู่ 1

| สารประกอบ | d, pm | D, kJ mol ⁻¹ | สารประกอบ | d, pm | D, kJ mol ⁻¹ |
|-----------|-------|-------------------------|-----------|-------|-------------------------|
| H_2 | 74 | 432 | K_2 | 392 | 49 |
| Li_2 | 267 | 110 | Rb_2 | 432 | 47 |
| Na_2 | 308 | 72 | Cs_2 | 470 | 44 |

โมเลกุลเหล่านี้มีสองอะตอมในสถานะก๊าซ แต่เราจะพบว่าในสถานะของแข็งจะมีการเกิดพันธะแบบอื่น สำหรับธาตุหมู่ 2 อันดับพันธะของโมเลกุล 2 อะตอมจะเป็นศูนย์ ด้วยเหตุนี้ธาตุในหมู่นี้จะอยู่เป็นอะตอมเดี่ยวในสถานะก๊าซ

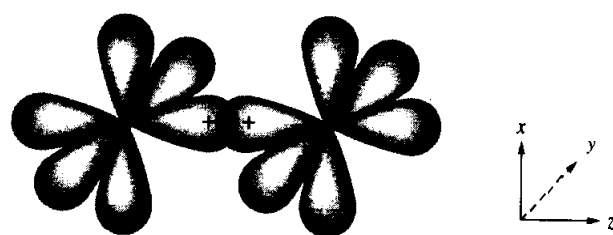
4.5 การล้ากันโดยใช้ p-ออร์บิทัล

โบรอน B มีโครงสร้างอิเล็กตรอน $1s^2 2s^2 2p^1$ มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว และเป็นธาตุที่เบาที่สุดซึ่งมีอิเล็กตรอนใน p-ออร์บิทัล ในการสร้างแผนภาพ MO's สำหรับ B_2

จำเป็นต้องพิจารณาเวเลนซ์ออร์บิทัล คือชั้น s-และ p-สำหรับแต่ละอะตอม ดังนั้นแผนภาพที่ได้จะต้องมี 8 MO's

พิจารณาการล้ากันของออร์บิทัลชนิดเดียวกันโดยเริ่มจาก 2s-ออร์บิทัล จะได้ผลเหมือน 1s-ออร์บิทัล คือได้ σ_s บอนดิง และ σ_s^* แอนติบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัล

ต่อมาพิจารณา p-ออร์บิทัล เพื่อให้เหมือนกับสัจนิยมในทฤษฎีกลุ่ม แกน z ถือว่าเป็นแกนพันธะ การจัดเรียงสัมพัทธ์ของ p_x , p_y และ p_z -ออร์บิทัลของ 2 อะตอม แสดงในรูปที่ 4.4

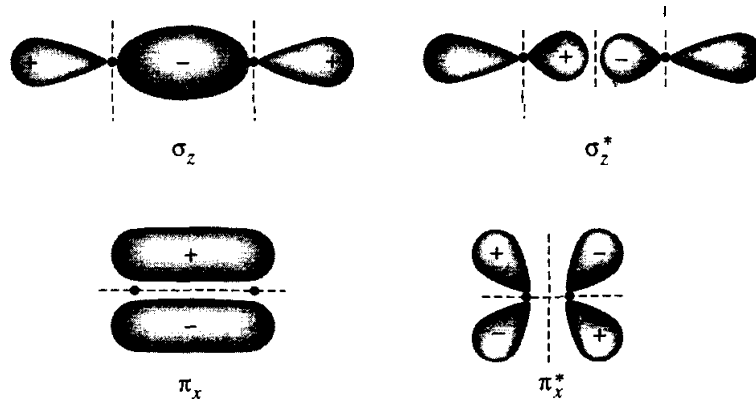


รูปที่ 4.4 การจัดเรียงสัมพัทธ์ของ p_x , p_y และ p_z อะตอมมีคออร์บิทัลของ B_2

p_z -ออร์บิทัลทั้งสองจะรวมกันแบบปลาย-ต่อ-ปลาย (end-to-end) ซึ่งจะให้การล้ากันในบริเวณเดียวเกิดเป็น σ_z บอนดิง และ σ_z^* แอนติบอนดิง ซึ่งแบบหลังจะมีโนดผ่านระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง

ส่วน p_x และ p_y อีก 2 ออร์บิทัลจะรวมกันแบบข้าง-ต่อ-ข้าง (side-to-side) ซึ่งจะให้ลักษณะเฉพาะของการเกิดพันธะแบบ π เนื่องจากมีการล้ากัน 2 บริเวณให้สัญลักษณ์ว่า π_x และ π_y (ทั้งสองบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัลนั้นมีพลังงานเท่ากัน รวมทั้งขนาดและรูปร่าง เว้นแต่ทิศทางต่างกันเท่านั้น) ส่วนอีกคู่หนึ่งเป็นแอนติบอนดิงโมเลกูลาร์ออร์บิทัล π_x^* และ π_y^* (รูปที่ 4.5)

π -โมเลกูลาร์ออร์บิทัลต่างกับแบบ- σ ก็คือเมื่อทำการหมุนรอบแกนที่ต่อระหว่างนิวเคลียสแล้วเครื่องหมายฟังก์ชันคลื่นจะเปลี่ยนแปลง



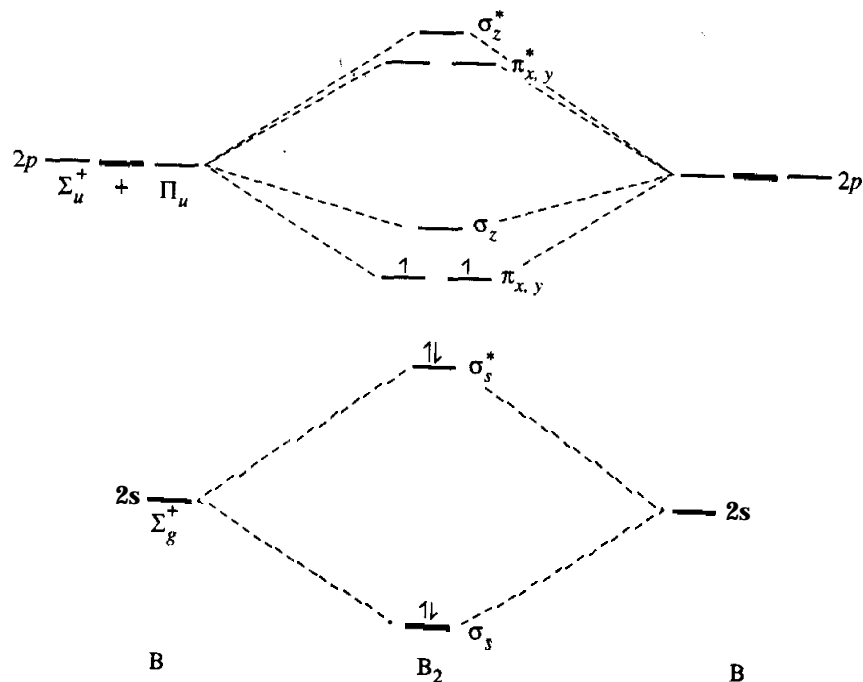
รูปที่ 4.5 แผนภาพ MO's ของ B₂ ซึ่งมี p-ออร์บิทัล แสดงการรวมแบบ -σ_z และ -π_x กับ π_x* สำหรับ π_y กับ π_y* เหมือนกับ π_x กับ π_x* ทุกประการ แต่อยู่ในแนวแกน y

ทั้งหมดที่กล่าวมานี้ เราได้ 8 MO's จาก 2s- และ 2p-ออร์บิทัล พลังงานสัมพัทธ์ของ MO's เหล่านี้ย่อมแตกต่างกันออกไปเล็กน้อยจากสารประกอบหนึ่งไปยังอีกสารหนึ่ง และเนื่องจาก 2s-AO มีพลังงานต่ำกว่าของ 2p เราอาจกล่าวได้ว่า σ_s และ σ_s* ย่อมเสถียรที่สุดและแนวโน้มของความเสถียรควรจะลดลงดังนี้

$$\sigma_s > \sigma_s^* > \sigma_z > \pi_{x,y} > \pi_{x,y}^* > \sigma_z^*$$

อย่างไรก็ตามจากข้อมูลทางสเปกโตรสโคปิกและทางแม่เหล็กบ่งว่า ระดับพลังงานของ σ_z และ π_{x,y} มักจะกลับกัน แผนภาพระดับพลังงานที่ถูกต้องสำหรับ B₂ แสดงในรูปที่ 4.6

จากแผนภาพของ MO's เราสรุปได้ว่าอันดับพันธะเท่ากับ $\left(\frac{4-2}{2}\right) = 1.0$ ซึ่งบ่งว่าเป็นพันธะเดี่ยวที่เสถียร พลังงานพันธะจากการทดลองของ B₂ (g) เท่ากับ 274 กิโลจูลต่อโมล น้อยกว่า H₂ ที่ใช้ออร์บิทัล n = 1 ซึ่งเล็กกว่า ทำให้การล้ากันของออร์บิทัลคือว่าพันธะจึงแข็งแรงกว่า สำหรับ Li₂ ซึ่งพลังงานพันธะเท่ากับ 110 กิโลจูลต่อโมล ทั้งที่ใช้ออร์บิทัลของ n = 2 เหมือนกัน แต่ Li นั้นใหญ่กว่า B ดังนั้นพลังงานพันธะจึงน้อยกว่า นอกจากนี้ความยาวพันธะของ B₂ ยังเท่ากับ 159 พิโกเมตร ซึ่งอยู่กลางระหว่าง H₂ และ Li₂



รูปที่ 4.6 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับ B_2 ซึ่งเป็นพาราแมกเนติกและมีอันดับพันธะเท่ากับ 1.0

นอกจากนี้เรายังสรุปจากแผนภาพได้อีกว่า กฎของฮุนด์ยังคงประยุกต์ใช้ได้ ทั้งนี้เนื่องจากการที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว ในสถานะพื้น ซึ่งก็ตรงกับข้อมูลทางการทดลองที่พบว่าเป็นพาราแมกเนติก (และสนับสนุนอีกว่าอิเล็กตรอนจะบรรจุใน $\pi_{x,y}$ ก่อน σ_z)

ดังนั้นแผนภาพ MO's สำหรับโมเลกุล 2 อะตอม ในหมู่ 1 และหมู่ 2 จะมีรูปแบบเหมือนกัน แต่ต่างกันที่จำนวนอิเล็กตรอน และเช่นเดียวกับธาตุใน p-บล็อก ตั้งแต่หมู่ 13-18 ก็มี MO's คล้ายกับของ B_2 แต่จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนและอันดับพันธะต่างกันไปจากหมู่หนึ่งไปยังหมู่หนึ่ง ผู้อ่านจะต้องพิสูจน์ได้ว่าอันดับพันธะซึ่งประมวลจากรูปที่ 4.6 จะต้องเป็นดังนี้ :

| หมู่ที่ | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| อันดับพันธะ | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 1.0 | 0.0 |

โมเลกุล 2 อะตอมในหมู่ 18 เหมือนกับในหมู่ 2 ก็มีอันดับพันธะเท่ากับ 0.0 ซึ่ง
จะพบว่าธาตุต่างๆเหล่านี้เป็นอะตอมเดี่ยวในวัฏภาคก๊าซ

ค่าพลังงานพันธะและความยาวพันธะสำหรับหมู่ 13 - 17 แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 อันดับพันธะ ความยาวพันธะและพลังงานพันธะสำหรับโมเลกุล 2 อะตอมที่เหมือนกัน
หมู่ที่ 13 - 17

| สปีชีส์ | d, pm | D, kJ mol ⁻¹ |
|-----------------------------|-------|-------------------------|
| Group 13 (Bond order = 1.0) | | |
| B ₂ | 159 | 274 |
| Group 14 (Bond order = 2.0) | | |
| C ₂ | | 593 |
| Si ₂ | 225 | 314 |
| Ge ₂ | — | 272 |
| Sn ₂ | — | 192 |
| Pb ₂ | | 96 |
| Group 15 (Bond order = 3.0) | | |
| N ₂ | 110 | 942 |
| P ₂ | 189 | 483 |
| As ₂ | 229 | 380 |
| Sb ₂ | 221 | 295 |
| Bi ₂ | | 195 |
| Group 16 (Bond order = 2.0) | | |
| O ₂ | 121 | 494 |
| S ₂ | 189 | 425 |
| Se ₂ | 217 | 305 |
| Te ₂ | 256 | 223 |
| Group 17 (Bond order = 1.0) | | |
| F ₂ | 142 | 154 |
| Cl ₂ | 199 | 240 |
| Br ₂ | 228 | 190 |
| I ₂ | 267 | 149 |

4.6 บทบาทของสมมาตร (The Role of Symmetry)

จากตารางอัตรลักษณ์ในภาคผนวก เราจะพบว่าพ้อยท์กรุปสำหรับโมเลกุล 2 อะตอมที่เหมือนกันคือ $D_{\infty h}$ และในกลุ่มที่มีแกน C_{∞} นี้ ตัวแทนแบบลดทอนไม่ได้มักจะใช้สัญลักษณ์เป็นอักษรกรีกแทนสัญลักษณ์ปกติ A, B, E และ T ดังนั้นในสมมาตร $D_{\infty h}$ s- และ p- อะตอมมิกออร์บิทัลจะแปลง (transform) ดังนี้ :

$$s \rightarrow \Sigma_g^+$$

$$p_{x,y} \rightarrow \Pi_u$$

$$p_z \rightarrow \Sigma_u^+$$

ดังสัญลักษณ์ที่แสดงในรูปที่ 4.6 จากที่ได้กล่าวไว้ตั้งแต่ต้นว่า วิธีการรวมเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัลนั้นจะต้อง มีสมมาตรเหมือนกันจึงจะรวมกัน และจากสมมาตรดังกล่าวนี้ทำให้เราทราบว่าเหตุใดการกำหนดชื่อของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลจึงเป็น σ - และ π -MO's (จำไว้ว่าตัวแทนแบบลดทอนไม่ได้จะใช้เป็นอักษรตัวใหญ่ ขณะที่โมเลกุลาร์ออร์บิทัลจะใช้สัญลักษณ์ตัวเล็ก) และการที่ π -MO's มีดีเจนเนอเรซีเท่ากับ 2 ก็เนื่องจาก p_x และ p_y -ออร์บิทัลนั้นดีเจนเนอเรต (มีพลังงานเท่ากัน) ในพ้อยท์กรุป $D_{\infty h}$

ด้วยเหตุนี้การใส่ชื่อ MO's ต่างๆ นั้นย่อมถูกต้องในแง่ที่ว่า รูปร่างของ MO นั้นแปลงเข้าสู่ตัวแทนแบบลดทอนไม่ได้ซึ่งมีสมมาตรแบบใด (σ - หรือ π) ตัวอย่างเช่น σ_g และ σ_g^* แปลงได้เป็น Σ_g^+ และ Σ_g^+ ดังนั้นเราจึงใช้สัญลักษณ์เป็น - σ

| $D_{\infty h}$ | E | $2C_{\infty}$ | ∞C_2 | i | $2S_{\infty}$ | ∞C_2 | |
|----------------|-----|---------------|--------------|-----|---------------|--------------|---------------|
| σ_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $=\Sigma_g^+$ |
| σ_g^* | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | $=\Sigma_g^+$ |

ผู้อ่านควรจะพิสูจน์ได้เช่นกันว่า $\pi_{x,y}$ แปลงเป็น Π_u ; σ_z เป็น Σ_g^+ ; $\pi_{x,y}^*$ เป็น Π_g และ σ_z^* เป็น Σ_g^+

4.7 อันตรกิริยาระหว่างโครงแบบ (Configuration Interaction)

ตัวอย่างของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโครงแบบ ได้แก่ การผสมแบบทุติยภูมิของ s-p ออร์บิทัล (secondary s-p mixing)

ได้เคยกล่าวไว้ว่า ลำดับของพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลจะไม่เหมือนกันในโมเลกุล 2 อะตอมที่เหมือนกัน ในบางกรณี σ_z จะเสถียรน้อยกว่า $\pi_{x,y}$ จากโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี พบว่า B_2 , C_2 และ N_2 มีลำดับของพลังงาน MO's ดังรูปที่ 4.6 อย่างไรก็ตามสำหรับ O_2 และ F_2 จะพบว่า σ_z จะมีพลังงานต่ำกว่า $\pi_{x,y}$ เหตุใดจึงเป็นเช่นนี้

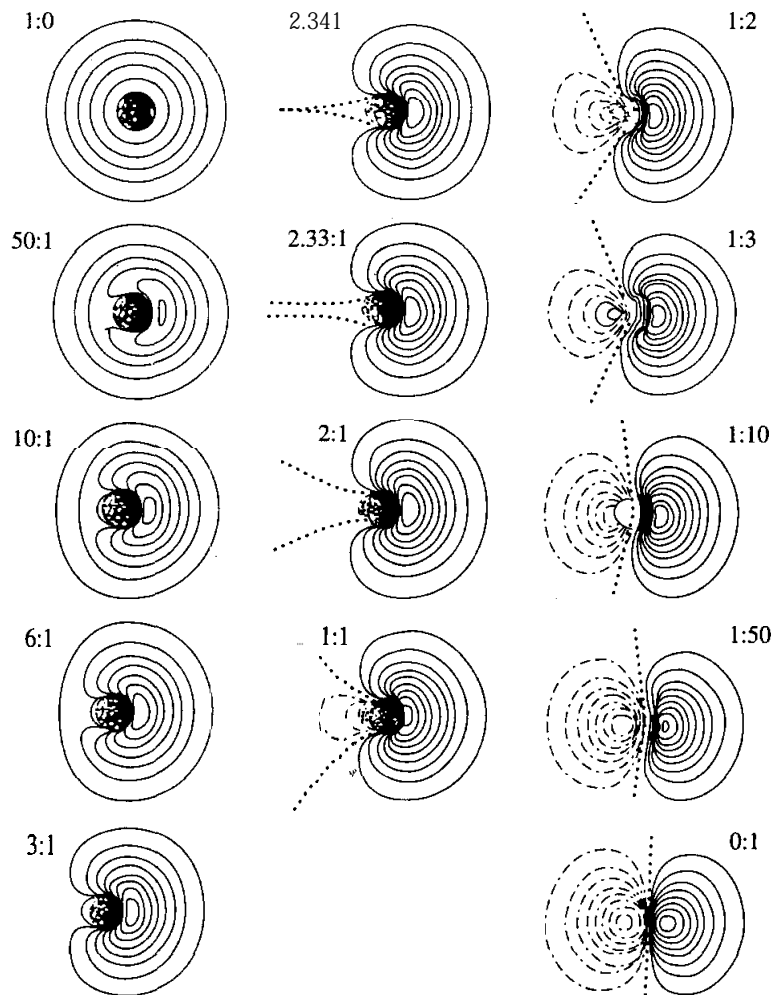
จากวิธี LCAO ซึ่งเกี่ยวข้องกับการผสมกันของ AO's จากอะตอมที่ต่างกัน เนื่องจากวิธีนี้ตั้งอยู่บนข้อเท็จจริงทางคณิตศาสตร์ที่ข้อมจะครอบคลุมถึงการผสมกันของออร์บิทัลต่างๆ จากสปีชีส์เดียวกันด้วย (ในกรณีที่มีสมบัติทางสมมาตรเหมือนกัน) สำหรับโมเลกุล 2 อะตอมที่เหมือนกันทั้ง σ_s และ σ_z MO's ต่างก็มีตัวแทนแบบลดทอนไม่ได้เป็น Σ_g^+ ด้วยเหตุนี้จึงมี อันตรกิริยา ระหว่างโครงแบบทั้งสอง ผลที่ได้ก็คือได้ออร์บิทัลใหม่ 2 ออร์บิทัล (daughter orbitals) ซึ่งออร์บิทัลหนึ่งมีพลังงานต่ำลง ส่วนอีกออร์บิทัลหนึ่งมีพลังงานสูงขึ้น นั่นคือ 2 ออร์บิทัลเดิมจะมีพลังงานแยกจากกัน

สมการ LCAO สำหรับการผสม s-p ออร์บิทัล

$$\psi_{sp} = c_s\phi_s + c_z\phi_z \quad (4.12)$$

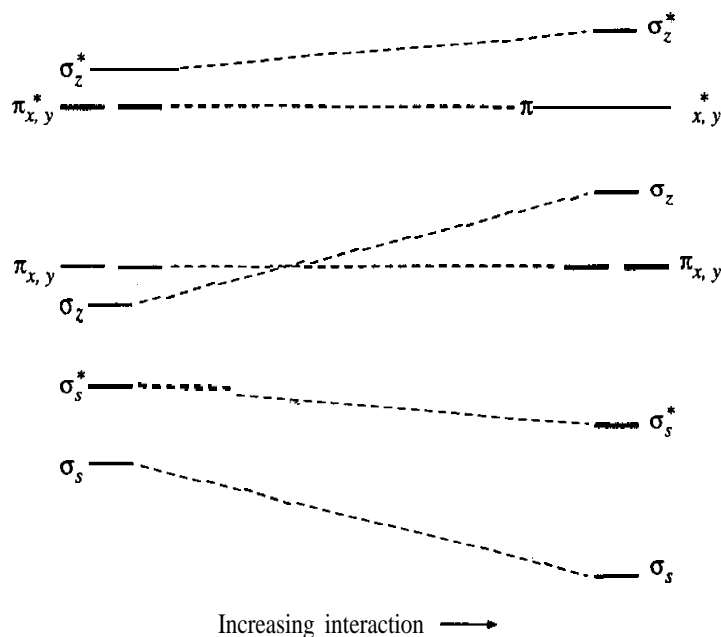
อัตราส่วนของสัมประสิทธิ์ความสำคัญ c_s/c_z จะมีค่าเท่าใดก็ได้ และอัตราส่วนนี้จะมีผลต่อรูปร่างของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่เราศึกษาดังแสดงในรูปที่ 4.7

ในทำนองเดียวกัน σ_s^* และ σ_z^* ก็ผสมกันได้ เนื่องจากมีสมมาตร Σ_u^+ เหมือนกัน ผลของระดับพลังงานสัมพัทธ์ (relative energies) ของออร์บิทัลแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งเดิมจะเห็นว่า σ_z เสถียรมากกว่า $\pi_{x,y}$ เนื่องจากเราถือว่าพันธะ σ ย่อมเสถียรกว่าพันธะ π อย่างไรก็ตามเมื่อมีการผสม σ_z จะเสถียรน้อยลง และถ้าอันตรกิริยาดังกล่าวแรงมากพอจะทำให้ลำดับของพลังงานกลับกันได้



รูปที่ 4.7 พล็อตเส้นทาง (contour) แสดงรูปร่างที่ได้จากการผสมของ s- และ p_z -ออร์บิทัลในสัดส่วนต่างๆ (เส้นทึบและเส้นประแสดงถึงบริเวณที่แอมพลิจูดคลื่นเป็นบวกและลบตามลำดับ ส่วนเส้นที่เป็นจุดแสดงถึงโนด)

ปัญหายังคงมีอยู่ว่าเหตุใดพลังงานของ σ_z และ $\pi_{x,y}$ ของ O_2 และ F_2 จึงไม่กลับกันเหมือนโมเลกุลอื่น ทั้งนี้เพราะ 2s และ 2p AO's ของแต่ละอะตอมมีพลังงานแตกต่างกันมาก ดังนั้น σ_s และ σ_z ก็มีพลังงานต่างกันมากด้วย



รูปที่ 4.8 ผลของอันตรกิริยาระหว่างโครงแบบที่มีต่อพลังงานออร์บิทัลของโมเลกุล 2 อะตอมที่เหมือนกัน

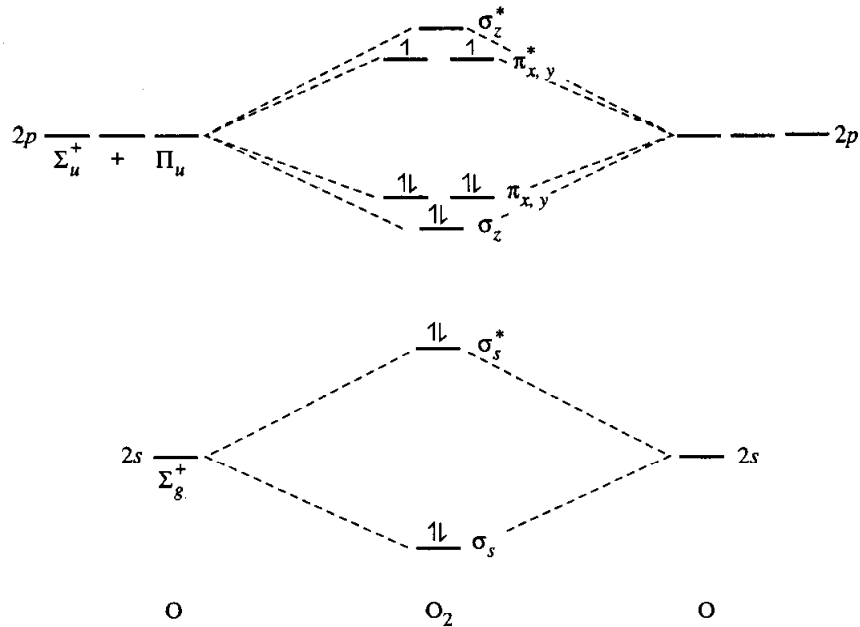
พลังงานระหว่าง 2s-2p สามารถคำนวณได้จาก VSIE (ตารางที่ 1.8) และได้นำมาเปรียบเทียบไว้ในตารางที่ 4.3 ซึ่งจะเห็นว่าพลังงานที่ต่างกันมากของ 2s-2p ใน O และ F ทำให้ลดการผสมกันของ s-p ออร์บิทัลใน O_2 และ F_2 จึงเป็นเหตุให้มีโครงแบบสถานะพื้นต่างจากโมเลกุลอื่นๆ

ตารางที่ 4.3 ผลต่างของพลังงานระหว่าง 2s-2p ออร์บิทัลสำหรับธาตุจาก B \rightarrow F

| ธาตุ | E(2s), eV | E(2p), eV | ΔE , eV |
|------|-----------|-----------|-----------------|
| B | -140 | -8.3 | 51 |
| C | -194 | -10.6 | 88 |
| N | -25.6 | -13.2 | 124 |
| O | -32.3 | -15.8 | 165 |
| F | -40.2 | -18.6 | 21.6 |

4.8 ออกซิเดชัน-รีดักชันของโมเลกุลสองอะตอม : ฟรอนทีออร์บิทัล (Frontier Orbitals)

แผนภาพ MO's ที่ถูกต้องสำหรับ O_2 แสดงในรูปที่ 4.9 ให้สังเกตว่าจากการทดลอง



รูปที่ 4.9 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับ O_2 การผสมกันของ $s-p_z$ ถูกจำกัดโดยช่องว่างของระดับพลังงานของ $2s$ และ $2p$

ที่แสดงว่า O_2 เป็นพาราแมกเนติก สอดคล้องกับแผนภาพนี้ คือมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว และอธิบายได้ว่าเนื่องจากการไม่มีการผสมแบบทุติยภูมิอย่างแรงเกิดขึ้น

ถ้าพิจารณาการให้และการรับอิเล็กตรอน (electron gain and loss) จากรูปที่ 4.9 นี้ จะเห็นว่า ออร์บิทัลซึ่งมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ที่มีระดับสูงสุด (highest occupied molecular orbital หรือ HOMO) สำหรับ O_2 ก็คือ $\pi_{x,y}^*$ เนื่องจากเป็นแอนติบอนดิงจึงมีระดับพลังงานสูงกว่า $2p$ - ของ O แต่ละอะตอม พลังงานไอออไนเซชันที่หนึ่ง (1^{st} IE) ของ O_2 จะน้อยกว่าของ O อะตอม (12.2 eV เมื่อเทียบกับ 13.6 eV ของ O) และการดึงอิเล็กตรอนหนึ่งตัว

ออกจาก O_2 จะเพิ่มอันดับพันธะจาก 2.0 ไปเป็น 2.5 ด้วย ดังนั้นพลังงานพันธะของ O_2^+ (oxygenyl cation) ย่อมมากกว่าของ O_2 และความยาวพันธะก็สั้นกว่าด้วย

ในทางกลับกันถ้าเติมอิเล็กตรอนหนึ่งตัวเข้าไปยัง O_2 เพื่อให้เป็น O_2^- (superoxide ion) อิเล็กตรอนจะเข้าไปยัง *ออร์บิทัลที่ยังขาดอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับที่ต่ำสุด* (lowest unoccupied molecular orbital หรือ LUMO) ซึ่งในที่นี้ก็คือ $\pi_{x,y}^*$ เช่นกัน อันดับพันธะใหม่จะเป็น 1.5 การรีดักชันจะทำให้พันธะ O-O อ่อนและยาวขึ้น และถ้าเติมอิเล็กตรอนตัวที่สองเข้าไปจะทำให้เกิด O_2^{2-} (peroxide ion) ซึ่งมีอันดับพันธะเท่ากับ 1.0

ตารางที่ 4.4 อันดับพันธะ ความยาวพันธะและพลังงานพันธะสำหรับสารประกอบ หรือไอออน 2 อะตอมที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย

| สปีชีส์ | อันดับพันธะ | d, pm | D, kJ mol ⁻¹ |
|------------|-------------|-------|-------------------------|
| O_2^+ | 2.5 | 112 | — |
| O_2 | 2.0 | 121 | 494 |
| O_2^- | 1.5 | 126 | 393 |
| O_2^{2-} | 1.0 | 149 | — |
| O H | 1.0 | 97 | 424 |
| c o | 3.0 | 113 | 1072 |
| SiO | 3.0 | 151 | 765 |
| GeO | 3.0 | 165 | 657 |
| SnO | 3.0 | 184 | 529 |
| NO | 2.5 | 115 | 628 |
| NO+ | 3.0 | 106 | 950 |
| PO | 2.5 | 147 | 592 |
| AsO | 2.5 | 162 | 473 |
| SO | 2.0 | 148 | 517 |
| SeO | 2.0 | | 423 |

ตารางที่ 4.4 ให้ข้อมูลทางการทดลองของโมเลกุล 2 อะตอม และผู้อ่านจะพบว่าค่าเหล่านี้แสดงให้เห็นจริงได้โดยทฤษฎีโมเลกูลาร์ออร์บิทัล ทั้ง HOMO และ LUMO มักเรียกรวมกันว่า *ฟรอนทิเออร์ออร์บิทัล* (frontier orbitals) และเนื่องจากเป็นตำแหน่งในการ

เกิดออกซิเดชันหรือรีดักชัน ออร์บิทัลที่กล่าวนี้จึงมีความสำคัญมากในแผนภาพโมเลกุลาร์ ออร์บิทัล

4.9 การล้ากันโดยใช้ d- ออร์บิทัล

ลักษณะเฉพาะของโลหะทรานซิชันคือ d-ออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่บางส่วน และเช่นเดียวกับธาตุหมู่ 1 โลหะทรานซิชันส่วนใหญ่จะมีการจัดเรียงอะตอม 3 มิติในสถานะปกติ แต่อาจมี 2 อะตอมได้ในวัฏภาคก๊าซ (gas phase) ถ้าลองเขียน MO ที่เกี่ยวข้องกับ d- ออร์บิทัลบ้าง โดยใช้ Cr [Ar 4s¹3d⁵] เป็นแบบจำลอง โมเลกุล 2 อะตอม Cr₂ ที่เสถียรในความหมายที่ว่าสามารถเตรียมและศึกษาทางสเปกโทรสโคปีภายในสภาวะที่เหมาะสมได้

เวเลนซ์ออร์บิทัลของ Cr ถือได้ว่าเป็น 4s- และ 3d- ออร์บิทัลทั้ง 5 โดยถือว่า 4s เสถียรกว่าเล็กน้อย(อันดับนี้จะกลับกันในอนุกรมทรานซิชันตัวหลังๆและโลหะแอกติออยน) ในการสร้างแผนภาพ MO สำหรับ Cr₂ เราเริ่มจากการรวมของ 4s- ออร์บิทัลทั้งสองได้ σ_s และ σ_s^* MO's ที่เรารู้จักกันคืออยู่แล้ว

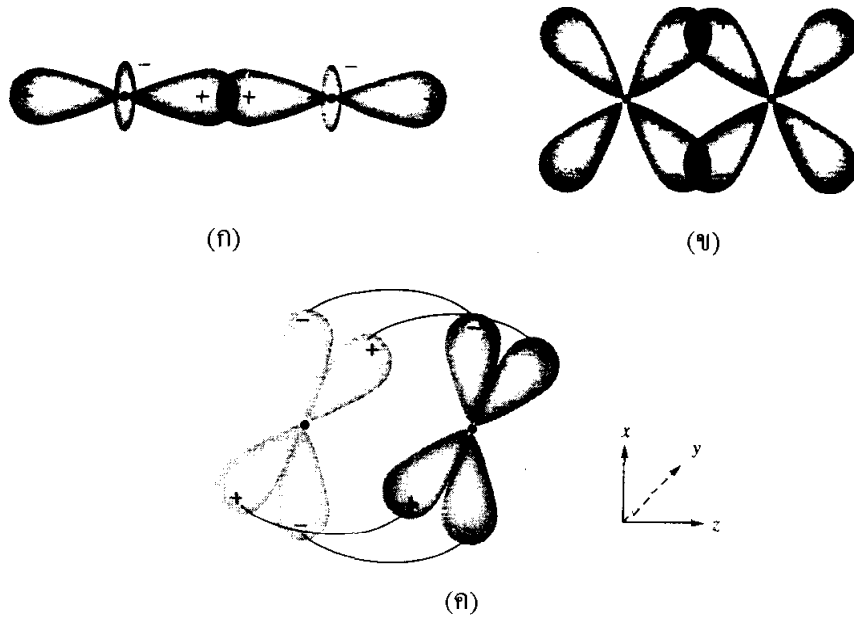
ส่วน d- ออร์บิทัลจะรวมกันได้ดังนี้ :

1. อันตรกิริยา $d_{z^2}-d_{z^2}$ (แบบ - σ) : ถือว่าแกน z เป็นแกนของพันธะ การล้ากันแบบปลาย-ต่อ-ปลายของ d_{z^2} -ออร์บิทัลทั้งสองจะเกิด σ_z และ σ_z^* - ออร์บิทัล

2. อันตรกิริยา $d_{xz}-d_{xz}$ และ $d_{yz}-d_{yz}$ (แบบ- π) : อันตรกิริยาเหล่านี้ได้จากการล้ากันแบบข้าง-ต่อ-ข้าง จะได้บอนดิงออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน 2 ออร์บิทัล และแอนติบอนดิงที่มีพลังงานเท่ากัน 2 ออร์บิทัลด้วย พันธะเป็นแบบ π เนื่องจากมีการล้ากัน 2 บริเวณ

3. อันตรกิริยา $d_{xy} - d_{xy}$ และ $d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$ (แบบ- δ) : เป็นการล้ากันทั้ง 4 พูของออร์บิทัล ได้บอนดิงออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน 2 ออร์บิทัล (δ) และแอนติบอนดิงที่มีพลังงานเท่ากัน 2 ออร์บิทัล (δ^*)

รูปสเกตซ์ของ MO's เหล่านี้แสดงในรูปที่ 4.10

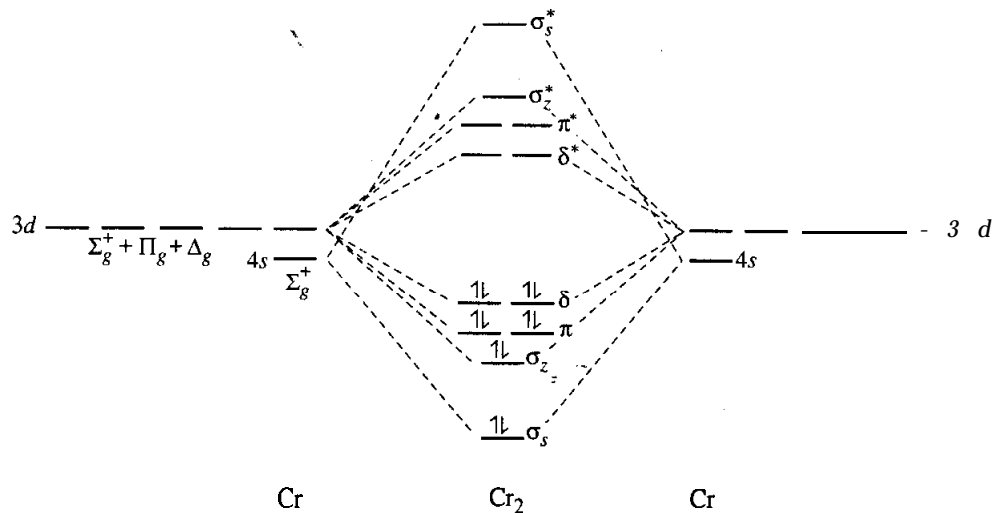


รูปที่ 4.10 แบบของการล้ากันของ d- ออร์บิทัลใน โมเลกุล 2 อะตอมที่เหมือนกัน Cr_2 (ก) พันธะ σ จากการล้ากันของ d_{z^2} 2 ออร์บิทัล (ข) พันธะ π จากการล้ากันของ d_{xz} 2 ออร์บิทัล (หรือ d_{yz} 2 ออร์บิทัล) (ค) พันธะ δ จากการล้ากันของ d_{xy} 2 ออร์บิทัล (หรือ $d_{x^2-y^2}$ 2 ออร์บิทัล)

จากกฎทั่วไป พันธะ- σ มีแนวโน้มที่จะแข็งแรงกว่าพันธะ- π ซึ่งก็แข็งแรงกว่าพันธะ- δ พลังงานสัมพัทธ์ของ MO's ทั้ง 10 ออร์บิทัล ที่มี d- ออร์บิทัลเป็นอะตอมมีดออร์บิทัลเดิมน่าจะเป็น

$$\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*$$

เนื่องจากมี 12 เวเลนซ์อิเล็กตรอน บอนดิงออร์บิทัลทั้ง 6 ออร์บิทัลจึงมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม เราจึงคำนวณอันดับพันธะได้ 6.0 อย่างไรก็ตามพลังงานพันธะจากการทดลองมีค่าเพียง 255 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งน้อยเมื่อเทียบกับอันดับพันธะ แสดงให้เห็นว่า พันธะ- π และพันธะ- δ นั้นอ่อน



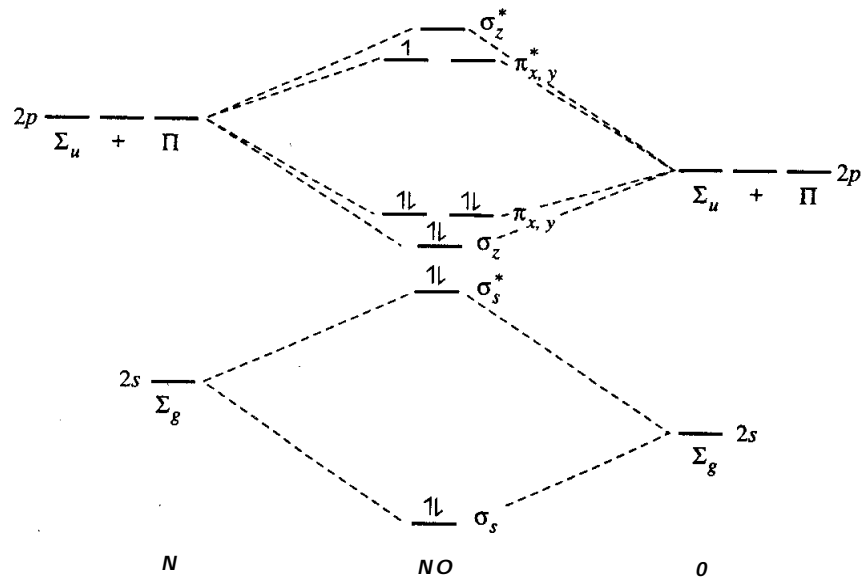
รูปที่ 4.11 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ Cr₂ (พิจารณาเฉพาะ 3d และ 4s- ออร์บิทัล) อันดับพันธะบ่งชี้ว่าเป็น 6.0 และโมเลกุลเป็นไดอะแมกเนติก

แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล 2 อะตอมที่เหมือนกันสำหรับธาตุ d-บล็อกอื่นๆก็สามารถเขียนได้ในทำนองเดียวกันนี้

4.10 โมเลกุลสองอะตอมต่างชนิดกัน (Heteronuclear Diatomic Molecule)

การผสมออร์บิทัลจากอะตอมต่างชนิดกัน ตัวอย่างได้แก่ NO (nitric oxide) ซึ่งเวเลนซ์ออร์บิทัลคือ 2s และ 2p จากแต่ละอะตอมเข้ารวมกันได้ 8 โมเลกุลาร์ออร์บิทัล ซึ่งคล้ายกับของ O₂ ในกรณีนี้เกิดการผสมแบบทุติยภูมิได้ยาก ทั้งนี้เพราะพลังงาน 2s-2p ของ O ต่างกันมาก

จากแผนภาพ MO (รูปที่ 4.12) แสดงอันดับพันธะเท่ากับ $\left(\frac{8-3}{2}\right) = 2.5$ พลังงานพันธะจากการทดลองเท่ากับ 628 กิโลจูลต่อโมล และความยาวพันธะเท่ากับ 115 พิโกเมตร ยืนยันว่าอันดับพันธะอยู่ระหว่าง 2-3 (เปรียบเทียบกับ O=O และ N≡N ในตารางที่ 4.2)



รูปที่ 4.12 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับ NO

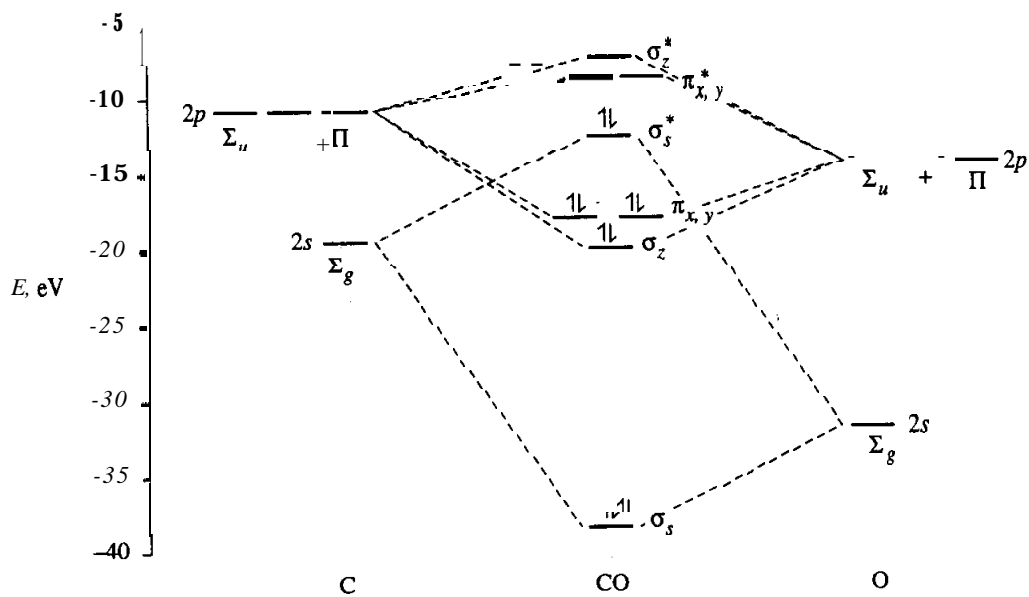
ให้สังเกตความแตกต่างระหว่างแผนภาพ MO's ในรูปที่ 4.12 กับของโมเลกุล 2 อะตอมชนิดเดียวกัน แผนภาพของ NO (และในโมเลกุลอะตอมต่างชนิดอื่นๆ) จะมีระดับพลังงานของอะตอมออร์บิทัล 2 ข้างแตกต่างกัน ย้อนกลับไปดูจากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าเวเลนซ์ออร์บิทัลของ O นั้นเสถียรกว่าของ N เนื่องจากพลังงานของแต่ละอะตอมออร์บิทัลไม่เท่ากัน สัมประสิทธิ์ของความสำคัญจึงไม่เท่ากัน นั่นคือโมเลกุลาร์ออร์บิทัลใดๆ ก็ตาม $c_N \neq c_O$ ตัวอย่างเช่น σ_s (และบอนดิงออร์บิทัลอื่นๆ) จะมีพลังงานใกล้เคียงกับ O มากกว่า N หรือ $c_O > c_N$ สำหรับ σ_s^* และแอนติบอนดิงออร์บิทัลอื่นๆ $c_O < c_N$

ความรู้เกี่ยวกับเรื่องนี้มีนัยสำคัญสำหรับฟรอนทิเออร์ออร์บิทัล ทั้ง HOMO และ LUMO อยู่ใน $\pi_{x,y}^*$ ซึ่งจะแสดงลักษณะของ N มากกว่า (เพราะว่าอยู่ใกล้ 2p- ของ N) ดังนั้นอิเล็กตรอนเดี่ยวจะอยู่ใน N อะตอมเป็นส่วนใหญ่ การทำนายนี้ตรงกับปฏิกิริยาเคมีของ

NO ซึ่งการออกซิเดชันและรีดักชันที่มีการให้หรือรับอิเล็กตรอนหนึ่งตัวนั้นจะเกิดขึ้นที่ N อะตอม

การรวมของอะตอมที่มีพลังงานของเวเลนซ์ออร์บิทัล ต่างกันมาก จะได้แผนภาพ โมเลกุลาร์ออร์บิทัลเชิงคุณภาพแตกต่างกันออกไป ลองพิจารณา CO (carbon monoxide) ซึ่งพลังงานสัมพัทธ์ของเวเลนซ์ออร์บิทัลมีดังนี้ :

| อะตอม | E (2s), eV | E (2p), eV |
|-------|------------|------------|
| C | -19.4 | -10.6 |
| O | -32.3 | -15.8 |

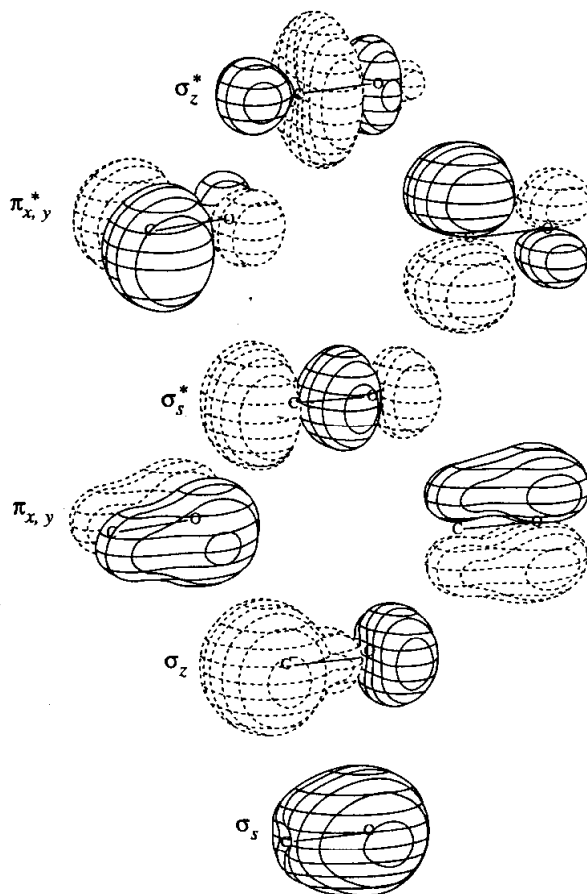


รูปที่ 4.13 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลและพลังงานโดยประมาณสำหรับ CO (HOMO ได้แก่ σ_s^* ออร์บิทัลซึ่งแสดงลักษณะของ C อะตอม)

เช่นเดียวกับ O_2 และ NO คือมีข้อจำกัดในการเกิดการผสมแบบทุติยภูมิ ดังนั้น σ_z จึงอยู่ต่ำกว่า $\pi_{x,y}$ (อย่างไรก็ตามยังมีอันตรกิริยา s-p อยู่บ้าง) เนื่องจากระดับพลังงานระหว่าง 2s- ออร์บิทัลของ C และ O ต่างกันมาก จึงมีผลต่อ σ_s^* ซึ่งเสถียรน้อยลงในแผน

ภาพรูปที่ 4.13 ให้สังเกตว่าความเสถียรของออร์บิทัลจะกลับกันโดยที่ σ_z^* เสถียรน้อยกว่าทั้ง σ_z และ $\pi_{x,y}$ อันดับพันธะเท่ากับ 3.0 (นั่นคือบ่งถึงพันธะสาม) และอิเล็กตรอนทั้งหมดอยู่เป็นคู่

รูปที่ 4.13 สอดคล้องกับข้อมูลทางการทดลองหลายอย่าง CO เป็นไดอะแมกเนติก ความยาวพันธะ 113 พิโคเมตร และพลังงานพันธะ 1072 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งสอดคล้องกับพันธะสาม พฤติกรรมทางเคมีก็บ่งว่า HOMO มีลักษณะของ C เด่น สารประกอบนี้เป็นเบสแบบลิวอิสที่ดี (ตัวให้อิเล็กตรอนคู่) โดยเฉพาะกับโลหะทรานซิชัน อันตรกิริยาดังกล่าวจึงมักให้ผลการเชื่อมโยง(linkage)เป็นแบบ M-C-O แทนที่จะเป็น M-O-C นั่นคืออิเล็กตรอนที่ให้ไปจากออร์บิทัลที่มีลักษณะเฉพาะของ C



รูปที่ 4.14 แผนภาพเส้นทางสำหรับโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ CO

ถึงแม้ว่าจะไม่ได้กล่าวถึงการผสมของ s-p เลย แต่จากแผนภาพเส้นทางของ MO's ของ CO ที่ได้จากคอมพิวเตอร์ (โดยเฉพาะ σ_z และ σ_z^*) แสดงรูปร่างซึ่งบ่งบอกว่าการผสมของ s- p_z ดังในรูปที่ 4.14

4.10.1 ไฮโดรเจนฟลูออไรด์ : นอนบอนดิงออร์บิทัล (Nonbonding Orbitals)

โมเลกุลที่จะพิจารณาต่อไปนี้ได้แก่ HF (hydrogen fluoride) ซึ่งมี 5 เวเลนซ์อะตอมมิกออร์บิทัล คือ 1s ของ H ; 2s- และ 2p's ทั้งสามของ F และมีทั้งหมด 8 เวเลนซ์อิเล็กตรอน

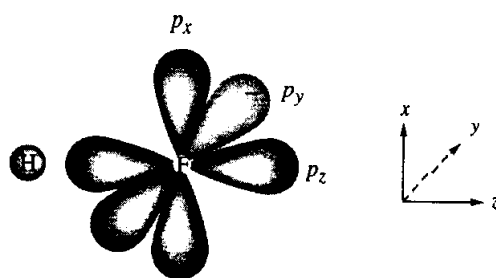
ในตอนแรกเราจะต้องพิจารณาก่อนว่า F- ออร์บิทัลใดจะล้ากันกับของ 1s ของ H จากการแปลงสมมาตรที่เกี่ยวข้องกันในกลุ่ม $C_{\infty v}$ จะพบว่า

$$s \rightarrow \Sigma^+$$

$$p_x, p_y \rightarrow \Pi$$

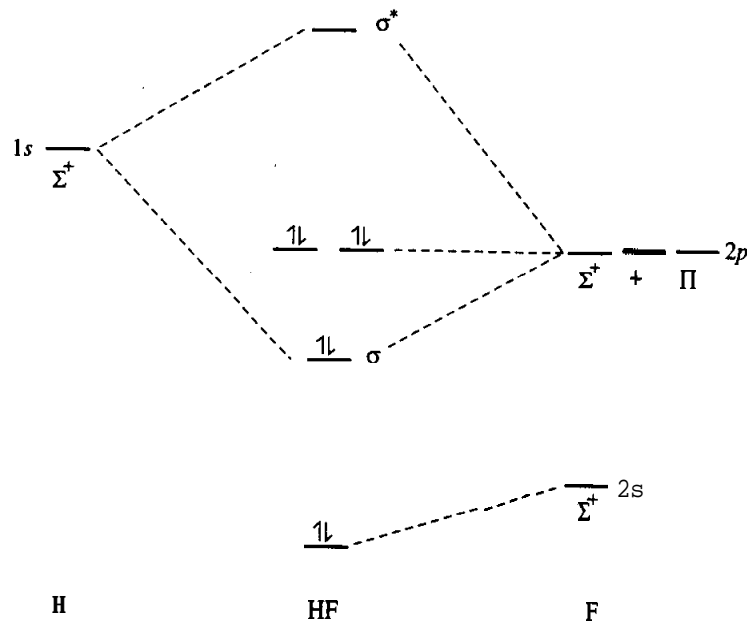
$$p_z \rightarrow \Sigma^+$$

ดังนั้น 2s- และ 2p_z-ออร์บิทัลของ F จะมีสมมาตรที่เหมาะสมที่จะล้ากับ 1s-H แต่ 2p_x และ 2p_y ของ F จะไม่เกิดการล้ากัน ดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 การจัดเรียงทิศทางของ 2p- ออร์บิทัลของ F สัมพัทธ์กับ 1s ของ H ใน HF (การล้ากันที่เป็นไปได้จะเกิดกับ p_z เท่านั้น)

การเกิดพันธะระหว่าง 1s-H กับ $2p_x$ หรือ $2p_y$ นั้นเป็นไปได้ เพราะว่ามีบริเวณการล้ากันแบบบวก (+/) ถูกหักล้างกันโดยบริเวณที่เป็นลบ (+/-) ดังนั้นโอกาสที่จะเป็นไปได้ก็คือ 2s-F หรือ $2p_z$ -F พลังงานออร์บิทัลของ 1s-H เท่ากับ 13.6 eV ; 2s-F เท่ากับ 40.2 eV และ $2p_z$ -F เท่ากับ 18.6 eV จะเห็นว่าอันตรกิริยาน่าจะเกิดกับ $2p_z$ ของ F ซึ่งมีพลังงานใกล้เคียงกับ 1s-H ดังนั้นแผนภาพ MO จึงมีลักษณะดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลเชิงคุณภาพสำหรับ HF ; พันธะปฐมภูมิเกิดระหว่าง 1s-H และ $2p_z$ -F และมีอันตรกิริยาแบบทุติยภูมิเกี่ยวข้องกับ 2s-F บ้าง ส่วน $2p_x$ และ $2p_y$ -F เป็นนอนบอนดิง

อิเล็กตรอน 2 ตัวที่อยู่ในบอนดิงออร์บิทัล σ มาจากการล้ากันของ 1s-H และ $2p_z$ -F ส่วนในแอนติบอนดิงออร์บิทัล σ^* ไม่มีอิเล็กตรอน ทำให้อันดับพันธะเท่ากับ 1.0 ส่วนอิเล็กตรอนที่เหลืออีก 6 ตัวเป็น นอนบอนดิง (nonbonding) อยู่ใน 2s , $2p_x$ และ $2p_y$ ออร์บิทัลซึ่งระดับพลังงานไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อ F เปลี่ยนไปเป็น HF อิเล็กตรอนเหล่านั้นเรียกว่า อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pairs) อย่างไรก็ตามเนื่องจาก 2s และ $2p_z$ มีสมมาตรเหมือน

กันจึงมีการผสมกันเล็กน้อย ซึ่งทำให้ σ เสถียรน้อยลง ส่วน 2s-F จะเสถียรมากขึ้น ดังนั้น ออร์บิทัลจึงไม่เป็นนอนบอนดิงอย่างสมบูรณ์

อิเล็กตรอนที่เกิดพันธะอยู่ในออร์บิทัลซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัวเหมือน F ($c_F > c_H$) ดังนั้น F จึงมีเศษส่วนที่ทำให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า 7 ตัว จึงแสดงประจุลบเป็นบางส่วน (partial negative charge) ส่วน H แสดงประจุบวกเล็กน้อย (partially positive) พันธะแบบนี้เรียกว่าโคเวเลนต์แบบมีขั้ว (polar covalent)

แผนภาพ MO's สำหรับ HCl HBr และ HI คาดว่ามีรูปแบบเหมือนกัน อย่างไรก็ตาม ขนาดของอะตอมเพิ่มขึ้นจาก F \rightarrow I พันธะ H-X จะยาวขึ้นและพลังงานพันธะจะลดลง (ตารางที่ 4.5)

ตารางที่ 4.5 ความยาวพันธะและพลังงานพันธะสำหรับไฮโดเจนเฮไลด์บางตัว

| สปีชีส์ | d, pm | D, kJ mol ⁻¹ | สปีชีส์ | d, pm | D, kJ mol ⁻¹ |
|------------------|-------|-------------------------|------------------|-------|-------------------------|
| HF | 92 | 562 | HBr | 141 | 363 |
| HCl | 127 | 428 | HBr ⁺ | 146 | — |
| HCl ⁺ | 132 | 453 | HI | 161 | 295 |

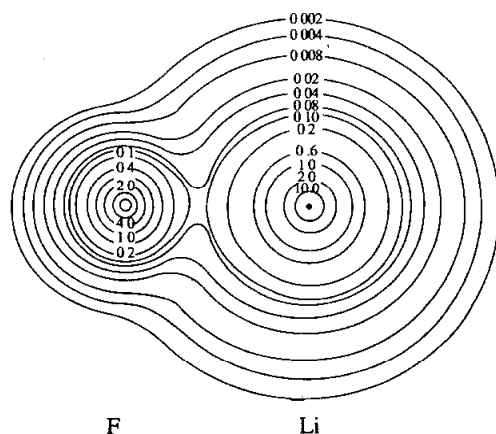
ความยาวพันธะและพลังงานพันธะจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเกิดการออกซิเดชันสูญเสียอิเล็กตรอนหนึ่งตัว ทั้งนี้เพราะอันดับพันธะไม่เปลี่ยนแปลง (นอนบอนดิงอิเล็กตรอนหลุดออกไป) ส่วนพลังงานพันธะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเพราะลดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนลง ตัวอย่างเช่น D สำหรับ HCl⁺ มีค่า 453 กิโลจูลต่อโมล เพิ่มขึ้นจาก HCl 6%

4.10.2 ลิเทียมฟลูออไรด์ : การทรานซิชันระหว่างโคเวเลนต์-อไออนิก

LiF (lithium fluoride) มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ HF และเวเลนซ์อิเล็กตรอนของ Li ซึ่งมีอยู่ 1 ตัวนั้นอยู่ใน 2s- ออร์บิทัล ดังนั้นจึงคาดหมายว่าแผนภาพ

MO's สำหรับ LiF ควรจะเหมือนกับของ HF อย่างไรก็ตามมีความแตกต่างที่สำคัญก็คือ VSIE ของ 2s-Li มีค่าเพียง 5.4 eV ความแตกต่างระหว่าง 2s-Li และ 2p_z-F จึงมีมาก ผลก็คือบอนดิงออร์บิทัล (σ) มีลักษณะเฉพาะของ F มากกว่า Li ($c_F \gg c_{Li}$) ในขณะที่ σ^* มี $c_{Li} \gg c_F$ จึงอาจกล่าวได้ว่า σ - ออร์บิทัลนั้นเป็น F เกือบ 100 % แสดงว่าอิเล็กตรอนทั้ง 8 ตัวเป็นของอะตอมนั้น นั่นคือ F มีประจุ -1 (และ Li มีประจุ +1) จากการเกิดพันธะนั้น กล่าวอีกประการหนึ่งก็คือ อิเล็กตรอนถ่ายโอนจาก Li \rightarrow F ในวิธีนี้แนวคิดของการเกิดพันธะอิออนิกจะเป็นส่วนหนึ่งของทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลด้วย

เมื่อใดก็ตามถ้ามีพันธะเกิดขึ้นระหว่างอะตอมที่ต่างกัน 2 อะตอม การกระจายของความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะไม่เท่ากัน นิวเคลียสหนึ่งจะมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากกว่าอีกนิวเคลียสหนึ่ง พันธะจะเป็นโคเวเลนต์ โคเวเลนต์แบบมีขั้วหรืออิออนิกขึ้นอยู่กับ การกระจายของอิเล็กตรอนว่าไม่เท่ากันมากหรือน้อยอย่างไร นั่นคือขึ้นอยู่กับพลังงานเวเลนซ์ออร์บิทัลของอะตอมที่เข้ามาเกิดพันธะด้วย พล็อตของเส้นทางสำหรับบอนดิงออร์บิทัลของ LiF ที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีเชิงปริมาณแสดงในรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 พล็อตเส้นทางของบอนดิงออร์บิทัลแบบปรวมภูมิ (σ) ของ LiF จะเห็นว่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนส่วนใหญ่อยู่รอบๆ F

4.11 โมเลกุลหลายอะตอม (Polyatomic Molecules)

ในหัวข้อนี้เราจะพิจารณาสารประกอบที่มีสูตรทั่วไปเป็น MX_n สปีชีส์ที่มีอะตอม 2 ชนิด จะมีอะตอมกลาง (central atom) 1 ตัว และมีอะตอมปลาย (terminal atoms) ≥ 2 อะตอม โมเลกุลออร์บิทัลของสารประกอบแบบนี้จะครอบคลุมไปทั่วทุกอะตอมในระบบ (delocalized) วิธีการหา MO's เหล่านี้จะต่างไปจากโมเลกุลสองอะตอมเล็กน้อย วิธีการทั่วไป มี 2 ขั้น (stages) ขั้นแรก อะตอมปลายทั้งหมดจะรวมกันได้ออร์บิทัลใหม่ที่เรียกว่า ออร์บิทัลที่เกิดจากการรวมเชิงเส้นซึ่งได้ปรับสมมาตรแล้ว (symmetry-adapted linear combination orbitals หรือ SALC's) ซึ่งต่อมาออร์บิทัลเหล่านี้จะเข้าร่วมกับอะตอมมิกออร์บิทัลที่เหมาะสมของอะตอมกลาง

4.11.1 โมเลกุลสามอะตอม (Triatomic Molecules)

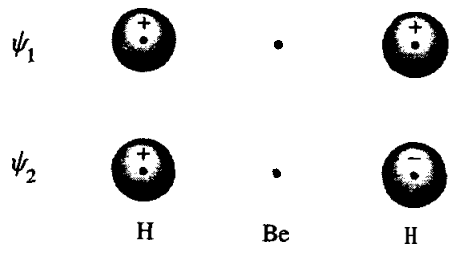
BeH_2 เป็นโมเลกุลเส้นตรงซึ่งกลุ่มซิมเมตรีเป็น $D_{\infty h}$ เส้นตรงที่มีอะตอมทั้ง 3 อยู่มีแกน C_{∞} ซึ่งถือว่าเป็นแกน z ไฮโดรเจนอะตอมปลายทั้งสองให้เวเลนซ์ออร์บิทัล 2 ออร์บิทัล ซึ่งเครื่องหมายของฟังก์ชันคลื่นอาจเหมือนกันหรือไม่เหมือนกันก็ได้ จึงได้ SALC's 2 แบบ คือ ψ_1 จากการรวมแบบเครื่องหมายเหมือนกัน และ ψ_2 จากการรวมแบบเครื่องหมายต่างกัน ดังสมการ

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) \quad (4.13)$$

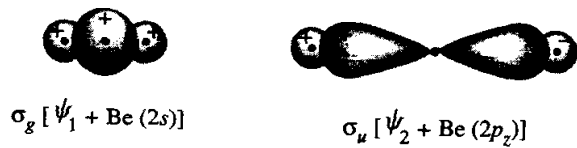
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2) \quad (4.14)$$

SALC's เหล่านี้แสดงดังแผนภาพในรูปที่ 4.18 (ก) และจากตารางอັดลักษณ์ $D_{\infty h}$ สมมาตรของออร์บิทัลดังกล่าวจะเป็น Σ_g^+ (ψ_1) และ Σ_u^+ (ψ_2)

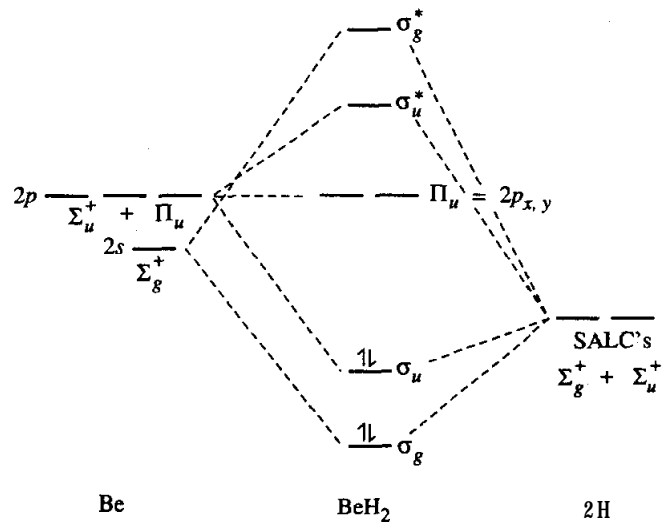
Be อะตอมกลางมี 4 เวเลนซ์ออร์บิทัล การแปลง s- และ p- ออร์บิทัลในสมมาตร $D_{\infty h}$ เราได้เคยทราบแล้วว่าเป็น Σ_g^+ (s) Π_u ($p_{x,y}$) และ Σ_u^+ (p_z) เพราะฉะนั้น ψ_1 จะล้ากับ 2s-Be เกิดบอนดิงและแอนติบอนดิงออร์บิทัล (σ_g และ σ_g^*) ตามลำดับ ขณะที่ ψ_2 มีสมมาตรที่เหมาะสมจะล้ากับกับ 2p_z-Be ให้ σ_u และ σ_u^* ออร์บิทัล ส่วน 2p_x และ 2p_y ซึ่ง



(ก)



(ข)



(ค)

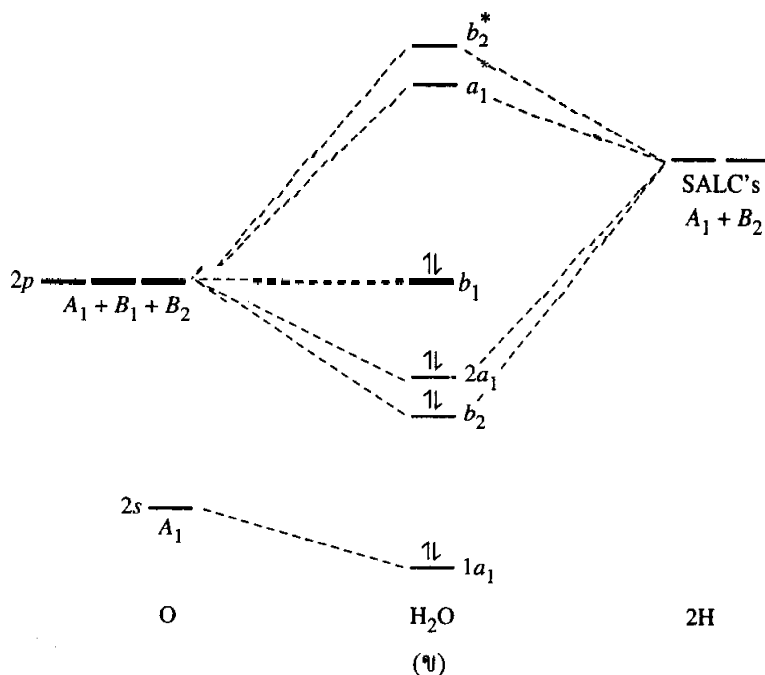
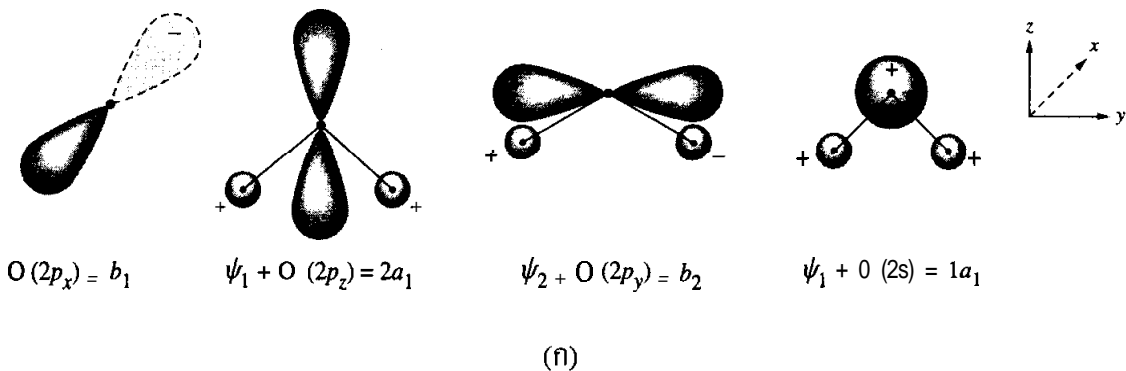
รูปที่ 4.18 ทฤษฎี LCAO ซึ่งประยุกต์กับ BeH₂ (ก) ภาพแสดงของ SALC's ψ_1 มีสมมาตรเหมาะสมกับ 2s ขณะที่ ψ_2 มีอันตรกิริยากับ 2p_z ได้ (ข) บอนดิงโมเลกุลาร์ออร์บิทัล σ_g และ σ_u (ค) แผนภาพระดับพลังงาน MO's

มีสมมาตรแบบ π ไม่มีคู่ใน H จึงเป็นนอนบอนดิง การเกิดบอนดิงโมเลกุลาร์ออร์บิทัลและแผนภาพ MO's ที่สมบูรณ์แสดงในรูปที่ 4.18 (ข) และ 4.18 (ค) ตามลำดับ

ในแผนภาพมี 6 MO's เป็นบอนดิง นอนบอนดิง และแอนติบอนดิง อย่างละ 2 ออร์บิทัลตามลำดับ 4 เวเลนซ์อิเล็กตรอนจะอยู่ในบอนดิงออร์บิทัลแบบ σ ซึ่งสอดคล้องกับสูตรของเลวิส (Lewis-type formulation) ซึ่งมีพันธะเดี่ยว 2 พันธะ สารประกอบเป็นไดอะแมกเนติก LUMO's ก็คือนอนบอนดิงออร์บิทัลทั้ง 2 ซึ่งว่างและค่อนข้างเสถียร จึงเป็นตำแหน่งที่จะได้รับอิเล็กตรอนคู่จากอะตอมตัวอื่นที่เป็นตัวให้ได้ ฉะนั้น BeH_2 จึงมีแนวโน้มเป็นกรดแบบเลวิส (Lewis acid) และสมบัติทางเคมีที่เราจะรู้จักกันดีก็มักมาจากสมบัตินี้ (จริงๆ แล้วมักจะเกิดการโพลีเมไรซ์ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้ Be อะตอมครบออกเตต)

โมเลกุลที่จะพิจารณาต่อไปคือ โมเลกุลของน้ำ H_2O ซึ่งมีรูปร่างเป็นมุม (angular) กลุ่มซิมเมตริกคือ C_{2v} นำไปสู่ความแตกต่างหลายประการเมื่อเทียบกับ BeH_2 ผู้อ่านควรจะสามารถหาได้ว่า ออร์บิทัล SALC's ทั้ง 2 ตัวแทนเป็น A_1 และ B_2 (สอดคล้องกับ ψ_1 ซึ่งมีเครื่องหมายเหมือนกัน และ ψ_2 ซึ่งมีเครื่องหมายต่างกันตามลำดับ)

สำหรับ O อะตอมกลาง s- และ p_z - ออร์บิทัลมีสมมาตร A_1 ทั้ง 2 ออร์บิทัล จึงทำอันตรกิริยากับ ψ_1 การล้ากันจะเกิดกับ p_z ก่อน ทั้งนี้เนื่องจาก $2p_z\text{-O}$ มีพลังงานใกล้เคียงกับ $1s\text{-H}$ จากนั้นจึงเกิดผสมแบบทุติยภูมิกับ $2s\text{-O}$ ส่วน $2p_y\text{-O}$ มีสมมาตร B_2 จึงเกิดอันตรกิริยากับ ψ_2 สำหรับ $2p_x\text{-O}$ มีสมมาตร B_1 จึงเป็นนอนบอนดิง รูปที่ 4.19 แสดงภาพสเกลด์ของออร์บิทัลและแผนภาพ MO's จะเห็นว่า MO's $2a_1$ และ b_2 เป็นบอนดิง ส่วน $1a_1$ และ b_1 เป็นนอนบอนดิงออร์บิทัล โดยมีอิเล็กตรอนคู่โคคเคียวบน O อะตอม (จากรูป จะเห็นว่า $1a_1$ มีลักษณะของบอนดิงเกิดขึ้นบ้างจากการผสมแบบทุติยภูมิดังกล่าวไปแล้ว) ส่วนแอนติบอนดิงออร์บิทัลนั้นจะว่าง

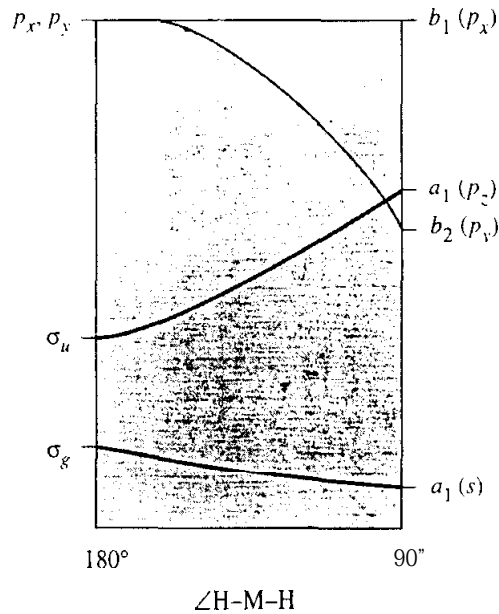


รูปที่ 4.19 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ H₂O (ก) เป็นภาพแสดงของออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดทั้ง 4 ออร์บิทัล (ข) แผนภาพระดับพลังงานเชิงคุณภาพ

4.11.2 แผนภาพวอลช์ (Walsh Diagrams)

เราสามารถเขียนความสัมพันธ์ของแผนภาพ MO's สำหรับ BeH₂ และ H₂O ได้โดยใช้ แผนภาพวอลช์ (Walsh Diagram) ซึ่งพล็อตพลังงานของ MO's เป็นฟังก์ชันกับมุมของพันธะ (bond angle) ในรูปที่ 4.20

แผนภาพวอลซ์ที่แสดงนี้สำหรับ MH_2 โมเลกุลที่มีมุมระหว่าง $180^\circ-90^\circ$ จะเห็นว่า $H-\hat{M}-H = 180^\circ$ นั้น p_x, p_y -ออร์บิทัลเดิมจะเป็นนอนบอนดิง การล้กกันจะเป็นศูนย์และที่ควรเห็นได้ชัดคือ ระบบ MH_2 ที่มี 4 เวเลนซ์อิเล็กตรอนจะมีรูปร่างที่เสถียรที่สุดเป็นเส้นตรง (linear) เนื่องจากออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุเต็มที่มีความเสถียรที่สุดที่ 180° อย่างไรก็ตามถ้ามีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 8 ตัว รูปร่างมักจะไม่เป็นเส้นตรง เช่น H_2O เป็นต้น



รูปที่ 4.20 แผนภาพวอลซ์สำหรับสปีชีส์ MH_2

4.11.3 ไซเลน : ระบบห้าอะตอม (Five - Atom System)

ในท้ายบทที่ 3 เราได้ถือว่าพันธะทั้งสามของ BF_3 เป็นเวกเตอร์ (vectors) เพื่อหาสมบัติทางสมมาตรมาแล้ว วิธีการเดียวกันนี้อาจใช้หาตัวแทนสำหรับ SALC's ของเตตระฮีดริลโมเลกุล SiH_4 (silane) ได้เช่นกัน

เวกเตอร์ของพันธะ Si-H ทั้ง 4 จะให้ตัวแทนแบบลดทอนได้ในสมมาตร T_d

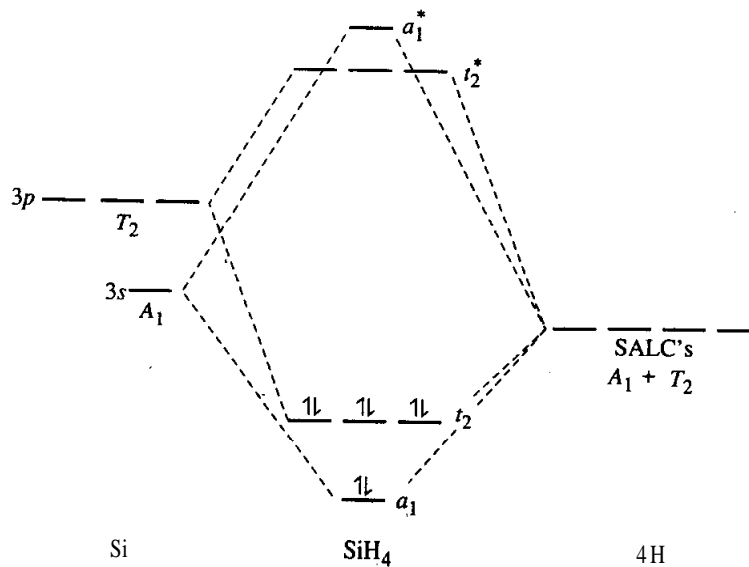
| | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
|------------------------|-----|--------|--------|--------|-------------|
| Γ_{SALC} | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 |

*หมายเหตุ : ใช้ตารางอัตรลักษณ์เพื่อพิสูจน์และทบทวนในหัวข้อบทที่ 3

เราสามารถลดทอน Γ_{SALC} ให้ได้ตัวแทนแบบลดทอนไม่ได้ โดยการพิจารณาหรือใช้สมการ (3.5) ก็ได้

$$\Gamma_{\text{SALC}} \rightarrow A_1 + T_2$$

ด้วยเหตุนี้ SALC's ทั้ง 4 จึงแบ่งออกเป็นเซตย่อย (subsets) ที่มีดีเจนเนอเรซีเดี่ยว (singly) และสาม (triply)



รูปที่ 4.21 แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ SiH_4

ต่อมาเราต้องหาให้ได้ว่า ออร์บิทัลของอะตอมกลางมีสมมาตรที่เหมาะสมที่จะเกิดอันตรกิริยากับ SALC's นี้อย่างไร โดยใช้ด้านขวาของตารางอัตรลักษณ์ T_d เราจะพบว่า

เวเลนซ์ออร์บิทัลของ Si จะแปลงเป็น A_1 (s) และ T_2^* ($3p_{x,y,z}$) ด้วยเหตุนี้จึงมีความสอดคล้องกันระหว่าง A_1-A_1 และ T_2-T_2 ของอะตอมกลางและ SALC's ทำให้ได้บอนดิงออร์บิทัลจำนวนมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 4.21

อิเล็กตรอนทั้ง 8 อยู่ในบอนดิงออร์บิทัล และอีก 4 แอนติบอนดิงออร์บิทัลจะว่าง ซึ่งสอดคล้องกับสูตรพันธะเดี่ยวทั้ง 4 ของเลวิส

4.11.4 ออกตะฮีดรัลสปีชีส์ (Octahedral Species)

ระบบ MX_6 มีมากมายทั้งรูปร่างออกตะฮีดรัลปกติ (regular) และรูปที่บิดเบี้ยวไป (distorted) ซึ่งจะพบเป็นปกติในสารประกอบโคออร์ดิเนชันและอ็อกซิดคอมเพล็กซ์ ในที่นี้เราจะพูดถึงแผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ MX_6 สปีชีส์โดยทั่วไป

ถ้าถือว่าพันธะ M-X ทั้ง 6 เป็นเวกเตอร์ในพ้อยท์กรุป O_h ตัวแทนแบบลดทอนได้จะเป็นดังนี้ :

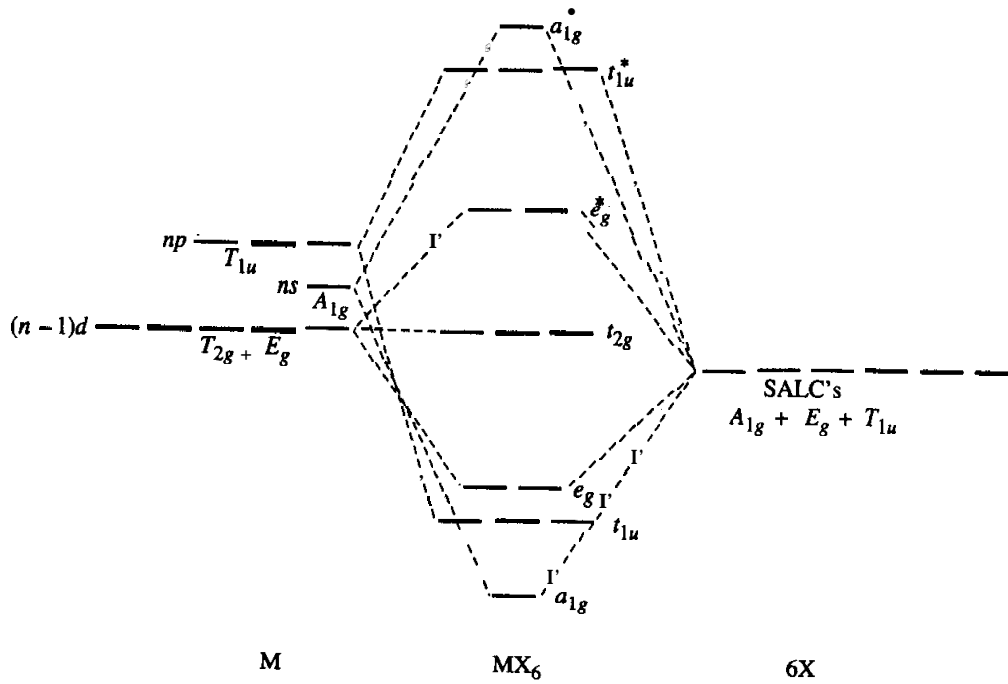
| | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_2$ | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_v$ |
|-----------------|-----|--------|--------|--------|--------|-----|--------|--------|-------------|-------------|
| Γ_{SALC} | 6 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 2 |

ครั้งนี้อีกเช่นกันท่านควรจะใช้เวลาพิศุจน์ (ในการพิศุจน์นี้เราควรจะทราบว่า C_2 ตัวที่สองนั้นคือ C_4^2 นอกจากนี้ S_4 กับ S_6 ใช้แกนร่วมกับ C_2 ตัวแรก และ C_3 ตามลำดับ) ในกรณีนี้ Γ_{SALC} ลดทอนได้เป็น $A_{1g} + E_g + T_{1u}$

อะตอมมิกออร์บิทัลของอะตอมกลางแปลงได้ดังนี้ : $s \rightarrow A_{1g}$; $p_x, p_y, p_z \rightarrow T_{1u}$; $d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \rightarrow E_g$ และ $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \rightarrow T_{2g}$ ทั้งหมด 9 อะตอมมิกออร์บิทัลและ 6 SALC's ดังนั้นจึงต้องมีอย่างน้อย 3 นอนบอนดิงออร์บิทัล เนื่องจาก SALC's ไม่มีสมมาตร T_{2g} ดังนั้นออร์บิทัล d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} จึงเป็นนอนบอนดิงออร์บิทัล เกิดเพียง 6

* T_2 : d-ออร์บิทัลก็อาจให้สมมาตร T_2 ($d_{xy, xz, yz}$) ได้เช่นกัน อย่างไรก็ตามการล้ากันของ np-ออร์บิทัลจะมีโอกาสมากกว่า nd โดยเฉพาะพลังงาน SALC's จะเข้ากันได้ดีกว่า 3p-Si มากกว่า 3d-Si

บอนดิง และ 6 แอนติบอนดิงออร์บิทัล แผนภาพโมเลกุลออร์บิทัลสมบูรณ์แสดงดังรูปที่ 4.22



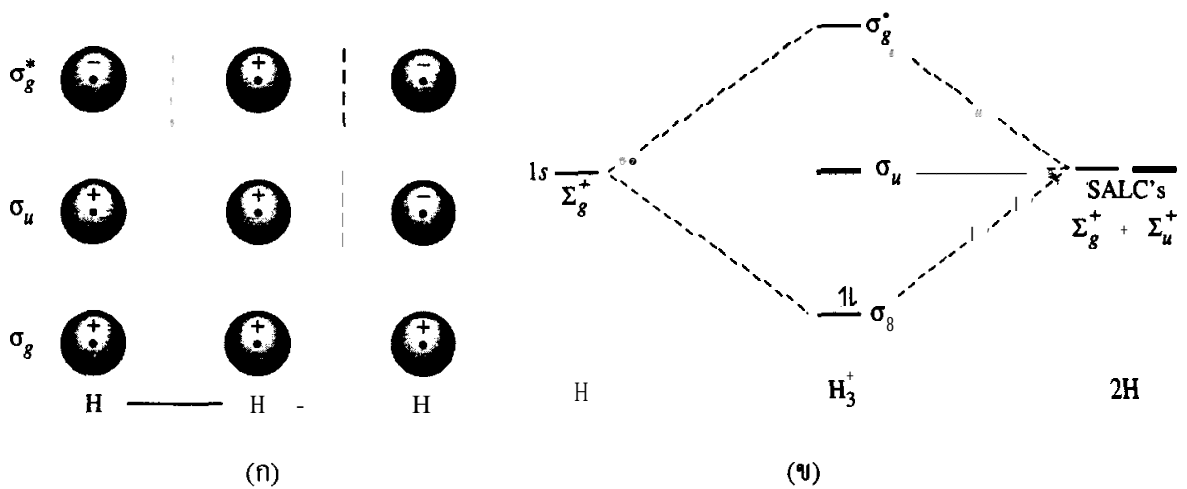
รูปที่ 4.22 แผนภาพโมเลกุลาร์ในอุดมคติ (เฉพาะ σ -) สำหรับออกตะฮีดรัลสปีชีส์ MX_6

จะเห็นว่าจำนวนอิเล็กตรอนตั้งแต่ 12-18 จะบรรจุเต็มในบอนดิงออร์บิทัล อิเล็กตรอนตัวที่ 13 จะเริ่มเข้าไปในอนบอนดิงออร์บิทัล

การวิเคราะห์ครั้งนี้พิจารณาเฉพาะพันธะ σ สำหรับการล้ากันแบบ π สำคัญในสารประกอบเชิงซ้อนรูปออกตะฮีดรัล ซึ่งจะได้กล่าวถึงในบทหลังต่อไป

4.11.5 การเกิดพันธะแบบมีศูนย์กลาง 3 ตำแหน่ง (Three-Center Bonding)

การประยุกต์ทฤษฎี LCAO-MO กับ H_3^+ และ H_3^- (trihydrogen ions) เราจะสมมติว่ามีรูปร่างเป็นเส้นตรง (แต่จริงๆแล้ว จากการคำนวณเชิงปริมาณพบว่าโมเลกุลนี้เป็นรูปสามเหลี่ยม) สำหรับ H_3^+ นั้น SALC's ของ H อะตอมปลายทั้งสองเหมือนกับของ BeH_2 แต่ H อะตอมกลางมีเพียง 1 เวกเตอร์ออร์บิทัล ซึ่งคือ Σ_g^+ ใน $D_{\infty h}$ ด้วยเหตุนี้ ψ_1 ในรูป 4.18 (ก) จึงเกิดบอนดิงและแอนติบอนดิงออร์บิทัล แต่ ψ_2 เกิดเป็นนอนบอนดิง ผลดังกล่าวแสดงในรูปที่ 4.23 เฉพาะ σ -ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ และ H อะตอมทั้ง 3 มีส่วนร่วมให้ (contribute) กับออร์บิทัลนั้น นั่นคือ พันธะ 1 พันธะกระจายไปทั่วทั้ง 3 อะตอม กรณีนี้เรียกว่า พันธะ 2 อิเล็กตรอนที่มี 3 ศูนย์กลาง (three-center, two-electron bond)



รูปที่ 4.23 ผลของ LCAO-MO สำหรับโมเลกุลเส้นตรง H_3^+ (ก) สเกตช์แสดง MO's ทั้ง 3 (ข) แผนภาพระดับพลังงานแสดงให้เห็นพันธะ 2 อิเล็กตรอนที่มี 3 ศูนย์กลาง

แผนภาพโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับ H_3^- แอนไอออนก็คล้ายกันแต่มีอิเล็กตรอนบรรจุ
อยู่ในนอนบอนดิงออร์บิทัล (σ_p) เป็นพันธะ 4 อิเล็กตรอนที่มี 3 ศูนย์กลาง (three-center ,
four-electron bond)

แบบฝึกหัดและคำถามท้ายบท

- 4.1 จงบอกความแตกต่างระหว่างพันธะ σ , π และ δ ผ่านลักษณะเฉพาะที่แสดงจำนวนพู (lobe) และ โหนด (node) ของแต่ละชนิด พร้อมทั้งอธิบายความสัมพันธ์ของการเรียกชื่อพันธะกับสมมาตร
- 4.2 ในโมเลกุลที่พ้อยท์กรุปเป็น C_{∞} , จงตอบคำถามเกี่ยวกับการล้ำกันของออร์บิทัลดังต่อไปนี้ (โดยอาศัยตารางอัตรลักษณ์ในภาคผนวก)
- (ก) p-ออร์บิทัลใดที่มีสมมาตรเหมาะสมในการเกิดพันธะ σ กับ s-ออร์บิทัลจากอะตอมที่อยู่ติดกัน
 - (ข) d-ออร์บิทัลใดที่มีสมมาตรเหมาะสมที่จะเกิดพันธะ σ กับ s-ออร์บิทัลจากอะตอมที่อยู่ติดกัน
 - (ค) d-ออร์บิทัล 2 ออร์บิทัลใดที่สามารถเกิดพันธะ π กับ p_x และ p_y ออร์บิทัล
 - (ง) อันตรกิริยาแบบใดที่เป็นไปได้ระหว่าง d_{xy} -ออร์บิทัลของอะตอมทั้งสองที่อยู่ติดกัน
- 4.3 สปีชีส์ใดต่อไปนี้ที่เสถียรที่สุด ให้เหตุผลสำหรับคำตอบของท่าน BeH BeH^+ BeH^-
- 4.4 (ก) จงสร้างแผนภาพ MO's สำหรับลิเทียมไฮไดรด์ (LiH) บอกพลังงานสัมพัทธ์มาให้ชัดเจน และคำนวณอันดับพันธะ
- (ข) ความยาวพันธะจากการทดลองของ LiH คือ 160 พิโคเมตร พลังงานพันธะเท่ากับ 245 กิโลจูลต่อโมล เปรียบเทียบค่าเหล่านี้กับ H_2 และ Li_2 ค่าที่ได้สมเหตุสมผลหรือไม่
- (ค) อะตอมใดระหว่าง Li หรือ H ที่มีประจุลบในสารประกอบนี้ อธิบาย
- 4.5 โซเดียมและคลอรีนอยู่ในคาบเดียวกันของตารางธาตุ ทั้ง Na_2 และ Cl_2 มีอันดับพันธะเท่ากับ 1.0 อย่างไรก็ตามพลังงานพันธะของ Cl_2 มีค่ามากเป็น 3 เท่าของ Na_2 อธิบายเหตุผล

- 4.6 เปอร์ออกไซด์ไอออน O_2^{2-} มีอิเล็กตรอนเท่ากับ F_2 ท่านคิดว่าสปีซีใดมีพันธะยาวกว่า พันธะใดแข็งแรงกว่า เพราะเหตุใด
- 4.7 ค่า VSIE's ของ Al เท่ากับ 5.9 eV (3p) และ 11.3 eV (3s) ท่านคิดว่า $Al_2(g)$ จะเป็น ไดอะแมกเนติกหรือพาราแมกเนติก เพราะเหตุใด
- 4.8 จงทำนายอันดับพันธะของ
- (ก) Cu_2 (ข) " Zn_2 "
- 4.9 จงสร้างแผนภาพ MO สำหรับ BO^- และตอบคำถามดังต่อไปนี้
- (ก) จงหาอันดับพันธะของแอนไอออนนี้
- (ข) สปีซีนี้เป็นไดอะแมกเนติกหรือพาราแมกเนติก
- (ค) โมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่เป็น HOMO และ LUMO ได้แก่ออร์บิทัลใด
- (ง) ออร์บิทัล HOMO มีลักษณะเฉพาะเหมือน B หรือ O
- 4.10 จงทำนายว่าปฏิกิริยาใดระหว่าง 2 ปฏิกิริยานี้ น่าจะเกิดได้มากกว่า อธิบาย
- $$NO + CN \rightarrow NO^+ + CN^-$$
- $$NO + CN \rightarrow NO^- + CN^+$$
- 4.11 จงใช้ทฤษฎีกลุ่ม (group theory) สร้างแผนภาพ MO สำหรับไซเลน (SiH_4) แต่สมมติ ให้เป็นรูปจัตุรัสแบนราบ (hypothetical square planar) ซึ่งมีพ้อยท์กรุป D_{4h} โดยไม่ต้องคำนึงถึง d-ออร์บิทัล จงหาว่าจะมีอิเล็กตรอนกี่ตัวเข้ามาอยู่ในบอนดิงออร์บิทัล และเปรียบเทียบกับรูปเตตระฮีดรัล (รูปที่ 4.21) ท่านสามารถอธิบายได้หรือไม่ว่าเหตุใดไซเลนจึงเกิดเป็นเตตระฮีดรัล
- 4.12 ในบทนี้เราได้สมมติให้ H_3^- มีรูปร่างเป็นเส้นตรง แต่จากงานของเดค็อก (DeKock) และบอสมา (Bosma) ซึ่งเน้นเกี่ยวกับระบบ H_3 อะตอม H_3^- พบว่า
- (ก) เนื่องจากรูปร่างเรขาคณิตเป็นรูปสามเหลี่ยม (D_{3h}) จึงไม่มีอะตอมกลาง ท่านจะใช้วิธีการใดที่จะสร้าง MO's ที่ต่างไปจากระบบ MX_n
- (ข) อธิบายว่าเหตุใด H_3^- จึงมีรูปร่างเป็นสามเหลี่ยมแทนที่จะเป็นเส้นตรง
- 4.13 ไฮโปฟลูออไรด์ไอออน (OF^-) เป็นไอออนที่พบได้ยาก

- (ก) จงสร้างแผนภาพ MO's สำหรับอ็อกซิเจน
 - (ข) จงหาอันดับพันธะและจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในอ็อกซิเจน
 - (ค) ถ้าจะเติม H^+ เข้าไปในอ็อกซิเจน ท่านคิดว่า จะเข้าที่ตำแหน่งใด อธิบาย
- 4.14 โอโซน (ozone) O_3 เป็นโมเลกุลที่มีรูปร่างงอเป็นมุม (angular)
- (ก) จงสร้างแผนภาพระดับพลังงาน MO's โดยที่ไม่มีการผสมของ s-p ออร์บิทัล
 - (ข) ถ้ามีการผสมของ s-p ออร์บิทัล จงบอกถึงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของ MO's
- 4.15 จงสร้างแผนภาพ MO's สำหรับไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot OH$) แล้วตอบคำถามต่อไปนี้
- (ก) อันดับพันธะจะเป็นเท่าไร
 - (ข) เมื่อเปรียบเทียบกับ HF เสถียรภาพของสปีชีส์นี้เป็นอย่างไร
 - (ค) ท่านคาดหรือไม่ว่า $\cdot OH$ นี้จะมีแนวโน้มที่จะรับอิเล็กตรอน 1 ตัวมาก และเพราะเหตุใด