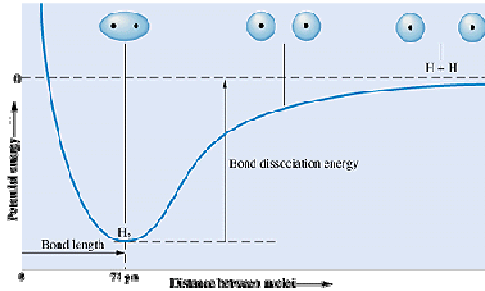


## I.10. A kémiai kötés kvantummechanikai leírása

### I.10.1. Minimum a potenciálfelületen.

Kísérleti tény spektroszkópiai mérésekből levezethetően:

A magtávolság függvényében az energiának minimuma van - a H<sub>2</sub> stabil az izolált atomokhoz képest.



Ugyanez elméletileg is nagyon pontosan kiszámítható:

Tudjuk, kiindulás a Schrödinger-egyenlet:

$$\hat{H}(R)\Psi(r, R) = E(R)\Psi(r, R)$$

A felírás most hangsúlyozza, hogy az egyenletben az  $r$  elektronkoordináták mellett paraméterként szerepel a magok helyzete - a molekula geometriája. Általában az egyenletet különböző  $R$ -ekre kell megoldani.

Eredmény szemléletesen:

A magok közeledtével az eredeti (atomi) elektronsűrűség folyamatosan változik, a molekulában már jelentős a magok közötti térben is.

(Dirac szerint ez az egyenlet a teljes kémiát megoldja;

elvben igen, de: a gyakorlatban értelmes közelítéseket kell találni.)

### I.10.2. Elméleti módszerek: MO és VB

A gyakorlatban két elméleti módszer terjedt el a Schrödinger-egyenlet megoldására, ezek két eltérő szemléletet jelentenek.

MO-elmélet: molekulapályákat gyártunk, ezekre az elektronokat az Aufbau-elv szerint helyezzük el.

VB elmélet: az elektronok tulajdonképpen az atompályákon maradnak, de ezek átfedése miatt kötés jön létre.

## A MOLEKULAPÁLYA (MO) -ELMÉLET

### 1. A H<sub>2</sub>-molekula (l.fentebb is!)

A két atomi függvény (melyekből az MO-kat akarjuk „gyártani”) legegyszerűbb esetben a H-atom alapállapotát leíró „atompályák”:  $1s_A$   $1s_B$

Ezekből két független kombináció :

$$u_1 = N_1(1s_A + 1s_B)$$

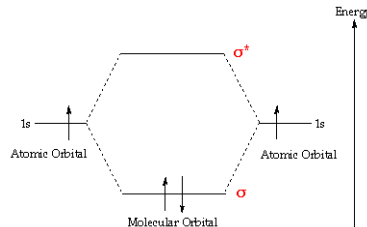
$$u_2 = N_2(1s_A - 1s_B)$$

$u_1$  — szimmetrikus ( $\sigma_g$ ); ez a kötő pálya  
 $u_2$  — antiszimmetrikus ( $\sigma_u$ ); „lazító”; itt csak gerjesztett állapotban van rajta elektron; többelektronos molekuláknál ilyen jellegű pályák is lehetnek betöltve.

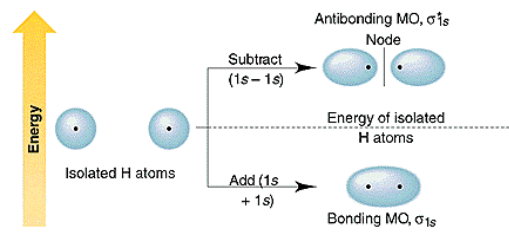
{Megj.: A teljes hullámfüggvényben az MO-k szorzatai jelennek meg:

$$\psi(\text{alapállapot}) = u_1(1) u_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1) \alpha(2)]$$

A két alsó MO a  $H_2$ -ben:

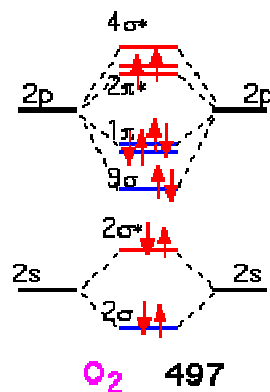


vagy:



Megj: mindkét ábra egyszerűsít, valójában a felhasadás nem szimmetrikus

2.  $A_2$ -molekulák a legegyszerűbb modellben az egyes MO-k csak a két atom egy-egy, azonos jellegű pályájának kombinációja: szimmetria miatt csak + vagy - kombináció.



Séma, az  $O_2$ -re vonatkozó betöltéssel ( $D_e = 497$  kJ/mol)

3. Általánosságban, többatomos molekulákra:

$$u_i = \sum_j c_{pi} a_p$$

, itt  $a_p$  a  $p$ -edik atompálya.

Ez az *LCAO-MO* - elmélet.

Pl. egy háromatomos molekulában már szemléltethető:

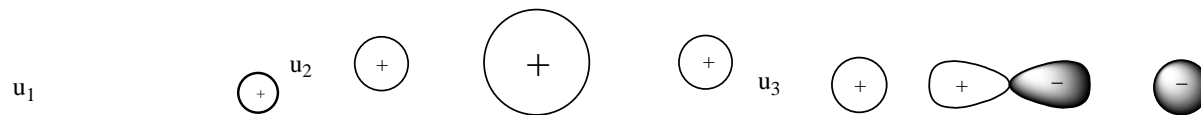
H—Be—H az MO-elm. szerint:

Pályák sémája: pályaenergia:(a.u.)

$u_1 \approx 1s(\text{Be}) \quad \epsilon_1 = -4.5$

$u_2 \approx c_{12} [2s(\text{Be})] + c_{22} [1s(\text{H}) + 1s(\text{H}')] \quad \epsilon_2 = -0.50$

$u_3 \approx c_{13} [2p_z(\text{Be})] + c_{23} [1s(\text{H}) - 1s(\text{H}')] \quad \epsilon_3 = -0.46$



és persze itt is vannak még betöltetlen pályák ...

Megj.: matematikailag sok (végtelen sok) függvény (AO) kombinációja egy MO....

## A VEGYÉRTÉKKÖTÉS (VB) -MÓDSZER

A *Valence Bond* módszer számításokban kevésbé elterjedt, ugyanakkor a kémiai szemlélethez közel áll: a kötésekhez (atompárokhoz) rendel függvényeket – és ezekből épül fel a teljes hullámfüggvény.

### 1. A H<sub>2</sub>-molekula a VB-ben

„Heitler-London” (HL) hullámfüggvény:

$$\Psi_{\text{HL}} = [s_A(1) \cdot s_B(2) + s_A(2) \cdot s_B(1)] \cdot \chi(\text{spinfv.})$$

Változatlan atompályákat használ, de figyeljük meg: egy kiszemelt elektron „itt is van, ott is van”.

Másrészt: ha  $s_A$  és  $s_B$  nem fed át, a függvény zérus.

A VB kvalitatív leírásában központi az átfedés fogalma.

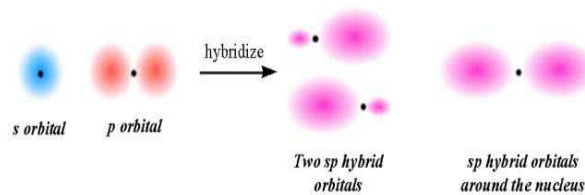
Hibridpályák: a kétatomos molekulákon túl, az eredeti AO-kat transzformálnunk kell:  $\Rightarrow$

az atompályákból olyan módon készítünk lineáris kombinációkat, hogy ezek *orientáltsága* megfeleljen a kötési irányoknak.

Alappéldánk megint (MO l. fentebb): H—Be—H

A két kötésre, egy-egy *hibrid* a Be 2s és 2p<sub>z</sub>-ből:

s + p legyen:  $h_1$ ; s - p legyen:  $h_2$



A  $h_1$  hibrid az egyik H 1s pályájával,  $h_2$  a másikéval „átfedve” alkotja a kötések

[fenti mintára, a matematikai alak az egyik kötésre:

$$s_1(1) \cdot h_1(2) + s_1(2) \cdot h_1(1) \dots]$$

Általában, a kvalitatív kép:

1. Kötés: két atompálya (lehet *hibrid*) „átfedése”
2. A kötésben két elektron, ellentétes spinnel:  $\uparrow\downarrow$
3. Nagy átfedés  $\Rightarrow$  erősebb kötés

pl. *metán*: C el. konfigur.:  $[\text{He}]2s^2 2p^2$ ; „promóciós” energiával:  $[\text{He}]2s^2 2p^3$  konfigurációt készítünk - ez tényleges változás

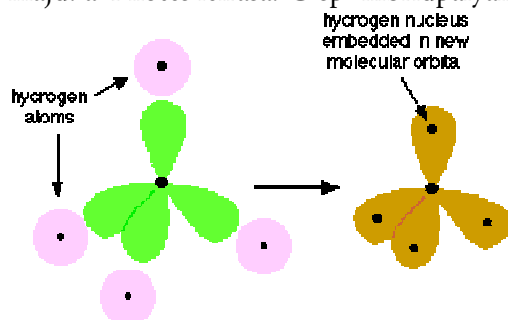
A következő már nem tényleges, csak formai változás:

az 1 db  $2s$  és a 3 db  $2p$  pályából négy új,  $sp^3$  hibrid

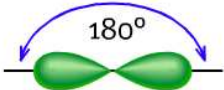
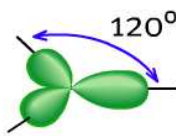
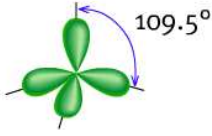
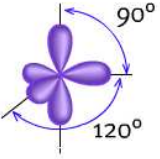
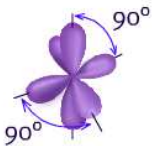
A teljes energia, ill. az eredő elektronsűrűség (gömbszimmetrikus) ugyanaz, csak másképp bontottuk fel pályákra



majd: a 4 kötés leírása: C- $sp^3$  hibridpályák (tetraéderes irányok) és H-1s pályák átfedése ...



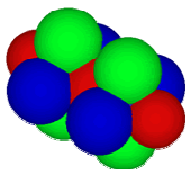
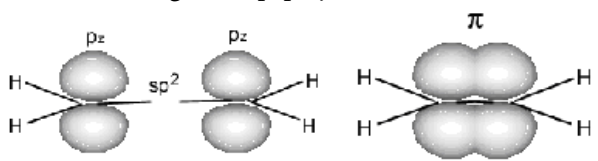
A gyakoribb hibridpályák alakja, irányítottága:

Pure atomic orbitals of central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals
s,p	sp	2	Linear 
s,p,p	sp <sup>2</sup>	3	Trigonal Planar 
s,p,p,p	sp <sup>3</sup>	4	Tetrahedral 
s,p,p,p,d	sp <sup>3</sup> d	5	Trigonal Bipyramidal 
s,p,p,p,d,d	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	6	Octahedral 

### Többszörös kötések

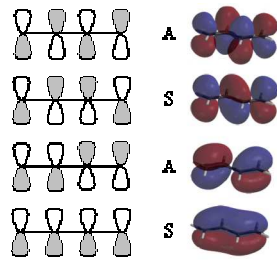
Etilén. [chemsoc.org/exemplarchem/entries/2001/williamson/theory.html](http://chemsoc.org/exemplarchem/entries/2001/williamson/theory.html)

Az sp<sup>2</sup> hibridpályák képezik a C-H és C-C σ-kötéseket, a síkra merőleges két p-pálya „átfedve” π-kötést alkot:



acetilén

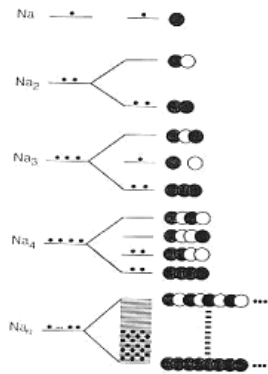
Butadiene, csak a π-pályákat mutatva: (figyeljük a relatív előjeleket!)



**Kiegészítés: a fémes kötés**

Sávmélet

Kvalitatíve: elektrontenger



**Metallic Bonds**

Can be envisioned as the attractive force between metal ions and conduction electrons.