

บทที่ 7

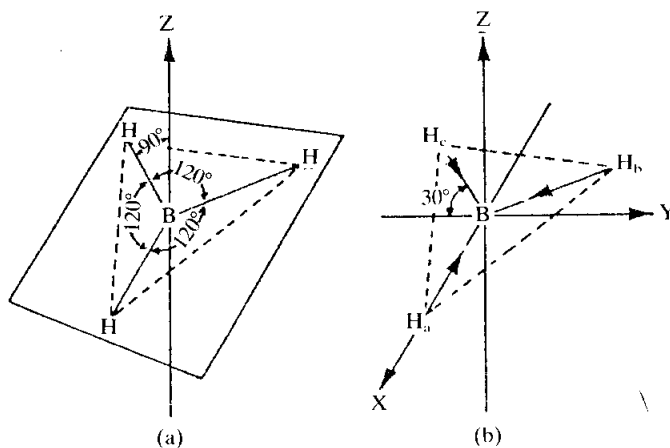
โครงสร้างสามเหลี่ยมบนระนาบและเตตราฮีดรอล

โมเลกุลที่ประกอบด้วย 4 หรือ 5 อะตอมอาจมีโครงสร้างเป็นแบบสามเหลี่ยมบนระนาบหรือ เตตราฮีดรอลตามลำดับ โมเลกุลที่มีโครงสร้างทั้งสองแบบนี้ก็เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งของโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมจำนวนมากว่า 2 อะตอมขึ้นไป ตัวอย่างโมเลกุลที่มีโครงสร้างแบบสามเหลี่ยมบนระนาบ เช่น BH_3 , BF_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, SO_3 , NO_3^- , CO_3^{2-} เป็นต้น ตัวอย่างโมเลกุลที่มีโครงสร้างแบบเตตราฮีดรอล เช่น CH_4 , CF_4 , CCl_4 , SnCl_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, SO_4^{2-} เป็นต้น แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะโบเรนกับมีเทน

7.1 โบเรน

ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล BH_3

การตั้งแกนเพื่อกำหนดทิศทางของแต่ละอะตอมในโมเลกุล BH_3 แสดงได้ดังรูป 7.1



รูป 7.1 พิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับโมเลกุล BH_3

วาเลนซ์ออร์บิทัลของโบรอนที่ใช้ในการสร้างโมเลกุลาร์ออร์บิทัลคือ 2s กับ 2p ออร์บิทัล ส่วนของไฮโดรเจนอะตอมทั้งสามใช้ $1s_a$, $1s_b$ และ $1s_c$ เป็นวาเลนซ์ออร์บิทัล ชั้นแรกสุดเราต้องสร้าง symmetry-adapted linear combination (SALC) ที่เหมาะสมระหว่าง 1s ออร์บิทัลทั้งสาม

ของไฮโดรเจนอะตอมเสียก่อน เนื่องจาก 2s ออร์บิทัลของโบรอนมีลักษณะทรงกลมที่มีเครื่องหมายบวกอย่างเดียว ดังนั้น SALC ที่เหมาะสมระหว่าง 1s ออร์บิทัล เราเขียนได้ว่า

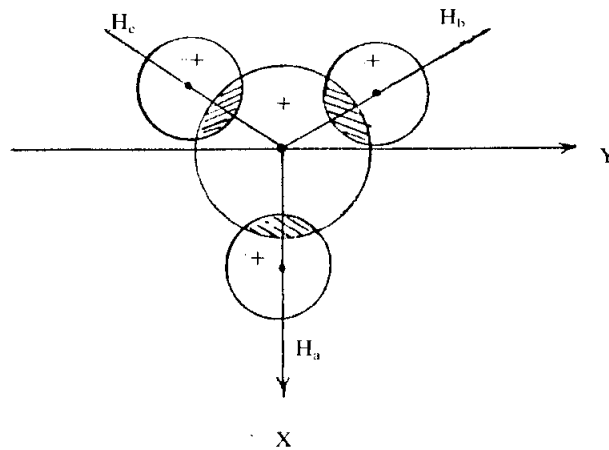
$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (1s_a + 1s_b + 1s_c) \quad \dots\dots\dots (7.1)$$

โดยค่า $\frac{1}{\sqrt{3}}$ เป็นค่าคงที่ของการนอร์มัลไลซ์
 ต่อจากนี้ SALC ตามสมการ (7.1) จะรวมกับ 2s ของโบรอนซึ่งเขียนแทนด้วยฟังก์ชันคลื่นนี้ได้
 ดังนี้

$$\psi_{\sigma_s} = C_1 2s + C_2 (1s_a + 1s_b + 1s_c) \quad \dots\dots\dots (7.2)$$

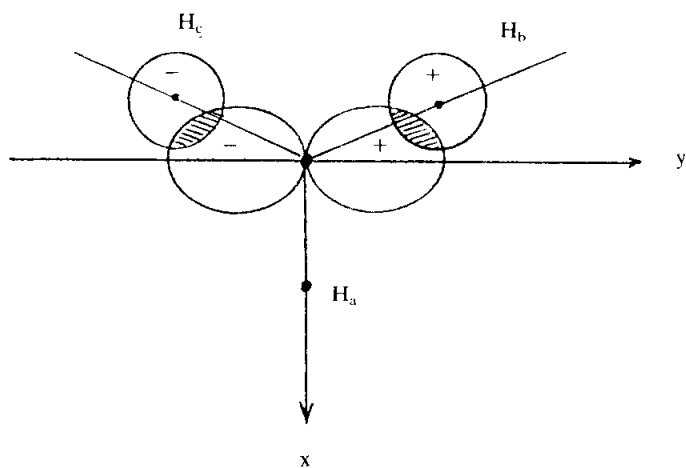
$$\psi_{\sigma_s}^* = C_3 2s - C_4 (1s_a + 1s_b + 1s_c) \quad \dots\dots\dots (7.3)$$

และการแยกกันระหว่าง 2s ของโบรอนกับ SALC ของไฮโดรเจนแสดงได้ดังรูป 7.2



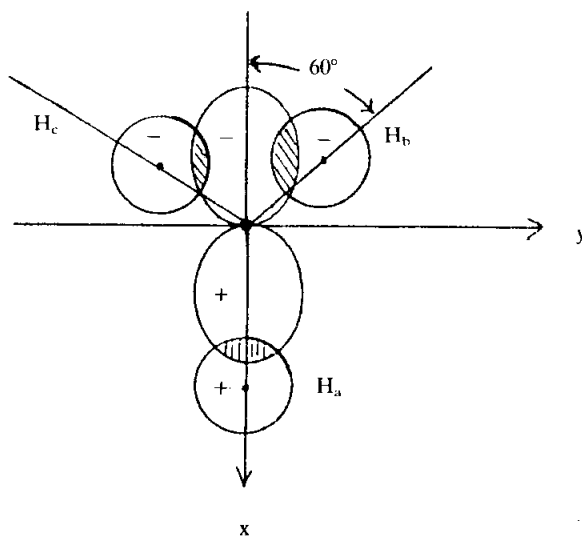
รูป 7.2 การแยกกันระหว่าง 2s ของโบรอนกับ 1s ของไฮโดรเจนทั้งสามอะตอมในโมเลกุล BH₃

ต่อไปให้พิจารณาโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่เกิดจาก 2p ออร์บิทัลของโบรอน จากรูป 7.1 จะเห็นว่า ไฮโดรเจนอะตอมทั้งสามและโบรอนอยู่บนระนาบ xy ซึ่งตั้งฉากกับแกน z ดังนั้น การแยกกันระหว่าง 1s ออร์บิทัล กับ 2p_z มีค่าเป็นศูนย์ นั่นคือ 2p_z ออร์บิทัลของโบรอนในโมเลกุล BH₃ จะทำหน้าที่เป็นนอนบอนดิงออร์บิทัล คราวนี้ถ้าพิจารณา 2p_x และ 2p_y ออร์บิทัล เนื่องจาก H_a อยู่บนแกน x ทำให้ 1s_a ตั้งฉากกับ 2p_y และปริมาณการแยกรวมระหว่าง 1s_a กับ 2p_y มีค่าเป็นศูนย์ σ_y และ σ_y* ออร์บิทัลจึงเกิดจากการรวมแบบผลบวกเชิงเส้นระหว่าง 2p_y, 1s_b และ 1s_c เท่านั้น ตามรูป 7.3



รูป 7.3 การเทียบกันระหว่าง $2p_y$ ของโบรอนกับ $1s$ ของไฮโดรเจนในโมเลกุล BH_3

ส่วน σ_x และ σ_x^* เกิดจากการรวมแบบผลบวกเชิงเส้นระหว่าง $2p_x$, $1s_a$, $1s_b$ และ $1s_c$ โดยปริมาณของ $1s_a$ ที่ใช้ในการเทียบกับ $2p_x$ จะมากกว่าปริมาณของ $1s_b$ และ $1s_c$ กล่าวคือ $1s_a$ เกยได้เต็มที่กับด้านบวกของ $2p_x$ ในขณะที่ $1s_b$ กับ $1s_c$ เกยทำมุม 60 องศาทางด้านลบของ $2p_x$ ตามรูป 7.4



รูป 7.4 การเทียบกันระหว่าง $2p_x$ ของโบรอนกับ $1s$ ของไฮโดรเจนในโมเลกุล BH_3

SALC ที่เหมาะสมสำหรับใช้เทียบกับ $2p_y$ ของโบรอนคือ

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_b - 1s_c) \dots\dots\dots (7.4)$$

ส่วน SALC ที่เหมาะสมสำหรับใช้เกี่ยวกับ $2p_x$ ของโบรอน คือ

$$\phi_3 = A s_a - B (s_b + s_c) \quad \dots \dots \dots (7.5)$$

โดย $A > B$

ดังนั้นจึงมีออร์บิทัลที่เกิดจาก $2p_x$ และ $2p_y$ ของโบรอน จึงเขียนแทนด้วยฟังก์ชันคลื่นได้ดังต่อไปนี้

$$\psi_{\sigma_y} = C_5 2p_y + C_6 (s_b - s_c) \quad \dots \dots \dots (7.6)$$

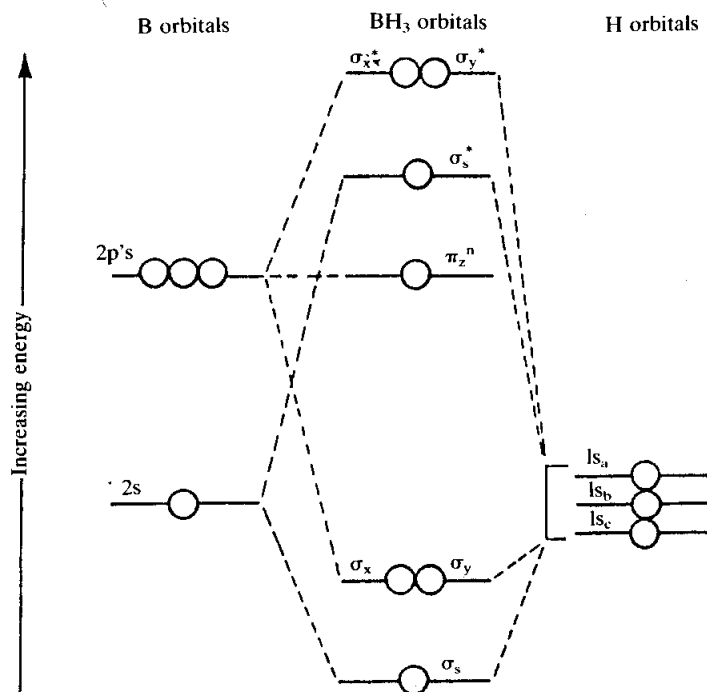
$$\psi_{\sigma_y^*} = -C_7 2p_y - C_8 (s_b - s_c) \quad \dots \dots \dots (7.7)$$

$$\psi_{\sigma_x} = C_9 2p_x + C_{10} s_a - C_{11} (s_b + s_c) \quad \dots \dots \dots (7.8)$$

$$\psi_{\sigma_x^*} = C_{12} 2p_x - C_{13} s_a + C_{14} (s_b + s_c) \quad \dots \dots \dots (7.9)$$

สรุปแล้ว ตอนนี้เราสามารถสร้างโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลได้ครบ 7 ออร์บิทัลเท่ากับจำนวนวาเลนซ์ออร์บิทัลของโบรอน และ ไฮโดรเจนนั่นคือ เราสามารถสร้าง σ ออร์บิทัลได้ 3 ออร์บิทัล (σ_s, σ_x และ σ_y) สร้าง σ^* ออร์บิทัลได้ 3 ออร์บิทัล (σ_s^*, σ_x^* และ σ_y^*) และ π_z^n อีกหนึ่งออร์บิทัลซึ่งได้จาก $2p_z$ ของโบรอน

แผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล BH_3 แสดงได้ดังรูป 7.5

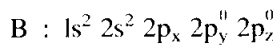


รูป 7.5 M.O. Diagram สำหรับโมเลกุล BH_3

โมเลกุล BH_3 มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวน 6 ตัว (จากโบรอน 3 ตัว และจากไฮโดรเจนอะตอมละ 1 ตัว) ดังนั้นโมเลกุล BH_3 จึงมีสถานะพื้นเป็น $(\sigma_s)^2 (\sigma_{x,y})^4$ ซึ่งทำนายจำนวนพันธะได้ 3 พันธะ (อันดับพันธะ = 3)

ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล BH_3

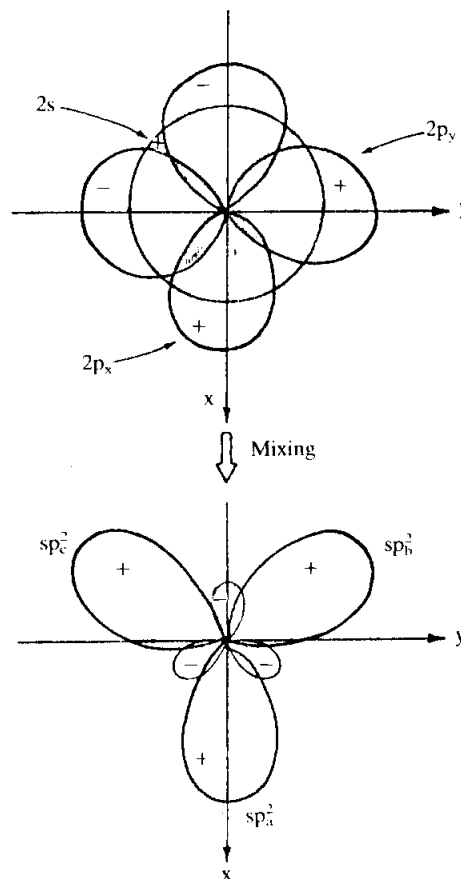
การจัดอิเล็กตรอนในโบรอนอะตอมเป็นดังนี้



จะเห็นว่า โบรอนอะตอมมีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียงตัวเดียวใน $2p_x$ ออร์บิทัล ซึ่งไม่พอสำหรับใช้สร้างพันธะในโมเลกุล BH_3 จึงต้องมีไฮบริไดเซชันเกิดขึ้นที่โบรอนอะตอม โดยอิเล็กตรอนใน $2s$ ออร์บิทัล 1 ตัว เลื่อนขึ้นไป (promote) อยู่ใน $2p_y$ ออร์บิทัลที่ว่างแล้วเกิดไฮบริไดเซชันแบบ sp^2 ได้ออร์บิทัลผสม sp^2 จำนวน 3 ออร์บิทัลที่ชี้ไปทางไฮโดรเจนทั้งสามอะตอม

การสร้างฟังก์ชันคลื่นสำหรับออร์บิทัลผสม sp^2

ออร์บิทัลผสม sp^2 ได้จากการผสมระหว่าง $2s$, $2p_x$ และ $2p_y$ ดังรูป 7.6



รูป 7.6 การสร้างออร์บิทัลผสม sp^2 จากการรวมแบบผลบวกเชิงเส้นระหว่าง $2s$ กับ $2p$ ออร์บิทัล

จากรูป 7.6 เราสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของ sp^2 ทั้ง 3 ออร์บิทัลได้ว่า

$$\psi(sp_a^2) = C_1 2s + C_2 2p_x + C_3 2p_y \quad \dots\dots\dots (7.10)$$

$$\psi(sp_b^2) = C_4 2s + C_5 2p_x + C_6 2p_y \quad \dots\dots\dots (7.11)$$

$$\psi(sp_c^2) = C_7 2s + C_8 2p_x + C_9 2p_y \quad \dots\dots\dots (7.12)$$

การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ C_1 ถึง C_9 ในสมการ (7.10), (7.11) และ (7.12) ต้องอาศัยข้อกำหนด (requirement) 4 ประการเกี่ยวกับออร์บิทัลผสม ซึ่งกล่าวไว้ดังต่อไปนี้

ข้อกำหนด 1 เนื่องจาก $2s$ ออร์บิทัลมีลักษณะเป็นทรงกลมสมมาตรรอบจุดกำเนิด (spherical symmetric) ออร์บิทัลผสมแต่ละออร์บิทัลจึงต้องเกิดจาก $2s$ ในปริมาณที่เท่ากัน

ข้อกำหนด 2 ออร์บิทัลผสมต้องเป็นฟังก์ชันคลื่นที่นอร์มัลไลซ์ เช่น

$$\begin{aligned} \int |\psi(sp_a)|^2 d\tau &= C_1^2 \int |2s|^2 d\tau + C_2^2 \int |2p_x|^2 d\tau \\ &= C_1^2 + C_2^2 = 1 \end{aligned}$$

โดย $2s$ และ $2p_x$ เป็นออร์บิทัลอะตอมที่นอร์มัลไลซ์แล้วเช่นกันและ $\psi(sp_a) = C_1 2s + C_2 2p_x$ เห็นได้ว่าตามข้อกำหนด 2 นี้ ผลบวกของค่าสัมประสิทธิ์ยกกำลังสองของออร์บิทัลอะตอมทั้งหมดในแต่ละออร์บิทัลผสมต้องมีค่าเท่ากับ 1

ข้อกำหนด 3 ออร์บิทัลผสมต้องออร์โธโกนัล เช่น

$$\begin{aligned} \int \psi(sp_a) \psi(sp_b) d\tau &= C_1 C_3 \int |2s|^2 d\tau + C_1 C_4 \int (2s)(2p_x) d\tau \\ &\quad + C_2 C_3 \int (2s)(2p_x) d\tau + C_2 C_4 \int |2p_x|^2 d\tau \\ &= C_1 C_3 + C_2 C_4 \\ &= 0 \end{aligned}$$

โดย $2s$ และ $2p_z$ เป็นออร์บิทัลอะตอมที่ออร์โธโกนัลซึ่งกันและกัน นั่นคือ

$$\int (2s)(2p_z) d\tau = 0 \quad \text{และ} \quad \psi(sp_3) = C_3 2s + C_4 2p_z$$

ข้อกำหนด 4 ออร์บิทัลผสมต้องมีลักษณะ **unit-orbital contribution** หมายความว่าผลบวกของค่าสัมประสิทธิ์ยกกำลังสองของแต่ละออร์บิทัลอะตอมที่ใช้ในออร์บิทัลผสมทั้งหมดต้องมีค่าเท่ากับ 1 นั่นคือ

$$\text{ถ้าพิจารณาจาก } 2s \text{ จะได้ว่า } C_1^2 + C_3^2 = 1$$

$$\text{ถ้าพิจารณาจาก } 2p_z \text{ จะได้ว่า } C_2^2 + C_4^2 = 1$$

ต่อไปเราจะกลับไปพิจารณาสมการ (7.10), (7.11) และ (7.12) ใหม่ เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์ C_1 ถึง C_9 โดยอาศัยข้อกำหนด 4 ประการเกี่ยวกับออร์บิทัลผสมดังกล่าว

$$\text{จากข้อกำหนด 1} \quad : C_1 = C_4 = C_7$$

$$\text{จากข้อกำหนด 4} \quad : C_1^2 + C_4^2 + C_7^2 = 1$$

$$\text{ดังนั้น} \quad C_1 = C_4 = C_7 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

จากรูป 7.6 จะเห็นว่า $2p_y$ มีการแยกกับอะตอม a เป็นศูนย์ ดังนั้น sp^2_a จึงเกิดจากการผสมระหว่าง $2s$ กับ $2p_x$ เท่านั้น นั่นคือ $C_3 = 0$ สมการ (7.10) จึงเขียนใหม่ได้ว่า

$$\psi(sp^2_a) = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s + C_2 2p_x \quad (7.13)$$

$$\text{จากข้อกำหนด 2: } \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + C_2^2 = 1$$

$$\text{ดังนั้น} \quad C_2 = \pm \sqrt{\frac{2}{3}}$$

เนื่องจากเรากำหนดให้ด้านบวกของ sp^2_a ชี้ไปทางไฮโดรเจนอะตอม (H_a) ตามรูป 7.6 เราจึงเลือกค่าบวกของ C_2 นั่นคือ $C_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}$ ฟังก์ชันคลื่นที่สมบูรณ์ของ sp^2_a จึงเขียนได้ว่า

$$\psi(sp^2_a) = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s + \sqrt{\frac{2}{3}} 2p_x$$

เห็นได้ว่า sp_a^2 มีลักษณะภาพ 2s อยู่หนึ่งในสามส่วนและลักษณะภาพ $2p_x$ อยู่สองในสามส่วน เพราะฉะนั้นที่เหลืออีกหนึ่งในสามส่วนของ $2p_x$ ต้องถูกแบ่งออกเท่า ๆ กันเพื่อใช้ใน $\psi(sp_b^2)$ และ $\psi(sp_c^2)$ นั่นคือ

$$C_2^2 = C_8^2$$

จากข้อกำหนด 4 : พิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์ยกกำลังสองของ $2p_x$ ได้ว่า

$$C_2^2 + C_5^2 + C_8^2 = 1$$

$$\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 + C_5^2 + C_5^2 = 1$$

ดังนั้น $C_5 = C_8 = \pm \sqrt{\frac{1}{6}}$

จากรูป 7.16 จะเห็นว่า sp_b^2 และ sp_c^2 เกิดจากด้านที่มีเครื่องหมายลบของ $2p_x$ ออร์บิทัล เพราะฉะนั้น

$$C_5 = C_8 = -\sqrt{\frac{1}{6}}$$

เหลืออีก 2 ค่าคือ C_6 กับ C_9 หาได้โดยใช้ข้อกำหนด 4 คือ

$$C_6^2 + C_9^2 = 1$$

และเนื่องจาก $2p_y$ ต้องถูกแบ่งสำหรับใช้ใน $\psi(sp_b^2)$ และ $\psi(sp_c^2)$ เท่า ๆ กัน จึงได้ว่า $C_6^2 = C_9^2$ ดังนั้น

$$C_6 = C_9 = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$$

เราเลือกค่า $C_6 = +\sqrt{\frac{1}{2}}$ และ $C_9 = -\sqrt{\frac{1}{2}}$ โดยพิจารณาจากรูป 7.6 ในทำนองเดียวกับ ตอนพิจารณาค่า C_5 และ C_8 ฟังก์ชันคลื่นที่สมบูรณ์ของ sp_a^2 , sp_b^2 และ sp_c^2 จึงเขียนได้ว่า

$$\psi(sp_a^2) = \sqrt{\frac{1}{3}} 2s + \sqrt{\frac{2}{3}} 2p_x \quad \dots\dots\dots (7.14)$$

$$\psi(sp_b^2) = \sqrt{\frac{1}{3}} 2s - \sqrt{\frac{1}{6}} 2p_x + \sqrt{\frac{1}{2}} 2p_y \quad \dots\dots\dots (7.15)$$

$$\psi(sp_c^2) = \sqrt{\frac{1}{3}} 2s - \sqrt{\frac{1}{6}} 2p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} 2p_y \quad \dots\dots\dots (7.16)$$

ออร์บิทัลผสม sp^2 ทั้งสามออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ออร์บิทัลละ 1 ตัว จะมาเข้าคู่กับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน $1s$ ของไฮโดรเจนทั้งสามอะตอมได้เป็นพันธะซิกมาจำนวน 3 พันธะที่สมมูลกันตรงกับที่ทำนายด้วยทฤษฎีโมเลกุลออร์บิทัล ฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุล BH_3 ตามทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์จึงเขียนได้ว่า

$$\psi_a = C_1 \psi_{sp_a^2} + C_2 1s_a \quad \dots\dots\dots (7.17)$$

$$\psi_b = C_1 \psi_{sp_b^2} + C_2 1s_b \quad \dots\dots\dots (7.18)$$

$$\psi_c = C_1 \psi_{sp_c^2} + C_2 1s_c \quad \dots\dots\dots (7.19)$$

อย่างไรก็ตามโมเลกุล BH_3 จะเสถียรยิ่งขึ้นเมื่ออยู่ในรูป dimer เป็นไดโบเรนโมเลกุล (B_2H_6)



สำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างบางส่วนเป็นแบบสามเหลี่ยมบนระนาบได้แก่ $B(CH_3)_3$ และ $Al(CH_3)_3$



โดยโครงสร้างรอบคาร์บอนแต่ละอะตอมในโมเลกุลทั้งสองเป็นแบบเตตราฮีดรอล ซึ่งเราจะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อต่อไป

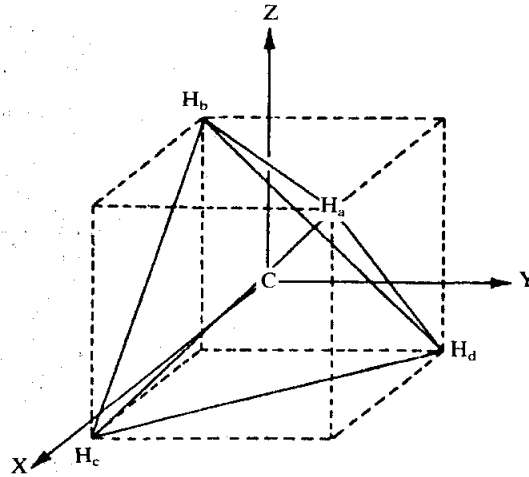
7.2 มีเทน

มีเทนโมเลกุลเป็นโมเลกุลที่มีโครงสร้างแบบเตตราฮีดรอล โครงสร้างแบบนี้ประกอบด้วยคาร์บอนอะตอมอยู่ตรงจุดศูนย์กลางของกล่องรูปลูกบาศก์ และมีไฮโดรเจนอะตอมอยู่ที่มุมกล่อง 4 มุมตรงข้ามกัน ดังรูป 7.7

ทฤษฎีโมเลกุลออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล CH_4

การจัดอิเล็กตรอนในวาเลนซ์ออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอมเป็นแบบ $2s^2 2p_x 2p_y$ ส่วนการกำหนดแกนเพื่อแสดงพิกัดของอะตอม เรากำหนดให้จุดกำเนิดอยู่ที่ศูนย์กลางของกล่อง

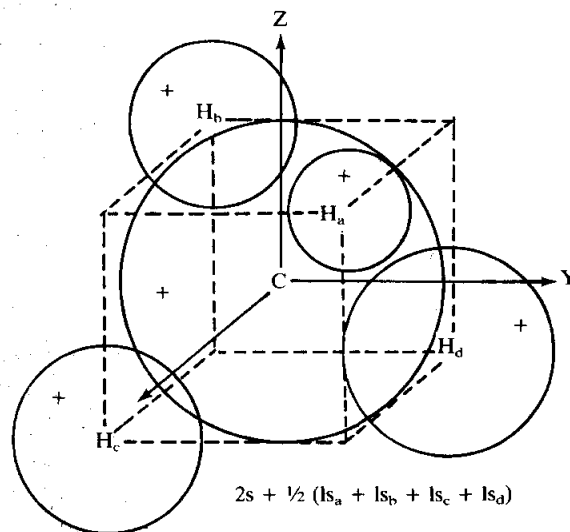
รูปลูกบาศก์ (ตำแหน่งเดียวกับคาร์บอนอะตอมนั่นเอง) โดยมีแกน x, y, z ตั้งฉากกับผิวหน้าของกล่องดังรูป



รูป 7.7 พิกัดคาร์ที่เขียนสำหรับโมเลกุล CH_4

จากการกำหนดพิกัดดังกล่าวทำให้พบว่าวาเลนซ์ออร์บิทัลทุกออร์บิทัลของคาร์บอนคือ $2s$, $2p_x$, $2p_y$ และ $2p_z$ จะถูกใช้ในการสร้างซิกมาออร์บิทัลเท่านั้น จะไม่มีการสร้างพายออร์บิทัลในโมเลกุล CH_4

ก่อนที่จะเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับซิกมาออร์บิทัลเหล่านั้น เราต้องสร้าง SALC ที่เหมาะสมระหว่าง $1s$ ออร์บิทัลของไฮโดรเจนทั้งสี่อะตอมขึ้นมาเสียก่อน หลังจากนั้นค่อยนำ SALC ที่เหมาะสมนี้ไปรวมกับวาเลนซ์ออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอม SALC ที่เหมาะสมสำหรับใช้เกี่ยวกับ $2s$ ออร์บิทัล คือ $\frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$ ตามที่แสดงในรูป 7.8



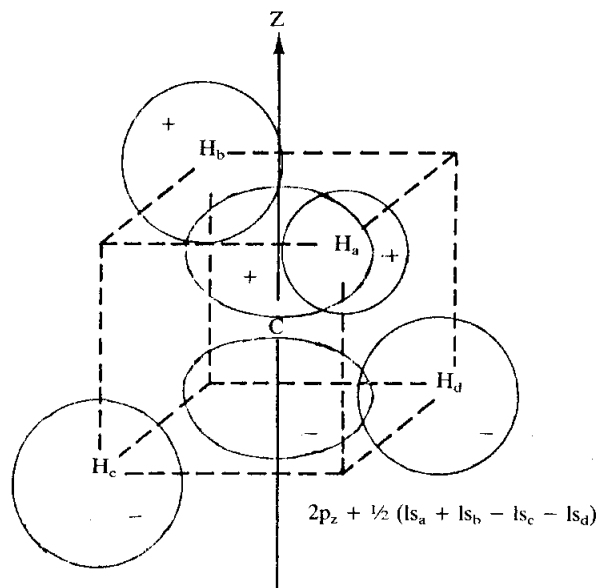
รูป 7.8 แสดงการเกณฑ์กันระหว่าง $2s$ ของคาร์บอนกับ $1s$ ของไฮโดรเจนในโมเลกุล CH_4

ดังนั้น เราจึงเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับ σ_s และ σ_s^* ได้ว่า

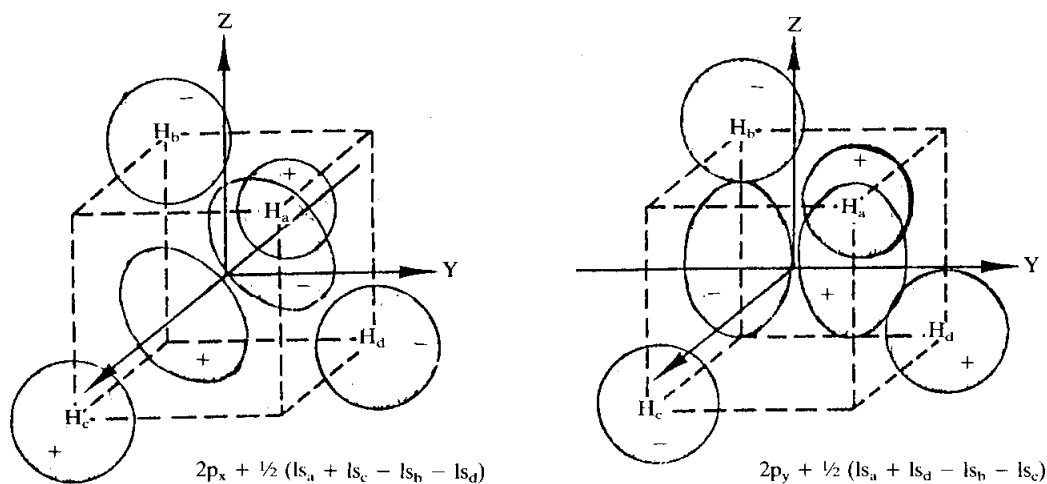
$$\psi_{\sigma_s} = C_1 2s + C_2 (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d) \quad \dots\dots\dots (7.20)$$

$$\psi_{\sigma_s^*} = C_3 2s - C_4 (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d) \quad \dots\dots\dots (7.21)$$

ส่วนการเกยกันระหว่าง $2p_z$, $2p_x$, $2p_y$ ของคาร์บอนกับ $1s$ ของไฮโดรเจน แสดงได้ดังรูป 7.9 และรูป 7.10 ตามลำดับ



รูป 7.9 แสดงการเกยกันระหว่าง $2p_z$ ของคาร์บอนกับ $1s$ ของไฮโดรเจนในโมเลกุล CH_4



รูป 7.10 แสดงการเกยกันระหว่าง $2p_x$ และ $2p_y$ ของคาร์บอนกับ $1s$ ของไฮโดรเจนในโมเลกุล CH_4

SALC ที่เหมาะสมสำหรับใช้เกี่ยวกับ $2p$ ออร์บิทัลก็สร้างได้จากการรวมระหว่าง $1s_a, 1s_b, 1s_c$ และ $1s_d$ ในทำนองเดียวกับที่สร้างสำหรับเกี่ยวกับ $2s$ ออร์บิทัล จะต่างกันก็เฉพาะเครื่องหมายที่อยู่ข้างหน้า $1s$ ออร์บิทัลเหล่านั้น วิธีพิจารณาเครื่องหมายของ $1s$ ออร์บิทัลทั้ง 4 ใน SALC ให้ดูจากเครื่องหมายของ $2p$ ออร์บิทัลของคาร์บอนที่อยู่ตรงศูนย์กลางกล่องเป็นหลัก อะตอมใดที่อยู่ด้านเดียวกับด้านบวกของ $2p$ $1s$ ออร์บิทัลของอะตอมนั้นจะมีเครื่องหมายบวกด้วย อะตอมใดที่อยู่ด้านเดียวกับด้านลบของ $2p$ $1s$ ออร์บิทัลของอะตอมนั้นจะมีเครื่องหมายลบด้วย ดังนั้น SALC ที่เหมาะสมสำหรับเกี่ยวกับ $2p_z, 2p_x$ และ $2p_y$ จึงเขียนตามลำดับได้เป็นดังนี้

$$\phi_z = \frac{1}{2} (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d) \dots\dots\dots (7.22)$$

$$\phi_x = \frac{1}{2} (1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d) \dots\dots\dots (7.23)$$

$$\phi_y = \frac{1}{2} (1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d) \dots\dots\dots (7.24)$$

และฟังก์ชันคลื่นสำหรับ $\sigma_z, \sigma_z^*, \sigma_x, \sigma_x^*, \sigma_y, \sigma_y^*$ จะเป็น

$$\psi_{\sigma_z} = C_5 2p_z + C_6 (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d) \dots\dots\dots (7.25)$$

$$\psi_{\sigma_z^*} = C_7 2p_z - C_8 (1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d) \dots\dots\dots (7.26)$$

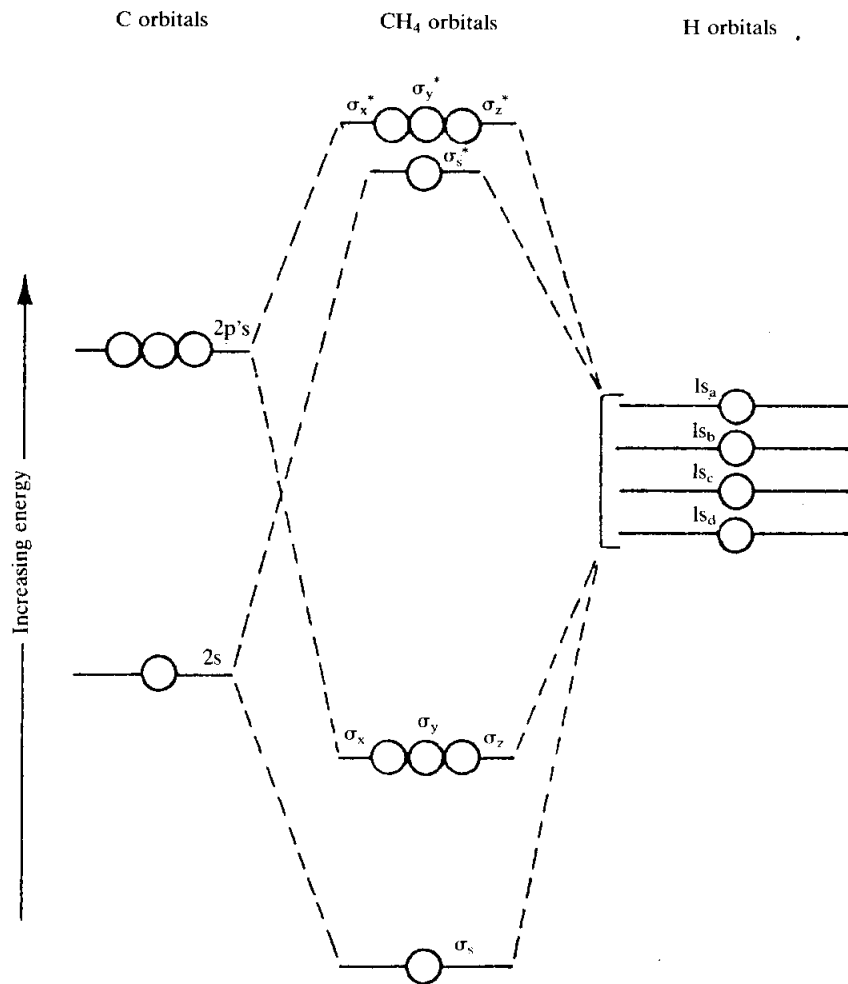
$$\psi_{\sigma_x} = C_9 2p_x + C_{10} (1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d) \quad \dots\dots\dots (7.27)$$

$$\psi_{\sigma_x^*} = C_{11} 2p_x - C_{12} (1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d) \quad \dots\dots\dots (7.28)$$

$$\psi_{\sigma_y} = C_{13} 2p_y + C_{14} (1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d) \quad \dots\dots\dots (7.29)$$

$$\psi_{\sigma_y^*} = C_{15} 2p_y - C_{16} (1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d) \quad \dots\dots\dots (7.30)$$

แผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลกุลออร์บิทัลสำหรับโมเลกุล CH₄ แสดงได้ดังรูป 7.11



รูป 7.11 M.O. Diagram สำหรับโมเลกุล CH₄

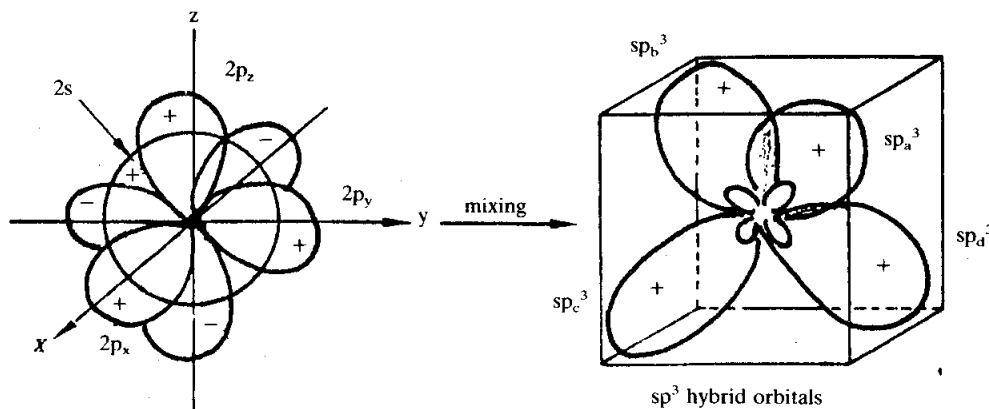
เห็นได้ว่า σ_x , σ_y , σ_z ออร์บิทัลมีระดับพลังงานเท่ากัน เนื่องจากเกิดจากการเกยกันระหว่าง 1s ของไฮโดรเจนทั้ง 4 กับ 2p ทั้ง 3 ออร์บิทัลของคาร์บอนที่เหมือนกัน

สถานะพื้นของโมเลกุล CH ₄	: $(\sigma_s)^2 (\sigma_{x, y, z})^6$
อันดับพันธะ	: 4 (พันธะซิกมา)
ความยาวพันธะ (C - H)	: 1.093 อังสตรอม
พลังงานพันธะ (C - H) เฉลี่ย	: 99.3 kcal.mole ⁻¹
มุมพันธะ H—C—H	: 109.5°

ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สำหรับโมเลกุล CH₄

การอธิบายพันธะที่เกิดขึ้นในโมเลกุล CH₄ โดยอาศัยทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ได้เคยกล่าวไว้แล้วในบทที่ 4 (หัวข้อ 4.4) ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงเป็นการอธิบายเพิ่มเติมจากหัวข้อ 4.4 ดังกล่าว โดยเน้นถึงวิธีการเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับออร์บิทัลผสมในโมเลกุล CH₄

คาร์บอนอะตอมในโมเลกุล CH₄ เกิดไฮบริไดเซชันแบบ sp³ ได้ออร์บิทัลผสม sp³ จำนวน 4 ออร์บิทัลที่สมมูลกัน ออร์บิทัลผสมดังกล่าวเกิดจากการผสมระหว่าง 2s จำนวน 1 ออร์บิทัลกับ 2p จำนวน 3 ออร์บิทัลของคาร์บอน ดังรูป 7.12



รูป 7.12 การสร้างออร์บิทัลผสม sp³ จำนวน 4 ออร์บิทัลที่สมมูลกัน

ฟังก์ชันคลื่นที่สมมูลกัน * ของ sp³ ทั้ง 4 ออร์บิทัลเป็นดังนี้

$$\psi (sp_a^3) = \frac{1}{2} (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) \dots\dots\dots (7.31)$$

* การหาค่าสัมประสิทธิ์และพิจารณาเครื่องหมายของออร์บิทัลอะตอมทำได้โดยอาศัยข้อกำหนด 4 ประการเกี่ยวกับออร์บิทัลผสมในทำนองเดียวกับ sp² ออร์บิทัล

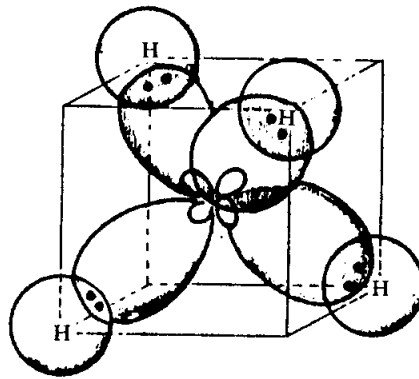
$$\psi (sp_b^3) = \frac{1}{2} (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) \dots\dots\dots (7.32)$$

$$\psi (sp_c^3) = \frac{1}{2} (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) \dots\dots\dots (7.33)$$

$$\psi (sp_d^3) = \frac{1}{2} (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) \dots\dots\dots (7.34)$$

จากการพิจารณาสมการ (7.31) ถึง สมการ (7.34) จะเห็นว่า ออร์บิทัลผสม sp^3 แต่ละออร์บิทัล มีลักษณะภาพ 2s อยู่หนึ่งส่วนในสี่ส่วน และ ลักษณะภาพ 2p อยู่สามส่วนในสี่ส่วน

พันธะที่เกิดขึ้นในโมเลกุล CH_4 เกิดจากการเข้าคู่กันระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวใน 1s ของไฮโดรเจนทั้ง 4 อะตอมกับอิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัลผสม sp^3 ของคาร์บอนดังที่แสดง ในรูป 7.13



รูป 7.13 แสดงพันธะที่เกิดขึ้นในโมเลกุล CH_4

ฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุล CH_4 ตามทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ จึงเขียนได้ว่า

$$\psi_a = C_1 \psi (sp_a^3) + C_2 1s_a \dots\dots\dots (7.35)$$

$$\psi_b = C_1 \psi (sp_b^3) + C_2 1s_b \dots\dots\dots (7.36)$$

$$\psi_c = C_1 \psi (sp_c^3) + C_2 1s_c \dots\dots\dots (7.37)$$

$$\psi_d = C_1 \psi (sp_d^3) + C_2 1s_d \dots\dots\dots (7.38)$$

พันธะซิกมาทั้ง 4 พันธะตามสมการ (7.35), (7.36), (7.37) และ (7.38) นี้เทียบได้กับ σ_s , σ_x , σ_y และ σ_z ตามทฤษฎีโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล

แบบฝึกหัดบทที่ 7

1. โครงสร้างรอบโบรอนในโมเลกุล $B(CH_3)_3$ เป็นแบบสามเหลี่ยมบนระนาบ และโครงสร้างรอบคาร์บอนเป็นแบบเตตระฮีดรอล จงอธิบายการเกิดพันธะรอบโบรอนโดยใช้ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล และอธิบายการเกิดพันธะรอบคาร์บอนโดยใช้ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์
2. จงอธิบายการสร้างพันธะในโมเลกุล CF_4 โดยใช้ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์และเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับออร์บิทัลผสม sp^3 ทั้ง 4 ออร์บิทัล
3. ชื่อกำหนด 4 ประการเกี่ยวกับออร์บิทัลผสมมีอะไรบ้าง
4. จงอธิบายคำว่า unit-orbital contribution
5. โครงสร้างรอบไนโตรเจนอะตอมทั้งสองในโมเลกุล N_2F_2 เป็นแบบระนาบ จงอธิบายการเกิดพันธะซิกมาในโมเลกุลนี้โดยใช้ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ และอธิบายการเกิดพันธะพายโดยใช้ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัล พร้อมทั้งบอกคุณสมบัติทางแม่เหล็กของโมเลกุลนี้ด้วย

แมกซ์ บอร์น (1882 – 1970) ศึกษาด้านคณิตศาสตร์ และฟิสิกส์ที่เบรสลอ ไฮเดินเบิร์ก ซูริก และกอตติงเกน ที่ซึ่งเขาได้รับปริญญาเอกในปี 1907 ปี 1917 เขาทำงานเป็นศาสตราจารย์ที่มหาวิทยาลัยเบอร์ลินเพื่อช่วยแบ่งเบาภาระด้านการสอนของแมกซ์ แพลงค์ ในปี 1921 บอร์นกลับไปยังกอตติงเกนซึ่งตอนนั้นกลายเป็นศูนย์รวมทางฟิสิกส์เชิงทฤษฎีแห่งหนึ่ง ทั้งไวล์ฟัง เพาลี และแวร์เนอร์ ไฮเซนเบิร์ก ต่างก็ทำหน้าที่เป็น



ผู้ช่วยของบอร์นที่นั่น ปี 1933 เขาต้องออกจากประเทศเยอรมนีเพราะความมีอำนาจของฮิตเลอร์ และทำงานที่มหาวิทยาลัยแห่งเอเดินเบอร์กตั้งแต่ปี 1936 จนเกษียณในปี 1953 แต่หลังจากเกษียณเขาก็กลับไปยังกอตติงเกนอีกครั้ง บอร์น ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี 1954