

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT HÓA HỌC LƯỢNG TỬ VỀ TƯƠNG TÁC GIỮA SiHF_3 VÀ $^*\text{C}_2\text{H}$, $^*\text{CH}_3$, NH_3 , Cl^- , Br^-

Đến Tòa soạn 5-01-2009

NGUYỄN TIẾN TRUNG^{1,2}, NGUYỄN PHI HÙNG¹, TRẦN THÀNH HUẾ²

¹Khoa Hóa học, Đại học Quy Nhơn

²Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội

ABSTRACT

Theoretical calculations were performed at the MP2(full)/6-31++G(2d,2p) level. The obtained interaction energies of forming complexes range from -0.17 to -11.22 kcal.mol⁻¹ with ZPE correction. The van der Waals interaction results in strength of three complexes A, B and C, which is proved by making use the Atoms in Molecule (AIM) analysis. Contraction of the Si-H bond lengths due to Pauli repulsive interaction and corresponding increase of their stretching frequencies are observed in these complexes. It means that the blue shift is still found in the complexes possessing van der Waals interaction. Two D, E complexes exhibit the classically red-shifting hydrogen bonds with elongation of the Si-H bonds and decrease of their corresponding stretch frequencies, which are primarily contributed by increase of electron density in the $\sigma^(\text{Si-H})$ orbital.*

I - GIỚI THIỆU

Liên kết hydro đóng vai trò rất quan trọng trong hóa học và sinh học [1]. Trong những năm gần đây đã có một số lượng lớn những công trình nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm để tìm hiểu bản chất kiểu liên kết hydro chuyển dời xanh X-H...Y với X: C, O, N và Y là phân tử nhận proton có đôi electron riêng hoặc vùng giàu electron [2 - 6]. Cũng với mục đích trên, một số bài báo gần đây nghiên cứu về liên kết hydro kiểu Si-H...Y [7, 8] và cho rằng những phân tử cho proton chứa liên kết Si-H có nhiều đặc trưng tiêu biểu cho kiểu liên kết hydro chuyển dời xanh. Tuy nhiên chứng minh cho sự hình thành liên kết hydro chuyển dời xanh và đỏ trong tương tác khác kiểu Si-H...Y chưa thật sự rõ ràng. Vì vậy, nghiên cứu hiện tại chúng tôi khảo sát sự tương tác giữa phân tử cho proton điển hình SiHF_3 và một số phân tử nhận proton gồm $^*\text{C}_2\text{H}$, $^*\text{CH}_3$, NH_3 , Cl^- , Br^- để tìm hiểu quá

trình hình thành phức, bản chất sự chuyển dời xanh và đỏ của liên kết trong những phức này.

II - PHƯƠNG PHÁP TÍNH

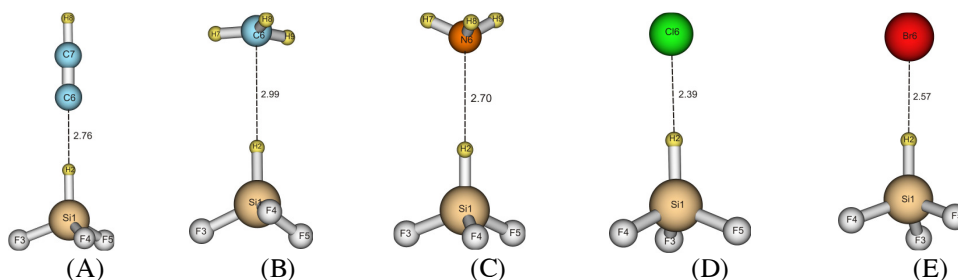
Hình học của các monome và phức được tối ưu theo phương pháp RMP2 và UMP2 (tính cả electron lõi) với bộ hàm cơ sở 6-31++G(2d,2p). Năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE. Điện tích trên nguyên tử, mật độ electron obitan phân tử, hệ số obitan lai hoá tính dựa vào mô hình sự chiếm obitan liên kết tự nhiên (NBO). Năng lượng tương tác siêu liên hợp được tính theo lý thuyết nhiễu loạn bậc hai. Tất cả các thông số trên đều được tính bằng phần mềm Gaussian 2003 [9]. Mật độ electron của các điểm tới hạn liên kết BCPs (Bond Critical Points) và Laplacian được tính bằng phần mềm AIM 2000 [10] với mức lý thuyết B3LYP/6-31++G(2d,2p).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Hình học, tần số dao động hóa trị và năng lượng tương tác

Hình học của các phức được tối ưu ở mức lý thuyết RMP2, UMP2(full)/6-31++G(2d,2p) như ở hình 1. Các phức thu được đều thuộc nhóm điểm đối xứng C_{3v} tương tự như phân tử cho proton ban đầu SiHF_3 . Một số thông số hình học đặc trưng, tần số dao động hóa trị và năng lượng tương tác được liệt kê trong bảng 1. Trong các phức được khảo sát năng lượng tương tác khi hiệu chỉnh ZPE trong khoảng -0,17 và -11,22 kcal.mol^{-1} . Trong đó hai phức rất bền là **C** và **D**, ba phức còn lại kém bền hơn và đặc biệt hai phức **A** và **B** rất kém bền vì năng lượng tương

tác rất nhỏ (bảng 1). Độ bền của các phức theo thứ tự tăng dần: **A** < **B** < **C** < **E** < **D**. Năng lượng tương tác trong ba phức **A**, **B** và **C** rất nhỏ, nhỏ hơn -2,4 kcal.mol^{-1} [11]. Vì vậy, tương tác trong ba phức này không phải do liên kết hydro mà chỉ do tương tác van der Waals. Khoảng cách tiếp xúc H...N trong phức **C** bằng 2,70 Å, phù hợp với kết quả mà Ibon Alkorta và cộng sự đưa ra ở mức lý thuyết MP2/6-311++G(d,p) [7]. Tuy nhiên tác giả này cho rằng phức **C** thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh. Hai phức còn lại có năng lượng tương tác nằm trong khoảng -2,4 đến -12 kcal.mol^{-1} [11] nên thuộc loại liên kết hydro có độ bền trung bình. Phân tích AIM ở phần 2 sẽ làm sáng tỏ các vấn đề này.



Hình 1: Cấu trúc hình học bền của tương tác giữa SiHF_3 và ${}^*\text{C}_2\text{H}$, ${}^*\text{CH}_3$, NH_3 , Cl^- , Br^-

Bảng 1: Năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE ($\Delta E(\text{ZPE})$, kcal.mol^{-1}), sự thay đổi độ dài liên kết (Δr , Å) và tần số dao động hóa trị ($\Delta \nu$, cm^{-1}) trong phức so với monome tương ứng

	A	B	C	D	E
$\Delta r(\text{Si-H})$	-0,0003	-0,0001	-0,0007	0,0075	0,0035
$\Delta \nu(\text{Si-H})$	3	2	1	-128	-79
$\Delta r(\text{Si-F})$	-0,0005	0,0009	0,0040	0,0188	0,0166
$\Delta E(\text{ZPE})$	-0,17	-0,36	-1,54	-11,22	-10,62

Từ kết quả bảng 1 và hình 1 thấy rằng giữa độ bền của phức và khoảng cách tiếp xúc H...Y (C, N, Cl, Br) không có tương quan tốt với nhau. Cụ thể, mặc dù khoảng cách này trong phức **A** (2,76 Å) ngắn hơn so với trong phức **B** (2,99 Å) nhưng phức **B** lại bền hơn **A**, tương ứng với giá trị năng lượng tương tác -0,17 và -0,36 kcal.mol^{-1} . Kết quả bảng 1 cho thấy trong các phức bền được hình thành, ba phức **A**, **B** và **C** có độ dài liên kết Si-H rút ngắn với trị số khoảng

0,0001-0,0007 Å và tần số dao động hóa trị tăng khoảng 1-3 cm^{-1} . Trái lại, liên kết Si-H trong **D** và **E** kéo dài 0,0075 Å, 0,0035 Å và tần số dao động hóa trị giảm mạnh với trị số 128 cm^{-1} , 79 cm^{-1} tương ứng. Vì vậy, đối với các ion âm có khả năng chuyển điện tích lớn gây nên sự kéo dài liên kết và sự chuyển dời đỏ. Trái lại với các phân tử nhận proton yếu hơn như các gốc tự do sự hình thành phức mang lại sự rút ngắn liên kết Si-H tương ứng với sự chuyển dời xanh của tần

số dao động hóa trị. Từ kết quả bảng 1, sự tương quan tuyến tính tỉ lệ nghịch được thiết lập giữa sự thay đổi tần số dao động hóa trị và độ dài liên kết Si-H: $\Delta\nu(\text{Si-H}) = -16913\Delta r(\text{Si-H}) - 6,7297$ ($R^2 = 0,9798$) (1). Đồng thời, khi phức hình thành liên kết Si-F đều kéo dài hơn so với monome, ngoại trừ phức A ứng với sự rút ngắn nhỏ 0,0005 Å. Kết quả này do sự giảm mật độ electron trên F của A với giá trị 0,0002 e, trong khi tăng trong các phức còn lại khoảng 0,0005 - 0,0093 e khi phức hình thành (bảng 3). Khi mật độ electron trên F giảm buộc nó phải co lại về phía Si nên liên kết Si-F được rút ngắn và ngược lại. Ngoài ra, liên kết Si-F rút ngắn còn được đóng góp do mật độ electron ở $\sigma^*(\text{Si-F})$ giảm 0,0002 e. Tương quan tuyến tính tỉ lệ thuận cao giữa $\Delta r(\text{Si-F})$ với $\Delta n(\text{F})$ và $\Delta\sigma^*(\text{Si-F})$ như sau: $\Delta r(\text{Si-F}) = 2,0188\Delta n(\text{F}) - 0,0001$ ($R^2 = 0,9993$) (2); $\Delta r(\text{Si-F}) = 18,146\Delta\sigma^*(\text{Si-F}) + 0,0025$ ($R^2 = 0,9908$) (3). Từ phương trình (2) và (3) ta thấy, khi mật độ electron riêng trên F và trong $\sigma^*(\text{Si-F})$ càng tăng thì liên kết Si-H càng được kéo dài và ngược lại; trong đó ảnh hưởng của sự thay đổi mật độ electron ở $\sigma^*(\text{Si-F})$ lên độ dài liên

kết Si-F mạnh hơn so với sự thay đổi mật độ electron riêng trên F.

2. Phân tích AIM

Để biết rõ hơn bản chất liên kết, việc phân tích hình học theo mật độ electron được thực hiện theo bộ hàm 6-31++G(2d,2p) với phương pháp UB3LYP và RB3LYP. Theo thuyết AIM được đề nghị bởi Bader, đặc trưng hình học của mật độ electron phụ thuộc vào vectơ gradient ($\nabla\rho(r)$), Laplacian của mật độ electron ($\nabla^2\rho(r)$). Propelier và cộng sự [12] đã đề nghị 8 tiêu chuẩn cho sự tồn tại của liên kết hidro, trong đó có 3 tiêu chuẩn cơ bản và thường được áp dụng là sự tồn tại điểm tới hạn liên kết (BCP), mật độ electron ($\rho(r)$) và giá trị Laplacian của mật độ electron ($\nabla^2\rho(r)$) trong khoảng 0,002-0,034 a.u và 0,024-0,139 a.u tương ứng. Nếu $\nabla^2\rho(r) < 0$, liên kết là cộng hóa trị và nếu $\nabla^2\rho(r) > 0$ ứng với liên kết ion hoặc liên kết hidro hoặc tương tác van der Waals. Thông số hình học của những điểm tới hạn liên kết (BCP) giữa hai phân tử tương tác được liệt kê trong bảng 2.

Bảng 2: Thông số hình học của điểm tới hạn liên kết (BCP) của các phức

	BCP	$\rho(r)$ (a.u)	λ_1 (a.u)	λ_2 (a.u)	λ_3 (a.u)	$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)
A	Si-H...*C	0,0059	-0,0046	-0,0046	0,0250	0,0158
B	Si-H...*C	0,0027	-0,0032	-0,0032	0,0166	0,0102
C	Si-H...N	0,0085	-0,0072	-0,0072	0,0343	0,0199
D	Si-H...Cl	0,0196	-0,0187	-0,0187	0,0879	0,0505
E	Si-H...Br	0,0144	-0,0138	-0,0138	0,0692	0,0415

λ_i là trị riêng thứ i của ma trận Hessian của mật độ electron $\rho(r)$.

Nhìn vào bảng 2 thấy rằng, mỗi tiếp xúc H...Y (*C, N, Cl, Br) có hai trị riêng λ_1, λ_2 âm và một trị riêng λ_3 dương nên tồn tại điểm tới hạn liên kết đối với các sự tiếp xúc trong các phức nghiên cứu. Giá trị mật độ electron của các liên kết này đều nằm trong khoảng giá trị cho phép tạo liên kết hidro. Tuy nhiên, Laplacian của mật độ electron của sự tiếp xúc H...Y (*C, N) trong 3 phức A, B và C có trị số thấp hơn và nằm ngoài giới hạn cho liên kết hidro. Các giá trị này dương trong khoảng 0,0102 a.u và 0,0199 a.u nên tương tác trong 3 phức thuộc loại

tương tác van der Waals, không phải liên kết hidro. Kết luận này khác với kết luận mà Ibon Alkorta và cộng sự [7] đã đưa ra. Các tác giả này cũng sử dụng thuyết AIM ở mức lí thuyết MP2/6-311++G(d,p) để tìm điểm tới hạn liên kết trong phức giữa SiHF₃ và NH₃. Kết quả thu được có điểm tới hạn liên kết với giá trị mật độ electron, Laplacian lần lượt bằng 0,008 a.u và 0,021 a.u. Giá trị này xấp xỉ giá trị mà chúng tôi thu được khi phân tích AIM như được chỉ ra ở bảng 2. Trị số 0,008 a.u nằm trong giới hạn, tuy nhiên giá trị Laplacian 0,021 a.u thấp hơn ngưỡng 0,024 a.u để cho liên kết hidro nhưng

tác giả này vẫn kết luận phức tạo thành do liên kết hydro kiểu Si-H...N. Vì vậy, chúng tôi cho rằng phức này chỉ là tương tác yếu van der Waals, không phải phức liên kết hydro. Hai phức còn lại **D** và **E** thuộc loại liên kết hydro vì trị số Laplacian của liên kết nằm trong khoảng cho phép tạo liên kết hydro 0,024 - 0,139 a.u. Giá trị của mật độ electron càng lớn liên kết càng bền (khoảng cách tiếp xúc H...Y càng ngắn) và ngược lại. Từ kết quả bảng 2, sự tương quan tuyến tính tỉ lệ nghịch giữa khoảng cách tiếp xúc H...Y và mật độ electron tương ứng được xác định như ở phương trình 4: $R(H...Y) = -32,093 \rho(r) + 3,0105$ ($R^2 = 0,9499$) (4).

3. Phân tích NBO

Như được chỉ ra ở bảng 1, độ dài liên kết Si-H giảm trong ba phức **A**, **B** và **C**; và tăng trong hai phức còn lại **D**, **E** so với trong monome SiHF₃. Để giải thích bản chất của sự thay đổi này, chúng tôi thực hiện phân tích NBO và những kết quả tương ứng được liệt kê trong bảng

3. Từ bảng 3 ta thấy hầu như tất cả các giá trị EDT đều dương trong khoảng 0,00163 e đến 0,03514 e, nghĩa là có sự chuyển electron từ các phân tử nhận proton sang phân tử cho proton SiHF₃; ngoại trừ trong **A** có sự chuyển electron ngược lại từ SiHF₃ đến phân tử nhận proton vì EDT âm. Theo Hobza [13], để có liên kết hydro chuyển dời xanh thì trị tuyệt đối EDT nhỏ hơn 0,01 e. Kết quả thu được thấy rằng mặc dù ba phức **A**, **B** và **C** thuộc loại tương tác van der Waals nhưng trị tuyệt đối của EDT cũng đều nhỏ hơn 0,01 e. Hơn nữa, giá trị này trong hai phức có liên kết hydro chuyển dời đỏ **D** và **E** lớn hơn 0,01 e. Như vậy cho thấy EDT cũng có thể được dùng để phân loại sự chuyển dời xanh hay đỏ của phức có tương tác van der Waals, ít nhất là trong hệ chúng tôi nghiên cứu. Từ kết quả bảng 1 và 3 chúng tôi tìm thấy sự tương quan tuyến tính cao giữa trị số của năng lượng tương tác và sự chuyển mật độ electron tổng EDT: $\Delta E(ZPE) = -307,43(EDT) - 0,2432$ ($R^2 = 0,9977$) (5).

Bảng 3: Phân tích NBO tại mức lý thuyết (U/R)MP2(full)/6-31++G(2d,2p)

	EDT (e)	$\Delta\sigma^*(Si-H)$ (e)	$\Delta n(F)$ (e)	$\Delta\sigma^*(Si-F)$ (e)	$\Delta\%s(Si)$ (e)	Δq_{Si} (e)	Δq_H (e)
A	-0,0011	0,0019	-0,0002	-0,0002	-0,085	0,0064	-0,0068
B	0,0016	0,0016	0,0005	-0,0000	0,175	-0,0068	0,0076
C	0,0038	0,0013	0,0022	0,0001	1,87	-0,0288	0,0367
D	0,0351	0,0187	0,0093	0,0009	3,46	-0,0923	0,1119
E	0,0343	0,0178	0,0084	0,0007	3,09	-0,0829	0,0983

EDT(e): sự chuyển mật độ electron tổng; $\Delta\sigma^*(Si-H)$ (e), $\Delta\sigma^*(Si-F)$, $\Delta n(F)$, $\Delta\%s(Si)$, Δq_{Si} , Δq_H : sự thay đổi mật độ electron ở orbital phân liên kết xích ma Si-H, Si-F, ở orbital riêng n(F), phần trăm đặc tính s của Si trong Si-H, điện tích NBO của Si, điện tích NBO của H so với trong monome.

Kết quả bảng 3 cho thấy đối với hai phức có liên kết hydro chuyển dời đỏ **D** và **E** mật độ electron ở $\sigma^*(Si-H)$ tăng đáng kể (lớn hơn khoảng 10 lần so với 3 phức tương tác van der Waals còn lại), lên đến 0,0178 e và 0,0187 e tương ứng. Ta cũng thấy có sự tăng mật độ electron trên Si ứng với Δq_{Si} có trị số âm và giảm mật độ electron trên H với Δq_H có trị số dương. Điều này gây nên giảm độ phân cực của liên kết Si-H khi phức hình thành vì rằng Si có điện tích dương còn H có điện tích âm trong

monome (độ âm điện Pauling của Si và H lần lượt là 1,8 và 2,1). Mật độ electron trên Si tăng đồng nghĩa với phần trăm đặc tính s của Si trong Si-H cũng tăng với trị số 3,46% và 3,09% đối với **D** và **E** tương ứng. Theo nguyên tắc, phần trăm đặc tính s tăng của Si làm cho liên kết Si-H rút ngắn và gia tăng tần số dao động hóa trị. Tuy nhiên, phức **A** và **B** thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ ứng với liên kết Si-H kéo dài và giảm tần số dao động hóa trị như ở bảng 1. Như vậy, sự tăng mật độ electron ở $\sigma^*(Si-H)$ đóng

vai trò quyết định vượt trội hơn so với sự tăng phần trăm đặc tính s của Si và giảm độ phân cực liên kết Si-H đối với sự chuyển dời đỏ trong phức **D** và **E**. Từ đó cho thấy ta không nên đánh đồng giữa sự tăng độ phân cực của liên kết X-H với sự tăng phần trăm đặc tính s của X như một số tác giả [14] đã nhận định mà cần phải nói rõ rằng khi X có độ âm điện lớn hơn H thì nhận định này mới đúng. Đối với trường hợp X có độ âm điện nhỏ hơn H, độ phân cực liên kết X-H giảm với sự tăng phần trăm đặc tính s trên X trong liên kết X-H và ngược lại. Trong 3 phức chuyển dời xanh độ tăng mật độ electron ở $\sigma^*(\text{Si-H})$ là nhỏ và nhỏ hơn nhiều (khoảng 20 lần) so với hai phức có liên kết hydro chuyển dời đỏ **D** và **E**. Mặt khác, hai phức **B** và **C** có sự tăng phần trăm đặc tính s của Si và giảm độ phân cực của liên kết Si-H ứng với việc giảm điện tích dương trên Si và giảm điện tích âm trên H. Do đó, yếu tố quyết định cho sự chuyển dời xanh trong hai phức trên là do phần trăm đặc tính s trên Si tăng và sự giảm độ phân cực liên kết Si-H vượt trội so với yếu tố tăng mật độ electron ít ở $\sigma^*(\text{Si-H})$. Ngoài ra, sự rút ngắn ít của liên kết Si-H trong hai phức trên có thể do tương tác đẩy Pauli giữa mật độ electron cao trên C trong góc $^*\text{CH}_3$ và trên N trong NH_3 với mật độ electron trên H của SiHF_3 . Có thể người đọc sẽ đặt câu hỏi trong hai phức có liên kết hydro chuyển dời đỏ cũng có tương tác đẩy Pauli, tương tác giữa hai điện tích điểm cùng dấu mạnh hơn nhưng tại sao không cho liên kết hydro chuyển dời xanh. Đó có thể do trong hai phức chuyển dời đỏ có sự gia tăng mật độ electron ở $\sigma^*(\text{Si-H})$ rất lớn (gấp khoảng 10 lần so các phức chuyển dời xanh **A**, **B** và **C**) nên yếu tố này ảnh hưởng vượt trội hơn hẳn so với tương tác đẩy Pauli, sự tăng phần trăm đặc tính s của Si và sự giảm độ phân cực liên kết Si-H. Đối với phức **A**, mật độ electron ở $\sigma^*(\text{Si-H})$ tăng ít (0,0019 e), đặc tính s giảm ít (0,085%) và độ phân cực của liên kết Si-H tăng. Như vậy, tất cả các yếu tố trên đều thuận lợi cho việc tạo phức có liên kết Si-H kéo dài với sự giảm tần số dao động hóa trị. Tuy nhiên, kết quả thu được phức **A** có liên kết Si-H rút ngắn nhẹ và tần số dao động hóa trị Si-H chuyển về vùng sóng xanh.

Điều này chỉ có thể lí giải do sức đẩy Pauli chiếm ưu thế hơn so với các yếu tố trên.

Sự thay đổi mật độ electron ở $\sigma^*(\text{Si-H})$ phụ thuộc mạnh vào cả hai sự đóng góp siêu liên hợp nội phân tử và ngoại phân tử. Qua kết quả tính toán chúng tôi thấy rằng năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử trong **D** và **E** lên tới 15,53 và 13,68 kcal.mol⁻¹ tương ứng và trong 3 phức còn lại **A**, **B** và **C** lần lượt bằng 1,12; 1,09; 2,64 kcal.mol⁻¹. Trong khi độ giảm năng lượng siêu liên hợp nội phân tử chuyển electron từ n(F) đến $\sigma^*(\text{Si-H})$ của **B**, **C**, **D** và **E** lần lượt bằng 0,39; 1,56; 5,40; 4,86 kcal.mol⁻¹; tuy nhiên có sự tăng nhẹ trong **A** với trị số 0,15 kcal.mol⁻¹. Vì vậy, sự tăng mật độ electron mạnh ở $\sigma^*(\text{Si-H})$ trong **D** và **E** là do năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử vượt trội so với sự giảm cũng khá mạnh của năng lượng siêu liên hợp nội phân tử. Đối với 3 phức **A**, **B** và **C**, năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử vừa phải chiếm ưu thế so sự giảm ít năng lượng siêu liên hợp nội phân tử gây nên mật độ electron ở $\sigma^*(\text{Si-H})$ chỉ tăng ít, nhỏ hơn so với trong **D** và **E**. Ngoài ra còn thấy sự tương quan tuyến tính như sau:

$$\text{EDT} = -0,007[\text{E}(\text{n}(\text{F}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-H}))] + 0,1541 \quad (\text{R}^2 = 0,9731) \quad (6); \quad \text{EDT} =$$

$$0,0025 (\text{E}(\bar{\text{e}}) \text{ và } \sigma(\text{Y-B}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-H})) - 0,0025 \quad (\text{R}^2 = 0,9915) \quad (7);$$

$$\text{E}(\bar{\text{e}}) \text{ và } \sigma(\text{Y-B}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-H}) = 779,84\Delta\sigma^*(\text{Si-H}) + 0,3643 \quad (\text{R}^2 = 0,9847) \quad (8);$$

Trong đó: $\Delta\text{E}[\text{n}(\text{F})\Delta\sigma^*(\text{Si-H})]$: sự thay đổi năng lượng siêu liên hợp nội phân tử trong monome so với phức tương ứng,

$\text{E}(\bar{\text{e}}) \text{ và } \sigma(\text{Y-B}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-H})$: năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử.

Ta thấy rằng sự chuyển mật độ electron tổng (EDT) tỉ lệ nghịch với năng lượng siêu liên hợp nội phân tử (6) và tỉ lệ thuận với năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử (7). Mặt khác, mật độ electron ở obitan $\sigma^*(\text{Si-H})$ tỉ lệ thuận với năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử (8). Nghĩa là nếu giá trị năng lượng này càng lớn thì mật độ electron ở $\sigma^*(\text{Si-H})$ tăng càng lớn, khả năng chuyển dời đỏ của phức càng lớn và ngược lại.

IV - KẾT LUẬN

Đã dự đoán cấu trúc bên của các phức như được chỉ ra ở hình 1. Trong 5 phức khảo sát có hai phức thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ **D** và **E**, sự chuyển dời đỏ mạnh hơn trong phức **D** so với **E**. Yếu tố quyết định cho sự chuyển dời đỏ trong hai phức này do sự tăng mật độ electron đáng kể ở $\sigma^*(\text{Si-H})$ vượt trội hơn so với sự tăng phần trăm đặc tính s của Si trong Si-H. Trái lại, ba phức **A**, **B** và **C** được làm bền do tương tác van der Waals. Sự chuyển dời xanh trong **B**, **C** nhờ vào sự đóng góp của sự tăng phần trăm đặc tính s của Si, sự giảm độ phân cực liên kết Si-H và tương tác đẩy Pauli; trong khi sự chuyển dời xanh trong **A** được quyết định bởi chỉ tương tác đẩy Pauli.

Phần tử nhận proton cho electron càng mạnh thì khả năng hình thành liên kết hydro chuyển dời đỏ càng lớn và ngược lại sẽ cho phức chuyển dời xanh với cùng phần tử cho proton. Đã thiết lập được mối liên hệ tuyến tính cao giữa các đại lượng tương ứng như được chỉ ra ở các phương trình (1) đến (8).

Cảm ơn Hội đồng Quỹ NAFOSTED đã ủng hộ công trình này thông qua đề tài 104.03.142.09.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. R. Desiraju, T. Steiner. The Weak Hydrogen Bond. Oxford University Press (1999).
2. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ. Tạp chí Hóa học, **45**, 162 (2007).
3. Nguyễn Tiến Trung, Vũ Thị Ngân, Nguyễn Thị Thanh Nga, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Nguyễn Phi Hùng. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, **4**, 35 (2007).
4. Li, X.; Liu, L.; Schelgel, H. B. J. Am. Chem. Soc., **124**, 9639 (2002).
5. An Yong Li. J. Chem. Phys., **126**, 154102 (2007).
6. Joseph, J.; Jemmis, E. D. J. Am. Chem. Soc., **129**, 4620 (2007).
7. Alkorta, I. and et al. Int. J. Quant. Chem., **86**, **122** (2002).
8. Alfred Karpfen. J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **710**, 85 (2004).
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
10. AIM 2000 designed by Friedrich, B. K, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany.
11. F. Hibbert, J. Emsley J. Adv. Phys. Org. Chem., **26**, 255 (1990).
12. P. L. A. Popelier and et al. J. Phys. Chem. A, **102**, 1873 (1998).
13. P. Hobza and et al. J. Phys. Chem. A, **102**, 2501 (1998).
14. I. V. Alabugin and et al. J. Am. Chem. Soc., **125**, 5973 (2003).

Liên hệ: **Nguyễn Tiến Trung**
Email: mrtrungvn@yahoo.com