

## บทที่ 6

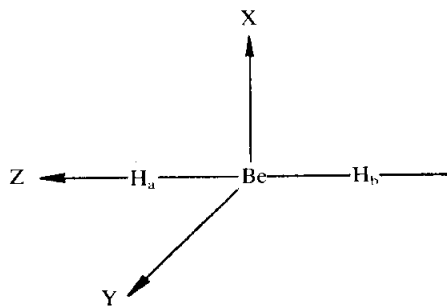
### โมเลกุลแบบเชิงเส้นและแบบทำมุม

เราแบ่งโมเลกุลที่ประกอบด้วย 3 อะตอมออกเป็น 2 พวกตามลักษณะโครงสร้างของมัน ที่ต่างกันคือ พวกที่โครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบเชิงเส้น (linear triatomic molecules) เช่น  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  เป็นต้น กับพวกที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบทำมุม (bent molecules หรือ angular triatomic molecules) เช่น  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  เป็นต้น ตัวอย่างโมเลกุลทั้งสองพวกที่จะกล่าวถึงในที่นี้ได้แก่ โมเลกุล  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  และ  $\text{NO}_2$  ซึ่งอธิบายได้ดังต่อไปนี้

#### 6.1 เบริลเลียมไดไฮไดรด์

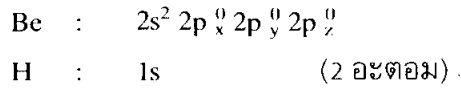
ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  (เบริลเลียมไดไฮไดรด์)

ในทำนองเดียวกับโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 อะตอมที่เคยกล่าวแล้ว นั่นคือ อันดับแรกเราต้องกำหนดแกนเพื่อแสดงพิกัดของอะตอมเสียก่อน ในที่นี้เรากำหนดเฉพาะแกนของอะตอมศูนย์กลาง คือ เบริลเลียมอะตอมเท่านั้น ส่วนอะตอมข้างเคียงทั้งสองคือ ไฮโดรเจนอะตอม ไม่ต้องกำหนดแกนเนื่องจากไฮโดรเจนอะตอมมีแต่ 1s ออร์บิทัลเป็นวาเลนซ์ออร์บิทัล แกนที่แสดงพิกัดของเบริลเลียมอะตอมกำหนดได้ดังรูป 6.1

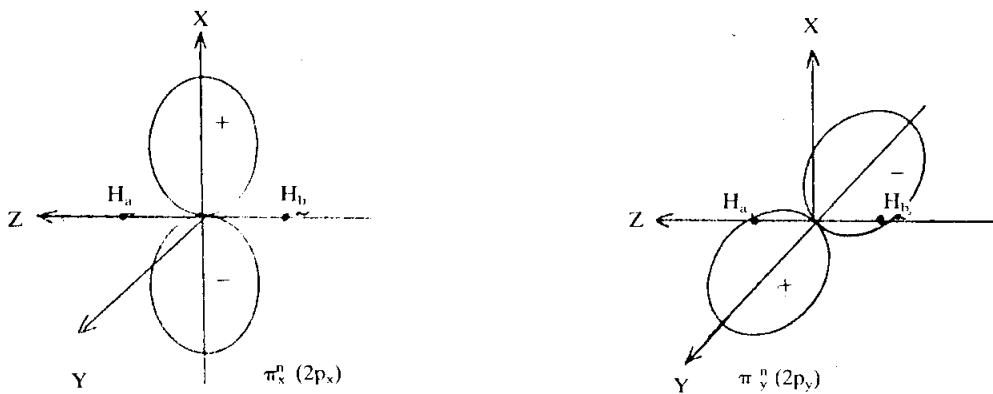


รูป 6.1 พิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับโมเลกุล  $\text{BeH}_2$

วาเลนซ์ออร์บิทัลและวาเลนซ์อิเล็กตรอนของเบริลเลียมอะตอม และ ไฮโดรเจนอะตอมแสดงได้ดังนี้



พิจารณาจากพิกัดที่แสดงตามรูป 6.1 จะเห็นว่า  $2s$  และ  $2p_z$  ออร์บิทัลของเบริลเลียม กับ  $1s$  ออร์บิทัลของไฮโดรเจนทำหน้าที่เป็นออร์บิทัลที่ใช้สร้างพันธะซิกมา  $2p_x$  และ  $2p_y$  ออร์บิทัลทำหน้าที่เป็นออร์บิทัลที่ใช้สร้างพันธะพาย แต่ไฮโดรเจนไม่มีออร์บิทัลสำหรับสร้างพันธะพายเลย ดังนั้น  $2p_x$  และ  $2p_y$  ออร์บิทัลของเบริลเลียมจึงทำหน้าที่เป็นนอน-บอนดิงออร์บิทัล ( $\pi_x^*$  และ  $\pi_y^*$ ) ดังรูป 6.2



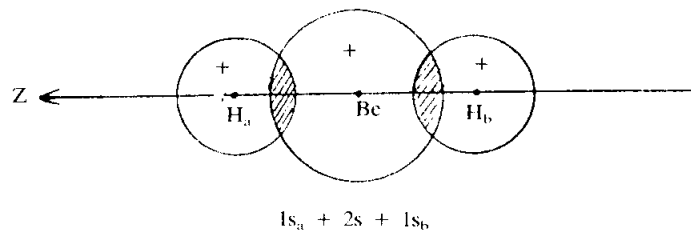
รูป 6.2 แสดงนอนบอนดิงออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล  $\text{BeH}_2$

การเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  จึงเขียนเฉพาะของซิกมาออร์บิทัลที่เกิดจาก  $2s$ ,  $2p_z$  และ  $1s$ -ออร์บิทัล

วิธีการเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับโมเลกุลนี้ให้ใช้หลัก LCAO-MO ตามที่กล่าวไว้ในบทที่ 4 กล่าวคือ ลักษณะของบอนดิงออร์บิทัลซึ่งมีอิเล็กตรอนหนาแน่นอยู่ระหว่างนิวเคลียส ต้องเกิดจากการรวมแบบผลบวกเชิงเส้นของวาเลนซ์ออร์บิทัลที่มีเครื่องหมายเหมือนกัน และ แอนติบอนดิงออร์บิทัล ซึ่งมีอิเล็กตรอนหนาแน่นอยู่นอกกระยะห่างระหว่างนิวเคลียสต้องเกิดจากการรวมแบบผลบวกเชิงเส้นของวาเลนซ์ออร์บิทัลที่มีเครื่องหมายต่างกัน เนื่องจาก  $2s$  ออร์บิทัลมีเครื่องหมายบวกอย่างเดียว ดังนั้น บอนดิงออร์บิทัลที่เกิดจาก  $2s$  ( $\sigma_s$ ) จึงได้จากการรวม  $2s$  เข้ากับผลบวกเชิงเส้นที่เหมาะสมระหว่างไฮโดรเจนอะตอมทั้งสอง ( $1s_a + 1s_b$ ) ซึ่งเขียนแทนด้วยฟังก์ชันคลื่นได้ว่า

$$\psi_{\sigma_s} = C_1 2s + C_2 (1s_a + 1s_b) \quad \dots\dots\dots (6.1)$$

การเกยกันระหว่าง 2s ของเบริลเลียม กับ 1s ของไฮโดรเจนแสดงได้ดังรูป 6.3

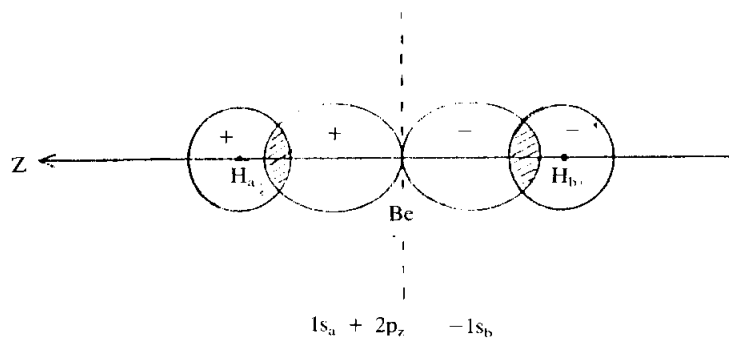


รูป 6.3 แสดงการเกยกันระหว่าง 2s ของเบริลเลียมกับ 1s ของไฮโดรเจน

สำหรับบอนด์ออร์บิทัลที่เกิดจาก  $2p_z$  ( $\sigma_z$ ) ผลบวกเชิงเส้นที่เหมาะสมระหว่างไฮโดรเจนอะตอมทั้งสองคือ  $(1s_a - 1s_b)$  เพราะ  $2p_z$  ออร์บิทัลมีเครื่องหมายบวกตามแกน  $+Z$  และ เครื่องหมายลบตามแกน  $-Z$  ฟังก์ชันคลื่นสำหรับ  $\sigma_z$  จึงเขียนได้ว่า

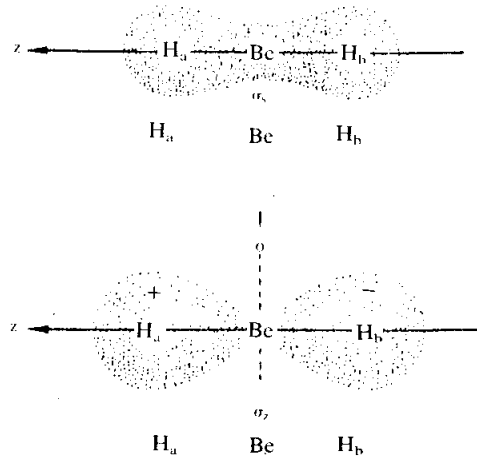
$$\psi_{\sigma_z} = C_3 2p_z + C_4 (1s_a - 1s_b) \dots\dots\dots (6.2)$$

และการเกยกันระหว่าง  $2p_z$  กับ 1s ออร์บิทัลแสดงได้ดังรูป 6.4



รูป 6.4 แสดงการเกยกันระหว่าง  $2p_z$  ของเบริลเลียม กับ 1s ของไฮโดรเจน

ผลบวกเชิงเส้นตามที่แสดงในสมการ (6.1) และ (6.2) นี้เป็นการรวมแบบที่เรียกว่า symmetry adapted linear combination ซึ่งเขียนย่อว่า SALC (สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 อะตอม การรวมระหว่างวาเลนซ์ออร์บิทัลทั้งสอง เราเรียกว่า LCAO - MO) ค่าสัมประสิทธิ์ของวาเลนซ์ออร์บิทัลตามสมการ (6.1) และ (6.2) มีความสัมพันธ์กันตามเงื่อนไขที่ว่า  $2C_2^2 > C_1^2$  และ  $2C_2^2 > C_3^2$  เนื่องจาก 2s และ 2p ออร์บิทัลของเบริลเลียมเสถียรน้อยกว่า 1s ออร์บิทัลของไฮโดรเจนมาก (ดูตาราง 5.5 :- เห็นได้ว่า ไฮโดรเจนอะตอมมีสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่าเบริลเลียมอะตอม) อิเล็กตรอนส่วนใหญ่ในบอนด์ออร์บิทัลจึงหนาแน่นไปทางด้านนิวเคลียสของไฮโดรเจนอะตอมทั้งสอง ดังรูป 6.5



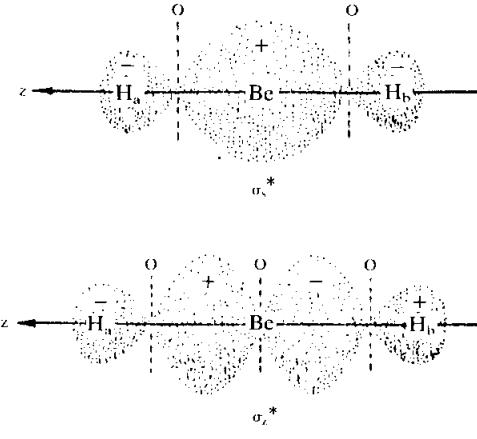
รูป 6.5 บอนดิ้งออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล BeH<sub>2</sub>

ส่วนแอนติบอนดิ้งโมเลคูลาร์ออร์บิทัล ( $\sigma_s^*$  และ  $\sigma_z^*$ ) จะมีบัพ (node) เกิดขึ้นระหว่างนิวเคลียสของเบริลเดียวกับนิวเคลียสทั้งสองของไฮโดรเจน นั่นคือ เราเขียนฟังก์ชันคลื่นของมันได้ดังนี้

$$\psi_{\sigma_s^*} = C_5 2s - C_6 (1s_a + 1s_b) \quad \dots\dots\dots (6.3)$$

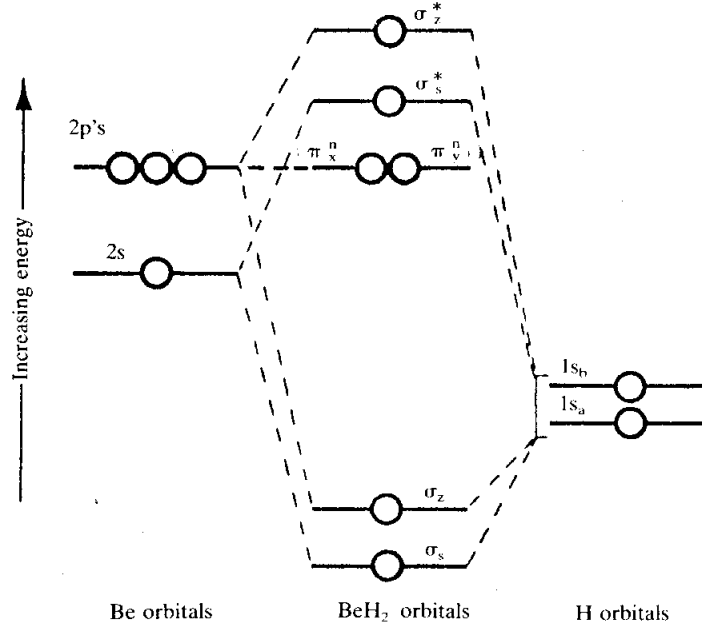
$$\psi_{\sigma_z^*} = C_7 2p_z - C_8 (1s_a - 1s_b) \quad \dots\dots\dots (6.4)$$

ซึ่ง  $C_5^2 > 2C_6^2$  และ  $C_7^2 > 2C_8^2$  แสดงถึงว่าอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ในแอนติบอนดิ้งออร์บิทัลหนาแน่นอยู่ที่นิวเคลียสของเบริลเดี่ยวอะตอม ดังรูป 6.6



รูป 6.6 แอนติบอนดิ้งออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล BeH<sub>2</sub>

แผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  แสดงได้ดังรูป 6.7



รูป 6.7 M.O. ไดอะแกรมสำหรับโมเลกุล  $\text{BeH}_2$

เมื่อพิจารณาจำนวนบัพ และ ระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลจากรูป 6.5, 6.6 และ 6.7 เราสามารถเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของมันได้ดังต่อไปนี้

ระดับพลังงาน :  $\sigma_s < \sigma_z < \pi_{x,y} < \sigma_s^* < \sigma_z^*$

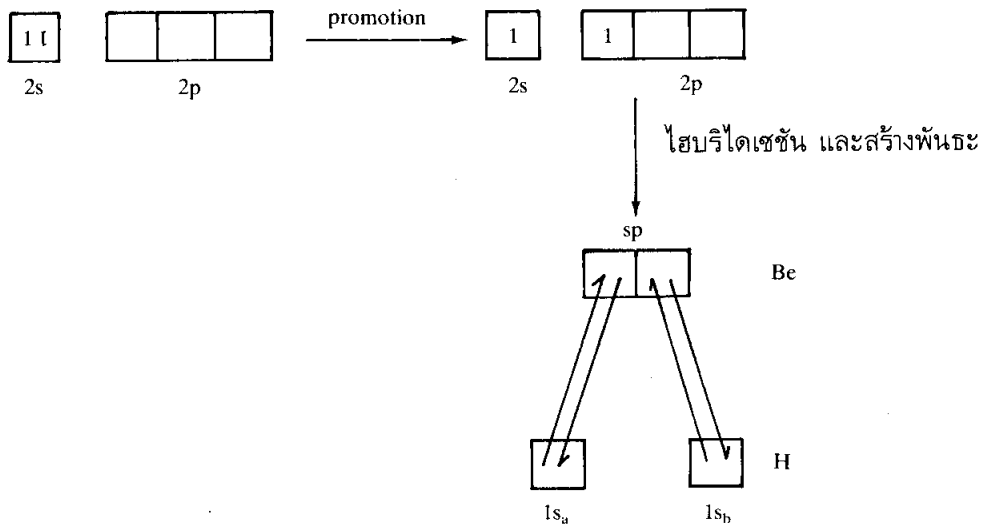
จำนวนบัพ : 0 1 1 2 3

เห็นได้ว่าระดับพลังงานสูงขึ้นตามจำนวนบัพในโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล เราสามารถกล่าวได้ว่าโดยทั่วไป โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่มีจำนวนบัพมากจะมีค่าพลังงานมากด้วย

เนื่องจากโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวน 4 ตัว (จากเบริลเลียม 2 ตัว และจากไฮโดรเจน 2 ตัว) ดังนั้นสถานะพื้นสำหรับโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  คือ  $(\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2$  ซึ่งมีสัญลักษณ์พจน์เป็น  $^1\Sigma^+$  อันดับพันธะเท่ากับ 2 แสดงถึง 2 พันธะซิกมาในโมเลกุลซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนคู่ 2 คู่ อิเล็กตรอนคู่ทั้ง 2 คู่นี้จะกระจายไปทั่วทั้งโมเลกุล (3 อะตอม) ดังนั้นตามทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล อิเล็กตรอนทั้ง 4 ในโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  จะกระจายอยู่ใน 2 ออร์บิทัลที่มีพลังงานไม่เท่ากัน คือ  $\sigma_s$  และ  $\sigma_z$  ออร์บิทัล

## ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล BeH<sub>2</sub>

เมื่อพิจารณาการจัดอิเล็กตรอนในเบริลเลียมอะตอม คือ  $1s^2, 2s^2p^0$  เห็นได้ว่า เบริลเลียมไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเหลืออยู่เลย ดังนั้น โดยอาศัยทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ธรรมดา เบริลเลียมไม่สามารถสร้างพันธะใดๆ กับไฮโดรเจนได้ อย่างไรก็ตามหากคำนึงถึงไฮบริดเซชันด้วย เราอธิบายได้ว่า อิเล็กตรอน 1 ตัวใน 2s ออร์บิทัลจะเลื่อนขึ้นไป (promote) อยู่ใน 2p<sub>z</sub> ออร์บิทัลที่ว่างอยู่ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า 2s ออร์บิทัลเล็กน้อยแล้วเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp ได้ ออร์บิทัลผสม sp จำนวน 2 ออร์บิทัล ซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ออร์บิทัลละ 1 ตัว อิเล็กตรอนเดี่ยวทั้งสองตัวจะมาเข้าคู่กับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน 1s ออร์บิทัลของไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมดังแผนภาพ 6.8



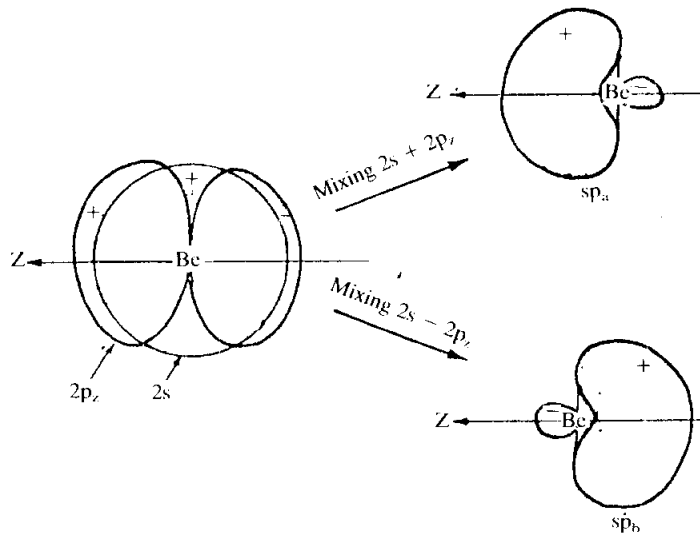
รูป 6.8 แผนภาพแสดงการเกิดพันธะในโมเลกุล BeH<sub>2</sub>

ให้  $\phi_a$  และ  $\phi_b$  เป็นฟังก์ชันคลื่นที่แทนผลบวกเชิงเส้น ระหว่าง 2s กับ 2p<sub>z</sub> ในการสร้างออร์บิทัลผสม (sp)<sub>a</sub> กับ (sp)<sub>b</sub> ตามลำดับ เราเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$\phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s + 2p_z) \quad \dots\dots\dots (6.5)$$

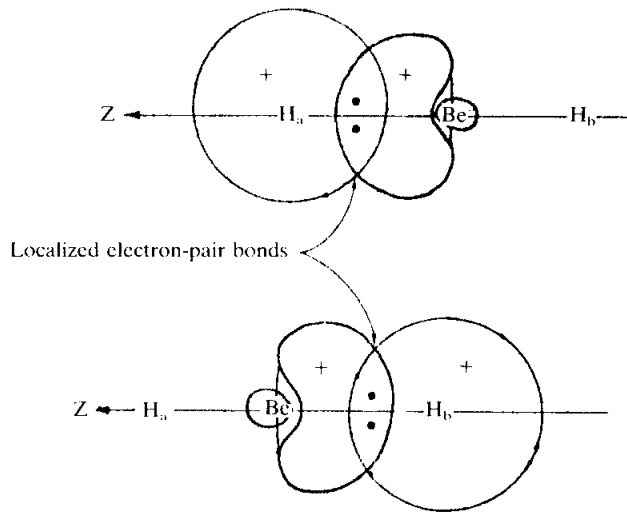
$$\phi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s - 2p_z) \quad \dots\dots\dots (6.6)$$

โดยค่า  $1/\sqrt{2}$  เป็นค่าคงที่ของการนอร์มัลไลซ์ การสร้างออร์บิทัลผสมดังกล่าวนี้แสดงได้ดังรูป 6.9



รูป 6.9 แสดงออร์บิทัลผสม sp ที่เกิดจากผลบวกเชิงเส้นระหว่าง 2s กับ 2p<sub>z</sub> ของเบริลเลียม

ออร์บิทัลผสม  $\phi_a$  จะชี้ไปทางด้าน  $H_a$  และเกยกันอย่างเต็มที่กับ  $1s_a$  ออร์บิทัล ส่วนออร์บิทัลผสม  $\phi_b$  จะชี้ไปทางด้าน  $H_b$  และเกยกันอย่างเต็มที่กับ  $1s_b$  ออร์บิทัลตามที่แสดงในรูป 6.10



รูป 6.10 พันธะอิเล็กตรอนคู่สำหรับโมเลกุล  $BeH_2$  ที่เกิดจากออร์บิทัลผสม sp 2 ออร์บิทัล ซึ่งสมมูลกันและมีศูนย์กลางอยู่ที่นิวเคลียสของเบริลเลียม

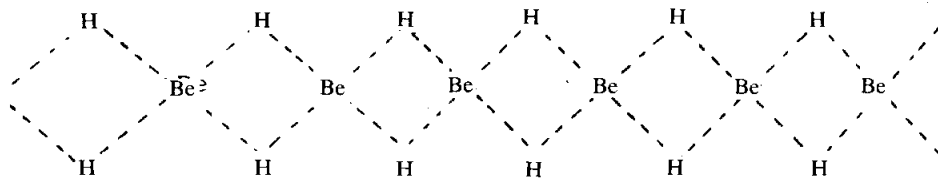
ฟังก์ชันคลื่นสำหรับบอนด์ออร์บิทัลทั้งสองของโมเลกุล  $BeH_2$  ตามทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์จึงเขียนได้ว่า

$$\psi_1 = C_1 \phi_a + C_2 1s_a \dots\dots\dots 6.7)$$

$$\psi = C_1 \phi_b + C_2 1s_b \dots\dots\dots (6.8)$$

ดังนั้น แทนที่อิเล็กตรอนทั้ง 4 ตัวในโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  จะกระจายตัวทั้งบนดิงออร์บิทัลทั้งสอง ตามที่ทำนายด้วยทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล สำหรับทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ ทำนายได้ว่าอิเล็กตรอน ทั้ง 4 จะสร้างพันธะอิเล็กตรอนคู่ 2 คู่ที่สมมูลกัน ซึ่งคล้ายกับโครงสร้างลิวิสสำหรับ  $\text{BeH}_2$  คือ  $\text{H} - \text{Be} - \text{H}$

อย่างไรก็ตาม ที่กล่าวมาแล้วทั้งหมดไม่ว่าจะอธิบายด้วยทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล หรือทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ เป็นการทำนายโครงสร้างโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  ทางทฤษฎีเท่านั้น เนื่องจาก  $\text{BeH}_2$  เป็นโมเลกุลที่เราไม่สามารถตรวจพบได้ในสภาวะอุณหภูมิและความดันปกติ โดยปกติ เบริลเลียมไฮไดรด์จะอยู่ในสภาพของแข็งที่ไฮโดรเจนอะตอมใช้อิเล็กตรอนร่วมกับเบริลเลียม อะตอมข้างเคียงในลักษณะพันธะ “สะพาน” (“bridge” bonds) ซึ่งอาจเขียนแทนได้ดังนี้ (รูป 6.11)



รูป 6.11 แสดงพันธะ “สะพาน” ในเบริลเลียมไฮไดรด์

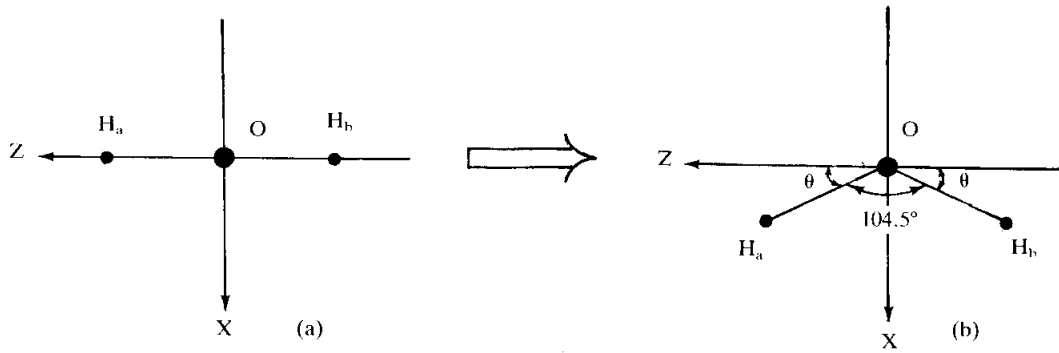
## 6.2 น้ำ

### ทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล $\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$  เป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยไฮโดรเจน 2 อะตอม เช่นเดียวกับโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  แต่โมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวน 8 ตัวขณะที่โมเลกุล  $\text{BeH}_2$  มีเพียง 4 ตัว จึงทำให้โครงสร้างของโมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  แตกต่างไปจากโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบเชิงเส้น กล่าวคือ โมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  มีโครงสร้างแบบทำมุม (bent molecules) โดยพบว่ามีมุมระหว่าง  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  มีค่าเท่ากับ  $104.5^\circ$  การอธิบายโครงสร้างดังกล่าวของโมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  เราจะเริ่มต้นด้วยการสมมติว่า ถ้าโมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  มีโครงสร้างแบบเชิงเส้น แผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  ควรจะเหมือนกับของโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  ตามรูป 6.7 เพราะออกซิเจนอะตอมมี  $2s$  และ  $2p$  เป็นวาเลนซ์ออร์บิทัลเช่นเดียวกับเบริลเลียมอะตอม นั่นคือ สถานะพื้นสำหรับโมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  เราควรแสดงการจัดอิเล็กตรอนได้ดังนี้  $(\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4$

อย่างไรก็ตามการจัดอิเล็กตรอนดังกล่าวไม่ได้มีพลังงานต่ำสุด ดังนั้น โมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  จะไม่เสถียรอยู่ในลักษณะที่มีโครงสร้างเป็นแบบเชิงเส้นตามที่สมมติซึ่งเราสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

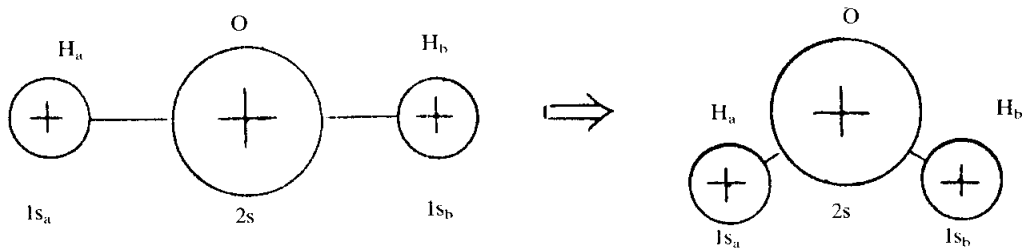




รูป 6.12 การเปลี่ยนตำแหน่งของไฮโดรเจนอะตอมทั้งสองในโมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  บนระนาบ  $xz$

การพิจารณารูป 6.12 ให้คิดว่าตอนแรกอะตอมทั้งสามอยู่บนแกน  $z$  โดยมีออกซิเจนเป็นอะตอมศูนย์กลางอยู่ที่จุดตัดระหว่างแกน  $x$  กับแกน  $z$  ต่อจากนั้นให้เลื่อนไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมออกจากแกน  $z$  ไปทางด้านบวกของแกน  $x$  โดยให้ทำมุมกับแกน  $z$  เป็นมุม  $\theta$  เท่ากัน และ มุมระหว่าง  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  เท่ากับ  $104.5^\circ$  (นั่นคือ แกน  $x$  จะแบ่งครึ่งมุมพันธะระหว่างอะตอมทั้งสาม) การทำแบบนี้ทำให้ปริมาณการเกยกันของวาเลนซ์ออร์บิทัลในโมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  ต่างไปจากโครงสร้างแบบเชิงเส้นดังนี้

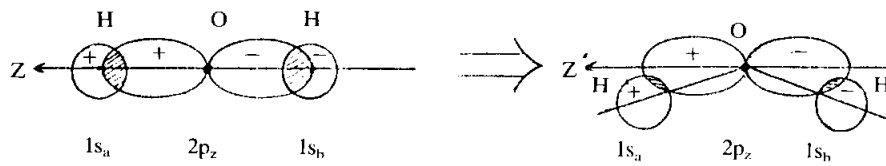
1. เนื่องจาก  $s$  ออร์บิทัลมีลักษณะทรงกลมเพราะฉะนั้นการทำมุมกันระหว่างไฮโดรเจนทั้งสองกับออกซิเจนอะตอมไม่ทำให้ปริมาณการเกยกันระหว่าง  $2s$  ของออกซิเจนกับ  $1s$  ไฮโดรเจนเปลี่ยนไปจากโครงสร้างแบบเชิงเส้น อย่างไรก็ตามการทำมุมกันทำให้ไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมอยู่ใกล้กันมากขึ้น (ดูรูป 6.13) การเกยกันระหว่าง  $1s_a$  กับ  $1s_b$  เกิดได้ดีขึ้น ทำให้  $\sigma_z$  ออร์บิทัลมีพลังงานต่ำลง (เสถียรขึ้น) เล็กน้อย



รูป 6.13 การเกยกันระหว่าง  $1s_a$  กับ  $1s_b$  เกิดได้ดีขึ้นเมื่อโมเลกุล  $\text{H}_2\text{O}$  มีโครงสร้างแบบทำมุม

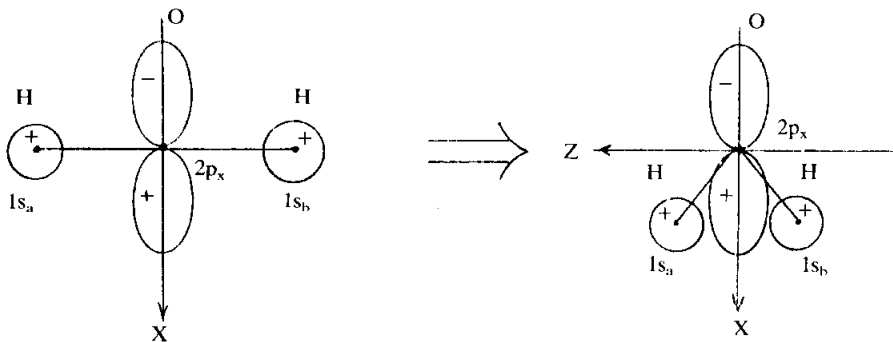
2.  $\sigma_z$  ออร์บิทัลจะมีพลังงานสูงขึ้น (เสถียรน้อยลง) เพราะการทำมุมกันทำให้มุม  $\theta$  เพิ่มขึ้น ค่า  $\cos \theta$  ลดลง ทำให้ระยะห่างระหว่างนิวเคลียสของออกซิเจนกับนิวเคลียสของไฮโดรเจน

ลดลงด้วย การแยกกันระหว่าง  $2p_z$  กับ  $1s$  ออร์บิทัลจึงเกิดได้น้อยลง เห็นได้ว่าการแยกกันระหว่าง  $2p_z$  กับ  $1s$  ออร์บิทัลจะเกิดได้มากที่สุดเมื่อนิวเคลียสของอะตอมทั้งสามอยู่บนแกน  $z$  เพราะบนแกน  $z, \theta = 0$  ค่า  $\cos \theta$  มีค่าสูงสุด = 1 (ดูรูป 6.14)



รูป 6.14 การแยกกันระหว่าง  $2p_z$  กับ  $1s$  ออร์บิทัลเกิดได้น้อยลงเมื่อโมเลกุล  $H_2O$  มีโครงสร้างแบบทำมุม

3.  $2p_x$  ออร์บิทัลซึ่งเดิมทำหน้าที่เป็นนอน-บอนดิงออร์บิทัล ( $\pi^*$ ) จะกลายเป็น  $\sigma_x$  ออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำลง เนื่องจากการทำมุมกันทำให้มีการแยกกันระหว่างด้านบวกของ  $2p_x$  ออร์บิทัลกับ  $1s$  ออร์บิทัล ดังรูป 6.15

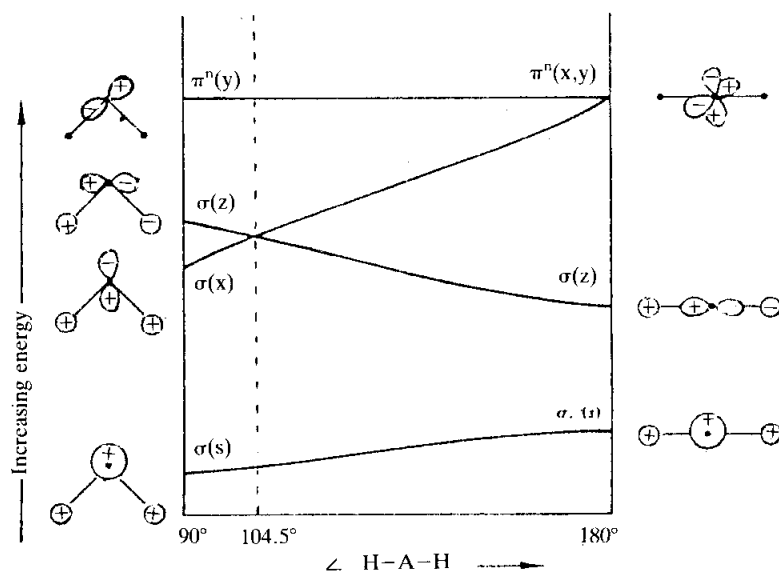


รูป 6.15 การแยกกันระหว่าง  $2p_x$  กับ  $1s$  ออร์บิทัลเมื่อโมเลกุล  $H_2O$  มีโครงสร้างแบบทำมุม

4.  $2p_y$  ออร์บิทัลยังคงทำหน้าที่เป็นนอน-บอนดิงเหมือนเดิม เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงมุม  $\theta$  เกิดขึ้นบนระนาบ  $XZ$  ซึ่งทำให้  $1s$  ออร์บิทัลยังคงตั้งฉากกับ  $2p_y$  อยู่ไม่มีการแยกกันเกิดขึ้น

โมเลกุล  $AH_2$  อื่นๆ ก็มีการเปลี่ยนแปลงที่เราสามารถอธิบายได้แบบเดียวกับโมเลกุล  $H_2O$  การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงมุมพันธะที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ เราจะรวบรวมไว้เป็นแผนภาพ ที่เรียกว่า แผนภาพสหสัมพันธ์ของวาลซ์\* (Walsh correlation diagrams) ซึ่งจะไม่เหมือนกันสำหรับโมเลกุลแต่ละชนิด แผนภาพสหสัมพันธ์ของวาลซ์สำหรับโมเลกุล  $AH_2$  แสดงได้ดังรูป 6.16

\* เราเรียกชื่อนี้เพื่อเป็นเกียรติแก่นักเคมีชาวอังกฤษชื่อ อาร์เธอร์ ดี วาลซ์ ผู้นำมาเผยแพร่ในปี ค.ศ. 1953



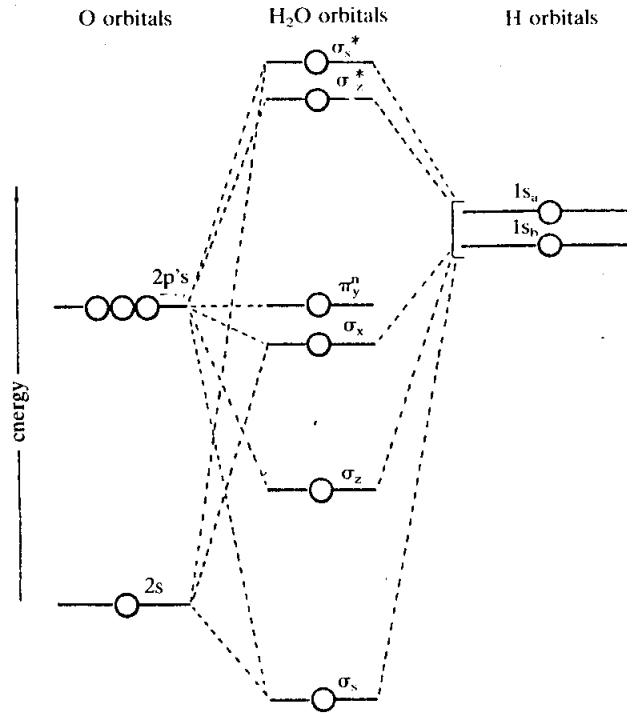
รูป 6.16 แผนภาพสหสัมพันธ์ของวาเลนซ์สำหรับโมเลกุล AH<sub>2</sub>\*\*

ถึงตอนนี้ เราสรุปได้ว่า ถ้าโครงสร้างโมเลกุลเปลี่ยนจากแบบเชิงเส้นไปเป็นแบบทำมุม โดยมีพิกัดของอะตอมทั้งสามตามที่แสดงในรูป 6.12 จะทำให้  $\sigma_s$  ออร์บิทัลมีพลังงานต่ำลง เล็กน้อย,  $\sigma_z$  มีพลังงานสูงขึ้น,  $\pi_x$  เปลี่ยนเป็น  $\sigma_x$  ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าเดิมมาก ส่วน  $\pi_y$  ยังคงมีพลังงานเท่าเดิม ดังนั้นโมเลกุล BeH<sub>2</sub> ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 4 ตัว สามารถบรรจุในบอริดออร์บิทัลได้เพียง 2 ออร์บิทัล คือ  $\sigma_s$  กับ  $\sigma_z$  จึงมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบเชิงเส้น ส่วนโมเลกุล H<sub>2</sub>O ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 8 ตัว สามารถบรรจุในโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลได้ถึง  $\pi_y$  (ดูรูป 6.16 ประกอบ) จึงมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบทำมุม โดยพบว่ามุมพันธะระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมที่มีค่า 104.5° เป็นมุมที่ทำให้โมเลกุล H<sub>2</sub>O มีพลังงานต่ำสุด (แนวเส้นประในรูป 6.16)

เห็นได้ว่า เราสามารถใช้แผนภาพสหสัมพันธ์ของวาเลนซ์ ทำนายรูปร่างเรขาคณิต หรือโครงสร้างโมเลกุล BeH<sub>2</sub> และ H<sub>2</sub>O ได้ สำหรับโมเลกุล AH<sub>2</sub> อื่นๆ เราจะทำนายรูปร่างเรขาคณิตโดยใช้แผนภาพนี้ได้เช่นกัน ทั้งนี้ให้ยึดหลักว่า “รูปร่างเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของโมเลกุลต้องเป็นรูปร่างที่มีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลทุกออร์บิทัลซึ่งมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่มีพลังงานรวมต่ำสุด” อย่างไรก็ตามเราไม่นิยมใช้วิธีนี้ในการทำนายรูปร่างโมเลกุล เพราะลักษณะการอธิบายเยิ่นเย้อต้องทำวกความกันหนากว่าที่จะสรุปได้ไม่กระชับเหมือนกับการทำนายด้วยทฤษฎี VSEPR ซึ่งจะกล่าวต่อไปในบทที่ 9

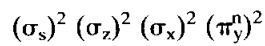
\*\* แผนภาพนี้ไม่ได้แสดงแอนติบอริดออร์บิทัล

แผนภาพแสดงระดับพลังงานสำหรับโมเลกุล H<sub>2</sub>O แสดงได้ดังรูป 6.17

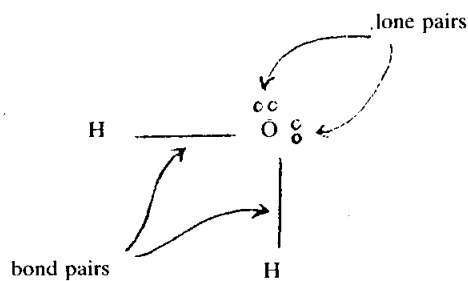


รูป 6.17 M.O. Diagram สำหรับโมเลกุล H<sub>2</sub>O

สถานะพื้นของโมเลกุล H<sub>2</sub>O เขียนได้ดังนี้



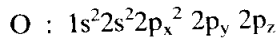
เห็นได้ว่าตามทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล อิเล็กตรอนทั้ง 8 ตัว ในโมเลกุล H<sub>2</sub>O จะแบ่งออกเป็น 4 พวง กระจายอยู่ใน 4 ออร์บิทัลที่มีพลังงานต่างกัน คือ  $\sigma_s$ ,  $\sigma_z$ ,  $\sigma_x$  และ  $\pi_y$  ในขณะที่โครงสร้างลิวอิสแบ่งอิเล็กตรอนออกเป็น 2 พวงเท่านั้น คือ อิเล็กตรอนคู่พันธะกับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (bond pairs กับ lone pairs) ดังรูป 6.18



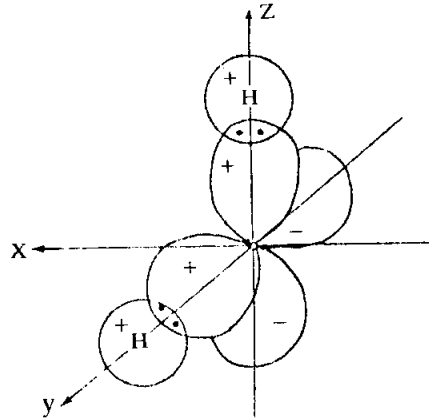
รูป 6.18 โครงสร้างลิวอิสของโมเลกุล H<sub>2</sub>O

## ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล H<sub>2</sub>O

พิจารณาการจัดอิเล็กตรอนในออกซิเจนอะตอม

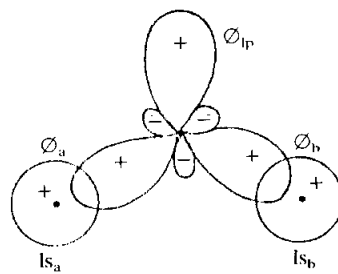


จะเห็นว่าอิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $2p_y$  และ  $2p_z$  อาจเข้าคู่กับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $1s$  ออร์บิทัลของไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมได้พันธะโคเวเลนต์เกิดขึ้นจำนวน 2 พันธะ แต่การพิจารณาแบบนี้ทำให้พันธะระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนอะตอมทำมุมกัน 90 องศา ดังรูป 6.19 ซึ่งไม่ตรงกับความเป็นจริงที่ว่ามุมพันธะระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนอะตอมมีค่าเท่ากับ 104.5 องศา



รูป 6.19 แสดงพันธะในโมเลกุล H<sub>2</sub>O ที่เกิดจากการเข้าคู่กันของอิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $2p_y$  และ  $2p_z$  ของออกซิเจนกับใน  $1s$  ของไฮโดรเจนอะตอม

ดังนั้นการอธิบายพันธะที่เกิดขึ้นในโมเลกุล H<sub>2</sub>O โดยใช้ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์เราจึงต้องคำนึงถึงไฮบริดเซชันด้วย ซึ่งเริ่มต้นด้วยการพิจารณาไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$  ของออกซิเจนอะตอม ในที่นี้ ออร์บิทัลผสม  $sp^2$  เกิดจากการผสมระหว่าง  $2s$  กับ  $2p_y$  และ  $2p_z$  ของออกซิเจนอะตอม โดย  $sp^2$  ออร์บิทัลจำนวน 2 ออร์บิทัลซึ่งไปทางไฮโดรเจนทั้งสองเพื่อเกาะกับ  $1s$  ออร์บิทัลของไฮโดรเจนได้อย่างเต็มที่ ส่วนอีกหนึ่งออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ 1 คู่ ซึ่งออกจากไฮโดรเจนอะตอมตามรูป 6.20



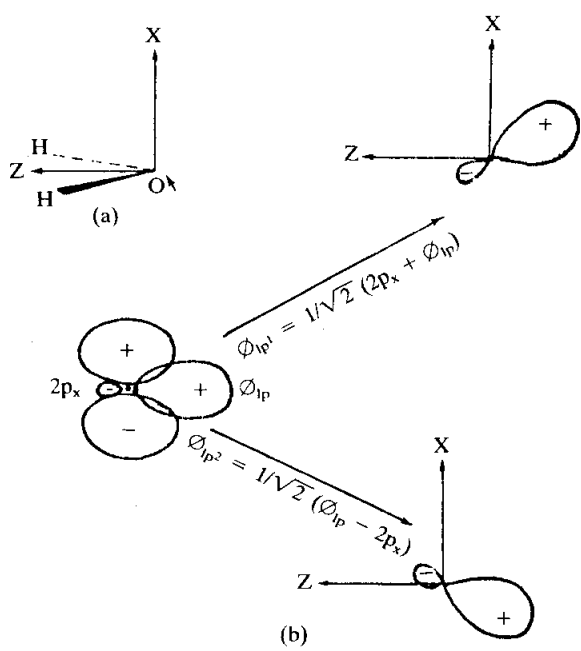
รูป 6.20 ออร์บิทัลผสม  $sp^2$  ในโมเลกุล H<sub>2</sub>O ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 พากคือ  $\phi_a$  กับ  $\phi_b$  พากหนึ่ง และ  $\phi_{lp}$  อีกพากหนึ่ง

ถึงตอนนี้โมเลกุล  $H_2O$  จะมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ 2 คู่ คือ คู่หนึ่งอยู่ในออร์บิทัลผสม  $sp^2$  ( $\phi_{ip}$ ) และอีกคู่หนึ่งอยู่ใน  $2p_x$  ออร์บิทัลซึ่งไม่สมมูลกัน เพื่อให้ออร์บิทัลทั้งสองสมมูลกัน เราต้องนำทั้ง  $\phi_{ip}$  และ  $2p_x$  มารวมกันแบบผลบวกเชิงเส้น ให้ผลที่ได้เป็น  $\phi_{ip1}$  และ  $\phi_{ip2}$  ผลบวกเชิงเส้นดังกล่าว จึงเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\phi_{ip1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{ip} + 2p_x) \quad \dots\dots\dots (6.9)$$

$$\phi_{ip2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{ip} - 2p_x) \quad \dots\dots\dots (6.10)$$

ตัวเลข  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  คือ ค่าคงที่ของการนอร์มัลไลซ์  
 การสร้าง  $\phi_{ip1}$  และ  $\phi_{ip2}$  จาก  $\phi_{ip}$  และ  $2p_x$  แสดงได้ดังรูป 6.21



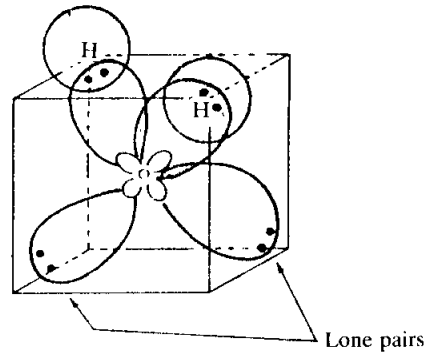
รูป 6.21 a) ระบบพิกัดสำหรับโมเลกุล  $H_2O$   
 b) การสร้าง  $\phi_{ip1}$  และ  $\phi_{ip2}$

ทั้ง  $\phi_{ip1}$  และ  $\phi_{ip2}$  เป็นออร์บิทัลผสมสำหรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่สมมูลกัน  
 อย่างไรก็ตามไม่ว่าจะพิจารณาว่าอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวทั้ง 2 คู่อยู่ใน ( $\phi_{ip}$  กับ  $2p_x$ )  
 หรือ ( $\phi_{ip1}$  กับ  $\phi_{ip2}$ ) ก็ถูกต้องเช่นกัน เพราะการกระจายความหนาแน่นรวมของอิเล็กตรอน  
 ในโมเลกุล  $H_2O$  ทั้ง 2 รูปแบบมีค่าเท่ากัน ซึ่งพิสูจน์ได้ดังนี้  
 ความหนาแน่นรวมของอิเล็กตรอนสำหรับรูปแบบ ( $\phi_{ip}$  กับ  $2p_x$ ) ได้จากอินทิเกรต  
 ทั่วทั้งปริภูมิ (space) ของฟังก์ชัน ( $\phi_{ip}^2 + 2p_x^2$ ) และสำหรับรูปแบบ ( $\phi_{ip1}$  กับ  $\phi_{ip2}$ ) ได้จากการ

อินทิเกรตทั่วทั้งปริภูมิของฟังก์ชัน ( $\phi_{1p_1}^2 + \phi_{1p_2}^2$ ) โดยการแทนค่า  $\phi_{1p_1}$  และ  $\phi_{1p_2}$  จากสมการ (6.9) และ (6.10) จะได้ว่า

$$\begin{aligned} (\phi_{1p_1}^2 + \phi_{1p_2}^2) &= \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1p} + 2p_x) \right]^2 + \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1p} - 2p_x) \right]^2 \\ &= \phi_{1p}^2 + 2p_x^2 \end{aligned}$$

เห็นได้ว่าความหนาแน่นรวมของอิเล็กตรอนทั้งสองรูปแบบเหมือนกัน  
 ออร์บิทัลผสมสำหรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่สมมูลกัน และ สำหรับอิเล็กตรอนคู่พันธะที่  
 สมมูลกันแสดงได้ดังรูป 6.22



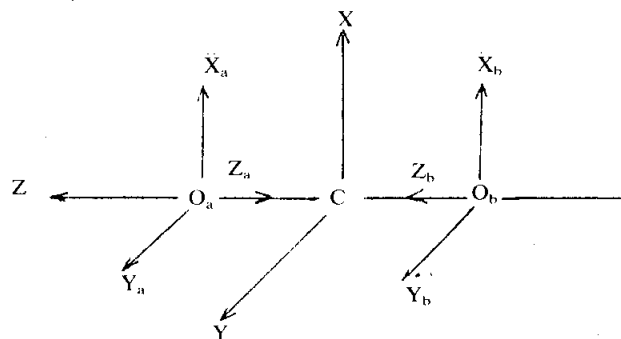
รูป 6.22 แสดงการสร้างพันธะระหว่างออร์บิทัลผสมของออกซิเจนกับ  $1s$  ออร์บิทัลของไฮโดรเจน และ ออร์บิทัลผสมสำหรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวสมมูลกัน

### 6.3 คาร์บอนไดออกไซด์

โมเลกุล  $CO_2$  เป็นตัวอย่างหนึ่งของโมเลกุลแบบเชิงเส้นที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $B-A-B$  โดยทั้งอะตอม  $A$  และ  $B$  มี  $ns$  และ  $np$  เป็นวาเลนซ์ออร์บิทัล

ทฤษฎีโมเลกุลออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล  $CO_2$

ระบบพิกัดสำหรับโมเลกุล  $CO_2$  แสดงได้ดังรูป 6.23



รูป 6.23 พิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับโมเลกุล  $CO_2$

ส่วนวาเลนซ์ออร์บิทัลและวาเลนซ์อิเล็กตรอนของคาร์บอนและออกซิเจนอะตอมแสดงได้ดังนี้



เนื่องจาก 2s ออร์บิทัลของออกซิเจนอะตอมมีพลังงานต่ำกว่า 2p ออร์บิทัลมาก (พลังงานของ 2s = -32.3 eV, พลังงานของ 2p = -15.8 eV) เราจึงไม่นำมาคิดในการเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของโมเลกุล CO<sub>2</sub> แต่มันจะรวมกันเองแบบผลบวกเชิงเส้นได้เป็นนอนบอนดิง-ออร์บิทัลจำนวน 2 ออร์บิทัลคือ

$$\sigma_1^n = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a + 2s_b) \quad \dots\dots\dots (6.11)$$

$$\sigma_2^n = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a - 2s_b) \quad \dots\dots\dots (6.12)$$

การเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับซิกมาออร์บิทัลของโมเลกุล CO<sub>2</sub> เราเขียนได้ในทำนองเดียวกับโมเลกุล BeH<sub>2</sub> เพียงแต่เปลี่ยนจาก 1s ของไฮโดรเจนอะตอมเป็น 2p<sub>z</sub> ของออกซิเจนอะตอมได้ดังนี้

$$\psi_{\sigma_s} = C_1 2s + C_2 (2z_a + 2z_b) \quad \dots\dots\dots (6.13)$$

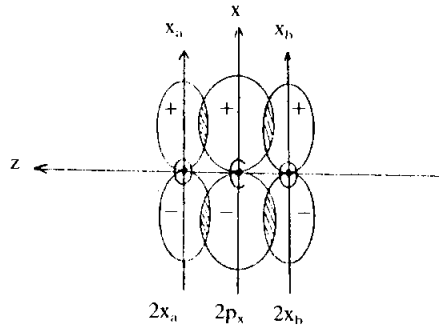
$$\psi_{\sigma_s}^* = C_3 2s - C_4 (2z_a + 2z_b) \quad \dots\dots\dots (6.14)$$

$$\psi_{\sigma_z} = C_5 2p_z + C_6 (2z_a - 2z_b) \quad \dots\dots\dots (6.15)$$

$$\psi_{\sigma_z}^* = C_7 2p_z - C_8 (2z_a - 2z_b) \quad \dots\dots\dots (6.16)$$

สำหรับพายออร์บิทัลจะเกิดจากการรวมระหว่าง 2p<sub>x</sub> และ 2p<sub>y</sub> ออร์บิทัลของอะตอมทั้งสาม โดย 2p<sub>x</sub> ของคาร์บอนมาเกี่ยวกับ SALC ที่เหมาะสมระหว่าง 2p<sub>x</sub> ของออกซิเจนทั้งสอง และ 2p<sub>y</sub> ของคาร์บอนมาเกี่ยวกับ SALC ที่เหมาะสมระหว่าง 2p<sub>y</sub> ของออกซิเจนทั้งสอง ดังรูป 6.24 ซึ่งแสดงเฉพาะการเกยกันระหว่าง 2p<sub>x</sub> ออร์บิทัลของคาร์บอนกับออกซิเจนทั้งสอง (การเกยกันระหว่าง 2p<sub>y</sub> ของอะตอมทั้งสามก็แสดงได้แบบเดียวกัน)





รูป 6.24 การเกยกันระหว่าง  $2p_x$  ออร์บิทัลของคาร์บอนกับออกซิเจนอะตอมทั้งสอง

SALC ระหว่าง  $2p_x$  และ  $2p_y$  ของออกซิเจนเราเขียนได้ว่า

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2x_a + 2x_b) \dots\dots\dots (6.17)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2x_a - 2x_b) \dots\dots\dots (6.18)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2y_a + 2y_b) \dots\dots\dots (6.19)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2y_a - 2y_b) \dots\dots\dots (6.20)$$

แต่ SALC ที่เหมาะสมระหว่าง  $2p_x$  และ  $2p_y$  สำหรับการสร้างพายออร์บิทัลคือ  $\phi_1$  และ  $\phi_3$  ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นของพายออร์บิทัลจึงเขียนได้ดังต่อไปนี้

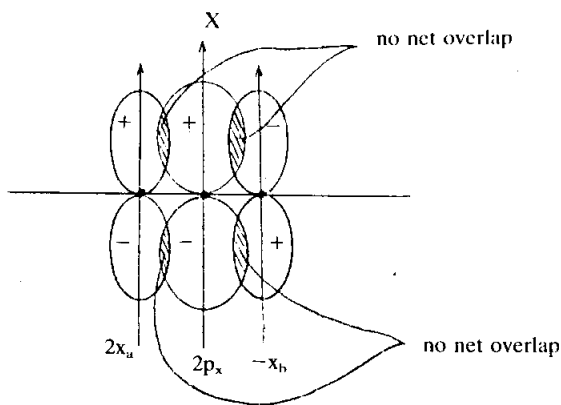
$$\psi_{\pi_x} = C_9 2p_x + C_{10} (2x_a + 2x_b) \dots\dots\dots (6.21)$$

$$\psi_{\pi_x}^* = C_{11} 2p_x - C_{12} (2x_a + 2x_b) \dots\dots\dots (6.22)$$

$$\psi_{\pi_y} = C_{13} 2p_y + C_{14} (2y_a + 2y_b) \dots\dots\dots (6.23)$$

$$\psi_{\pi_y}^* = C_{15} 2p_y - C_{16} (2y_a + 2y_b) \dots\dots\dots (6.24)$$

สำหรับ  $\phi_2$  และ  $\phi_4$  เป็น SALC ที่เกยกับ  $2p_x$  และ  $2p_y$  ของคาร์บอนแล้ว ทำให้ปริมาณการเกยรวมทั้งหมดมีค่าเป็นศูนย์ จึงทำหน้าที่เป็น นอนบอนดิงออร์บิทัลตามรูป 6.25



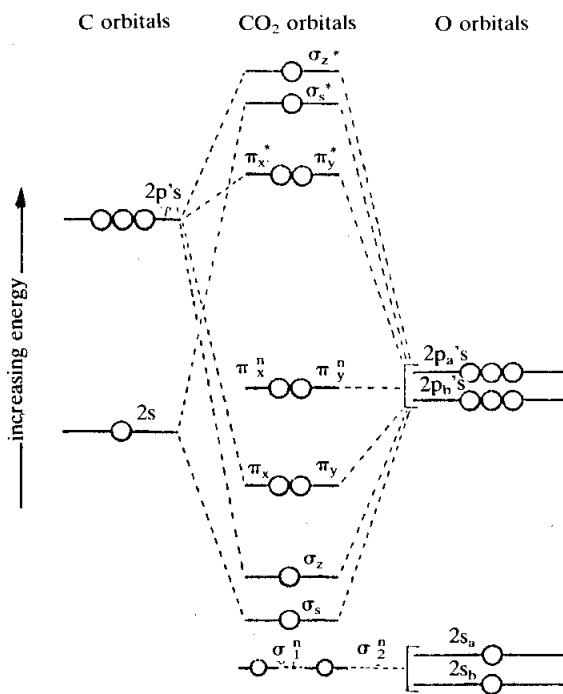
รูป 6.25 แสดงปริมาณการเกยรวมที่มีค่าเป็นศูนย์ระหว่าง  $2p_x$  ของคาร์บอนกับ  $(2x_a - 2x_b)$  ของออกซิเจน

ดังนั้นสมการ (6.18) และ (6.20) เราอาจเขียนแทนด้วยฟังก์ชันคลื่นที่นอร์มัลไลซ์แล้วได้ว่า

$$\psi_{\pi_x}^n = \frac{1}{\sqrt{2}} (2x_a - 2x_b) \dots\dots\dots (6.25)$$

$$\psi_{\pi_y}^n = \frac{1}{\sqrt{2}} (2y_a - 2y_b) \dots\dots\dots (6.26)$$

ถึงตอนนี้เราสามารถเขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับโมเลกุล  $CO_2$  ได้ดังนี้

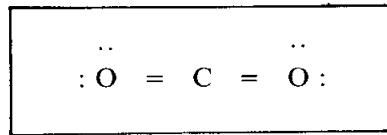


รูป 6.26 M.O.Diagram สำหรับโมเลกุล  $CO_2$

เป็นที่น่าสังเกตว่า ถึงแม้  $2s_a$  และ  $2s_b$  ไม่ได้ถูกใช้ในการสร้างโมเลกุลาร์ออร์บิทัล แต่เนื่องจากแผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัล ต้องแสดงระดับพลังงานของออร์บิทัลอะตอมด้วย เราจึงต้องแสดงระดับพลังของ  $\sigma_1$  และ  $\sigma_2$  ไว้ตรงกลางส่วนล่างสุดของแผนภาพด้วย โมเลกุล  $CO_2$  มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวน 16 ตัว จึงเขียนสถานะพื้นได้ดังนี้

$$(\sigma_1^n)^2 (\sigma_2^n)^2 (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_{x,y})^4$$

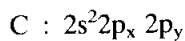
ซึ่งจะเห็นว่า มีอิเล็กตรอน 4 ตัวในซิกมาออร์บิทัล และ 4 ตัวในพายออร์บิทัล ดังนั้นโมเลกุล  $CO_2$  จึงมี 2 พันธะซิกมา และ 2 พันธะพายตรงกับโครงสร้างลิวอิสของ  $CO_2$



รูป 6.27 โครงสร้างลิวอิสของโมเลกุล  $CO_2$

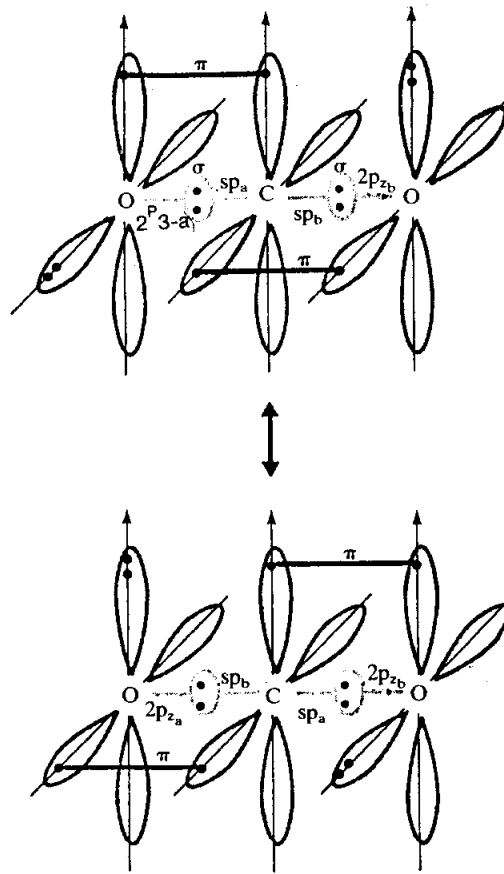
### ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล $CO_2$

พิจารณาการจัดอิเล็กตรอนในวาเลนซ์ออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอม ซึ่งเป็นอะตอมศูนย์กลาง



ไฮบริดเซชันที่เกิดขึ้นเป็นแบบ sp ซึ่งเกิดจากการผสมระหว่าง  $2s$  กับ  $2p_z$  ออร์บิทัลหลังจากที่เลื่อนอิเล็กตรอนหนึ่งตัวจาก  $2s$  ขึ้นไปยัง  $2p_z$  ที่ว่าง พันธะซิกมาในโมเลกุล  $CO_2$  เกิดจากการแยกกันระหว่างออร์บิทัลผสม sp กับ  $2p_z$  ของออกซิเจนอะตอมทั้งสอง ( $2z_a$  กับ  $2z_b$ ) ส่วนพันธะพายเกิดจากการแยกกันระหว่าง  $2p_x$  ของคาร์บอนกับ  $2x_a$  หรือ  $2x_b$  และการแยกกันระหว่าง  $2p_y$  ของคาร์บอนกับ  $2y_a$  หรือ  $2y_b$

การสร้างทั้งพันธะซิกมาและพันธะพายดังกล่าวแสดงได้ดังรูป 6.28



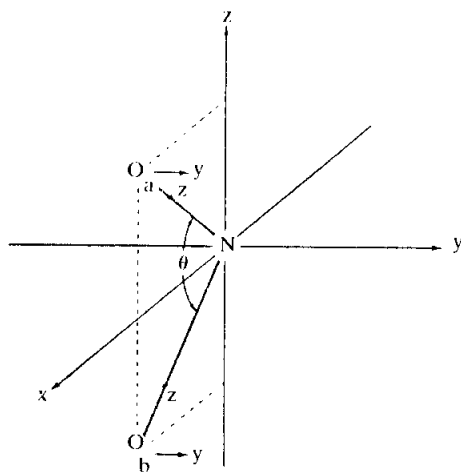
รูป 6.28 โครงสร้างวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล  $\text{CO}_2$

จะเห็นว่า การอธิบายด้วยทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สามารถทำนายการเกิดพันธะซิกมา และ พันธะพายได้อย่างละ 2 พันธะ ซึ่งสอดคล้องกับการอธิบายด้วยทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลตามที่กล่าวแล้ว

#### 6.4 ไนโตรเจนไดออกไซด์

โมเลกุล  $\text{NO}_2$  เป็นตัวอย่างหนึ่งของโมเลกุลแบบทำมุมที่มีทั้งพันธะซิกมาและพันธะพาย ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล  $\text{NO}_2$

ในการกำหนดแกนเพื่อแสดงพิกัดของอะตอมทั้งสาม เราเริ่มต้นกำหนดให้ไนโตรเจน-อะตอมอยู่ที่จุดกำเนิดของพิกัดคาร์ทีเซียน และ ออกซิเจนทั้งสองอะตอมอยู่ในแนวแกน z ต่อจากนั้นให้เลื่อนออกซิเจนทั้งสองออกจากแกน z มาตามระนาบ zx ให้ห่างจากแกน x เป็นระยะเท่ากัน โดยมีมุมพันธะ  $\text{O}-\text{N}-\text{O}$  เท่ากับ  $\theta$  และ แกน x แบ่งครึ่งมุม  $\theta$  ตามรูป 6.29



รูป 6.29 พิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับโมเลกุล NO<sub>2</sub>

พันธะซิกมาที่เกิดขึ้นในโมเลกุล NO<sub>2</sub> เกิดในทำนองเดียวกับโมเลกุล H<sub>2</sub>O กล่าวคือ มีการสร้าง  $\sigma_s, \sigma_z, \sigma_x, \sigma_z^*$  และ  $\sigma_x^*$  ออร์บิทัลจาก  $2s, 2p_x, 2p_z$  ของไนโตรเจนอะตอมกับ  $2z_a$  และ  $2z_b$  ของออกซิเจนอะตอม ส่วนพายออร์บิทัลได้จากการรวมระหว่าง  $2p_y$  ออร์บิทัลของไนโตรเจนกับ SALC ระหว่าง  $2y_a$  และ  $2y_b$  แบบ  $(2y_a + 2y_b)$  ของออกซิเจน นั่นคือ เราเขียนฟังก์ชันคลื่นของ  $\pi_y$  และ  $\pi_y^*$  ได้ว่า

$$\psi_{\pi_y} = C_1 2p_y + C_2 (2y_a + 2y_b) \dots\dots\dots (6.25)$$

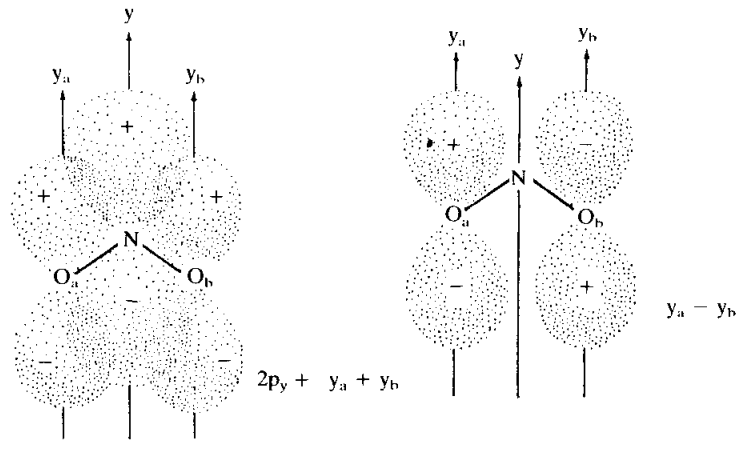
$$\psi_{\pi_y^*} = C_3 2p_y - C_4 (2y_a + 2y_b) \dots\dots\dots (6.26)$$

สำหรับ SALC ระหว่าง  $2y_a$  และ  $2y_b$  แบบ  $(2y_a - 2y_b)$  จะทำหน้าที่เป็นนอนบอนดิงออร์บิทัล ซึ่งมีฟังก์ชันคลื่นเป็นดังนี้

$$\psi_{\pi_y^0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2y_a - 2y_b) \dots\dots\dots (6.27)$$

โดย  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  คือ ค่าคงที่ของการนอร์มัลไลซ์

การสร้างพายออร์บิทัล และ นอนบอนดิงออร์บิทัลที่เกิดจาก  $2p_y$  ในโมเลกุล NO<sub>2</sub> แสดงได้ดังรูป 6.30



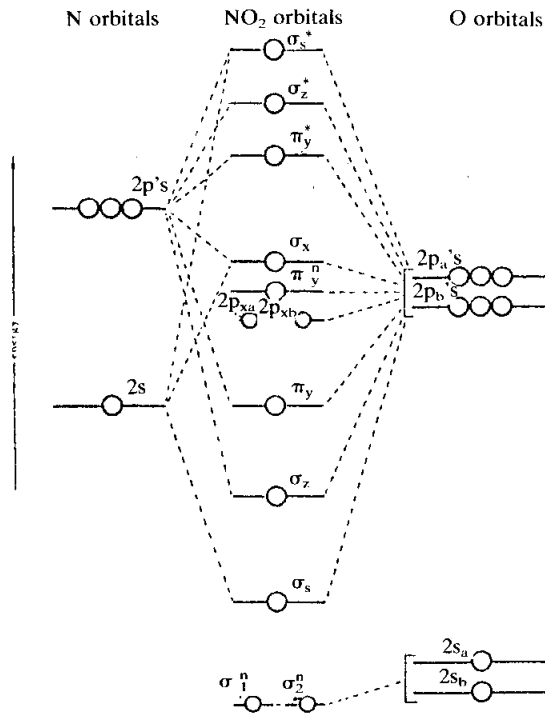
รูป 6.30 พายออร์บิทัล และ นอนบอนดิงออร์บิทัลที่เกิดจาก 2p<sub>y</sub> ในโมเลกุล NO<sub>2</sub>

นอกจากนี้ 2s<sub>a</sub>, 2s<sub>b</sub>, 2x<sub>a</sub> และ 2x<sub>b</sub> ของออกซิเจนก็ทำหน้าที่เป็นนอนบอนดิงออร์บิทัลเช่นกัน โดย 2s<sub>a</sub> กับ 2s<sub>b</sub> จะรวมกันเองแบบผลบวกเชิงเส้นได้ดังนี้

$$\sigma_1^n = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a + 2s_b) \quad \dots\dots\dots (6.28)$$

$$\sigma_2^n = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s_a - 2s_b) \quad \dots\dots\dots (6.29)$$

แผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล NO<sub>2</sub> แสดงได้ดังรูป 6.31



รูป 6.31 M.O. Diagram สำหรับโมเลกุล NO<sub>2</sub>

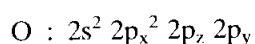
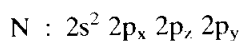
โมเลกุล  $\text{NO}_2$  มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมด 17 ตัว ดังนั้นเราเขียนสถานะพื้นของโมเลกุล  $\text{NO}_2$  ได้ว่า

$$(\sigma_1^n)^2 (\sigma_2^n)^2 (\sigma_3)^2 (\sigma_4)^2 (\pi_y)^2 (2x_a)^2 (2x_b)^2 (\pi_y^n)^2 (\sigma_x)$$

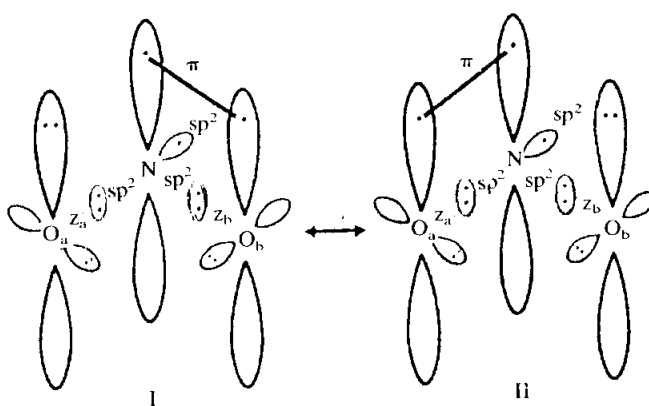
จะเห็นว่าโมเลกุล  $\text{NO}_2$  มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ใน  $\sigma_x$  หนึ่งตัว มันจึงมีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก เป็นแบบพาราแมกเนติก นอกจากนี้สถานะพื้นดังกล่าวยังบอกให้ทราบอีกว่า โมเลกุล  $\text{NO}_2$  มี 2 พันธะซิกมากับ 1 พันธะพาย

### ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล $\text{NO}_2$

พิจารณาการจัดอิเล็กตรอนในวาเลนซ์ออร์บิทัลของไนโตรเจน และออกซิเจน



ไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$  ที่เกิดขึ้นในโมเลกุล  $\text{NO}_2$  เกิดจากการผสมระหว่าง  $2s$ ,  $2p_x$  และ  $2p_z$  ออร์บิทัลของไนโตรเจนอะตอม ออร์บิทัลผสม  $sp^2$  ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่จะมาอยู่กับ  $2z_a$  และ  $2z_b$  ของออกซิเจนทั้งสองอะตอม ซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่เช่นกันได้พันธะซิกมาเกิดขึ้น จำนวน 2 พันธะ สำหรับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $2p_y$  จะมาเข้าคู่กับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $2y_a$  หรือ  $2y_b$  ของ  $O_a$  หรือ  $O_b$  ดังนั้นโครงสร้างวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล  $\text{NO}_2$  อาจเขียนแทนได้ 2 แบบดังนี้



รูป 6.32 โครงสร้างวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล  $\text{NO}_2$

คุณสมบัติของโมเลกุลที่ประกอบด้วย 3 อะตอมทั้งแบบเชิงเส้นและแบบทำมุมบางโมเลกุล  
ได้รวบรวมไว้แล้วในตาราง 6.1 และตาราง 6.2

ตาราง 6.1 คุณสมบัติของโมเลกุลที่ประกอบด้วย 3 อะตอมแบบเชิงเส้น

Molecule	Ground state	Bond	Bond length, A	Bond energies, kcal/mole
BeBr <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	BrBe-Br Be-Br		89(BE)
BeCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	ClBe-Cl Be-Cl	1.74	147(DE) 109(BE)
BeI <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	IBe-I Be-I		69(BE)
CO <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	OC-O C-O	1.162	127(DE) 192(BE)
COS	<sup>1</sup> Σ	OC-S	1.561	128(DE)
CS <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	SC-S C-S	1.554	128(BE)
CSe <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	C-Se		112(BE)
CaCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	ClCa-Cl Ca-Cl	2.54	176(DE) 113(BE)
CdBr <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	BrCd-Br	2.39	76(DE)
CdCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	ClCd-Cl	2.23	84(DE)
CdI <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	ICd-I	2.58	50(DE)
HCN	<sup>1</sup> Σ	HC-N H-CN	1.153 1.066	207(DE) 114(DE)
HgBr <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	BrHg-Br Hg-Br	2.43	72(DE) 44(BE)
HgBrI	<sup>1</sup> Σ	BrHg-I		64(DE)
HgCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	ClHg-Cl Hg-Cl	2.30	81(DE) 54(BE)
HgClBr	<sup>1</sup> Σ	BrHg-Cl		77(DE)
HgClI	<sup>1</sup> Σ	IHg-Cl ClHg-I		75(DE) 63(DE)



ตาราง 6.1 คุณสมบัติของโมเลกุลที่ประกอบด้วย 3 อะตอมแบบเชิงเส้น (ต่อ)

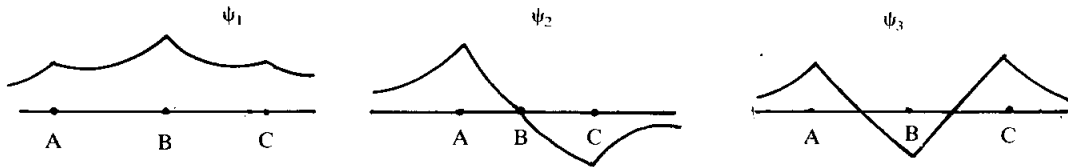
Molecule	Ground state	Bond	Bond length, Å	Bond energies, kcal/mole
HgF <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	FHg-F Hg-F		100(DE) 66(BE)
HgI <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	IHg-I Hg-I	2.60	60(DE) 35(BE)
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>1</sup> Σ	N-O	1.10	
MgCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	ClMg-Cl Mg-Cl	2.18	136(DE) 99(BE)
SiS <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	Si-S		70(BE)
ZnCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	ClZn-Cl	2.12	96(DE)
ZnI <sub>2</sub>	<sup>1</sup> Σ	IZn-I		53(DE)

ตาราง 6.2 คุณสมบัติของโมเลกุลที่ประกอบด้วย 3 อะตอมแบบทำมุมบางโมเลกุล

AB <sub>2</sub> Molecule	B-A-B angle, deg	Bond	Bond length, Å	Bond energies, kcal/mole
H <sub>2</sub> O	105	HO-H O-H	0.958	117.5(DE) 110.6(BE)
H <sub>2</sub> S	92	H-SH H-S	1.334	90(DE) 83(BE)
H <sub>2</sub> Se	91	H-Se	1.47	66(BE)
H <sub>2</sub> Te	90	H-Te		57(BE)
HOCl	113	HO-Cl		60(DE)
HOBr		HO-Br		56(DE)
HOI		HO-I		56(DE)
OF <sub>2</sub>	102	O-F	1.41	45.3(BE)
OCl <sub>2</sub>	115	O-Cl	1.68	49(BE)
ClO <sub>2</sub>	117	OCl-O Cl-O	1.484	57(DE) 60(BE)
BrO <sub>2</sub>		O-BrO Br-O		70(DE) 60(BE)
NO <sub>2</sub>	132	O-NO	1.20	72 (DE)
NOCl	116	Cl-NO	1.95	37 (DE)
NOBr	117	Br-NO	2.14	28 (DE)
SO <sub>2</sub>	120	S-O	1.43	119 (BE)
SeCl <sub>2</sub>		Se-Cl		58 (BE)
O <sub>3</sub>	117	O-O	1.278	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	115	N-O	1.24	

## แบบฝึกหัดบทที่ 6

1. จงอธิบายการสร้างพันธะในโมเลกุล  $\text{HF}_2^-$  ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเชิงเส้นโดยใช้ทฤษฎีโมเลกุลออร์บิทัล (ให้เขียนฟังก์ชันคลื่นแบบ LCAO-MO)
2. จงเขียนรูปแสดงการกระจายของอิเล็กตรอนในซิกมาออร์บิทัลของโมเลกุล  $\text{BeH}_2$  และระบุจำนวนบัพในแต่ละออร์บิทัล พร้อมทั้งเปรียบเทียบระดับพลังงานของแต่ละออร์บิทัลด้วย
3. ไฮโดรเจน 3 อะตอมมารวมตัวกันเป็นโมเลกุล  $\text{H}_3$  มีโครงสร้างเป็นแบบเชิงเส้น โมเลกุลออร์บิทัลของมันประกอบด้วย  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  และ  $\psi_3$  ดังรูป



ถ้าระยะห่างระหว่างนิวเคลียส A กับนิวเคลียส B มีค่าเท่ากับระยะห่างระหว่างนิวเคลียส B กับนิวเคลียส C ( $R_{AB} = R_{BC}$ ) โดยอาศัยทฤษฎีโมเลกุลออร์บิทัล

- ก) จงเขียนสมการแสดงค่าฟังก์ชันคลื่น  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  และ  $\psi_3$
  - ข) เขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานของฟังก์ชันคลื่นทั้ง 3 ในข้อ ก) พร้อมทั้งบรรจุอิเล็กตรอนลงในแผนภาพ
  - ค) บอกคุณสมบัติทางแม่เหล็กของโมเลกุล  $\text{H}_3$
  - ง) โอกาสพบอิเล็กตรอนตรงนิวเคลียส B ใน  $\psi_2$  มีค่าเป็นเท่าใด
4. แผนภาพสหสัมพันธ์ของวาลซ์ คืออะไร มีประโยชน์อย่างไร
  5. ทั้งออกซิเจนและกำมะถันเป็นอะตอมในกรุป VI เหมือนกัน แต่ทำไมมุมพันธะ  $\text{HOH}$  ในโมเลกุลน้ำจึงไม่ใช่ 90 องศา ในขณะที่มุมพันธะ  $\text{HSH}$  ในโมเลกุล  $\text{H}_2\text{S}$  มีค่าใกล้เคียง 90 องศา
  6. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกไซด์คูตแม่เหล็กติดหรือไม่ เพราะเหตุใด



หลุยส์ เดอ บรอยล์ เกิดในปี 1892 ศึกษาสาขาประวัติศาสตร์เป็นวิชาเอกในระดับปริญญาตรีตอนต้นปี 1910 เขาเริ่มสนใจทางวิทยาศาสตร์เมื่อได้รับมอบหมายให้ทำงานด้านการติดต่อสื่อสารทางวิทยุระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 1 เดอ บรอยล์ ได้รับปริญญาเอกทางวิทยาศาสตร์จากมหาวิทยาลัยปารีสในปี 1924 และทำหน้าที่ศาสตราจารย์ทางฟิสิกส์เชิงทฤษฎีที่นั่นตั้งแต่ปี 1932 จนกระทั่งเกษียณอายุ เขาได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี 1929