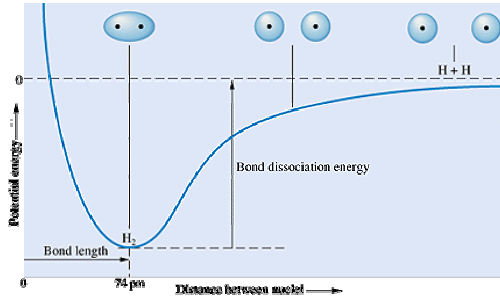


# A (kovalens) kémiai kötés kvantummechanikai megfogalmazása

Előre megnézzük az eredményt a H<sub>2</sub> molekulára:



## Az elméleti háttér

Tudjuk, kiindulás a Schrödinger-egyenlet:

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

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.

(Dirac szerint ez az egyenlet a teljes kémiát megoldja; elvben igen, de: a gyakorlatban értelmes közelítéseket kell találni.)

Két módszer (eltérő szemlélet):

**MO-elmélet:** molekulapályákat gyártunk, ezekre az elektronokat az Aufbau-elv szerint helyezük 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 :

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

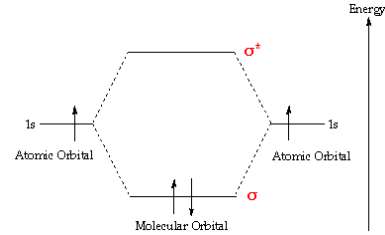
$$u_2 = N_2(1s_A - 1s_B)$$

$u_1$ . 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.

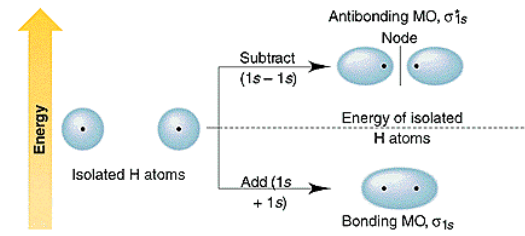
{Megj.: A teljes hullámfüggvényben az MO-k szorzatai jelennek meg:

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

A két alsó MO a H<sub>2</sub>-ben:



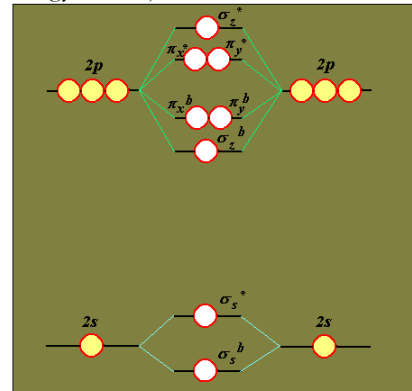
vagy:



Megj: mindkét ábra egyszerűsít, valójában a felhasadás nem szimmetrikus

2. A<sub>2</sub>-molekulák a legegyszerűbb modellben az egyes MO-k csak a két atom egy-egy, azonos jellegű pályájának kombinációja: szimmetria miatt csak + vagy - kombináció.

Séma, csak a vegyértékhéjat mutatva:



### 3. Általánosságban, többatomos molekulákra:

$$u_i = \sum_j c_{pi} a_{pj}$$

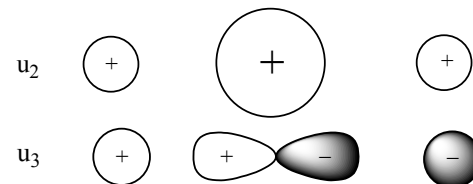
itt  $a_p$  a p-edik atompálya.

Ez az LCAO-MO - elmélet.

*Pl. egy háromatomos* molekulában már látszik:

H—Be—H az MO-elm. szerint:

| Pályák sémája:   | pályaenergia:(a.u.)  |
|--|----------------------|
| $u_1 \approx 1s(\text{Be})$  | $\epsilon_1 = -4.5$  |
| $u_2 \approx c_{12} [2s(\text{Be})] + c_{22} [1s(\text{H}) + 1s(\text{H}')] ]$   | $\epsilon_2 = -0.50$ |
| $u_3 \approx c_{13} [2p_z(\text{Be})] + c_{23} [1s(\text{H}) - 1s(\text{H}')] ]$ | $\epsilon_3 = -0.46$ |



A *Valence Bond* módszer a kötésekhez (atompárokhoz) rendel függvényeket - s ezekből épül fel a teljes hullámfüggvény.

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

"Heitler-London" (HL) hullámfüggvény:

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

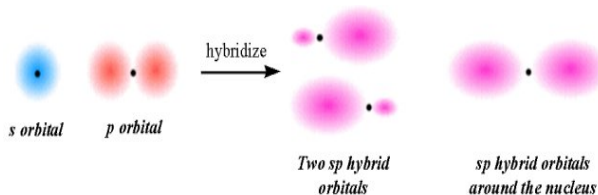
Változatlan atompályákat használ, de figyeljük meg: egy kiszemelt elektron "itt is van, ott is van".  
A H<sub>2</sub>-re tehát ez.

De: általában az eredeti AO-kkal nem jutunk sehova, kell: ⇒

Hibridpályák: az atompályák olyan módon készítünk lineáris kombinációkat, hogy ezek orientáltsága megfeleljen a kötésirányoknak.

alappéldánk: H—Be—H

A két kötésre, egy-egy *hibrid* a Be 2s és 2p<sub>z</sub>-ből:  
s + p legyen: h<sub>1</sub>  
s - p legyen: h<sub>2</sub>



A h<sub>1</sub> hibrid az egyik H 1s pályájával, h<sub>2</sub> a másikéval "átfedve" alkotja a kötések [fenti mintára, a matematikai alak az egyik kötésre: s<sub>1</sub>(1)·h<sub>1</sub>(2) + s<sub>1</sub>(2)·h<sub>1</sub>(1) ...]

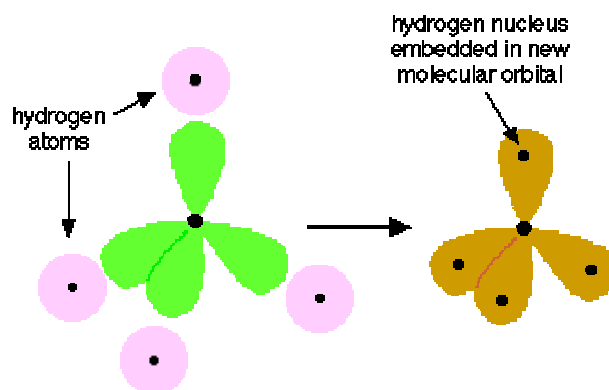
Általában, a kvalitatív kép:

1. Kötés: két atompálya (lehet *hibrid*, l. alább) "átfedése"
2. A kötésben két elektron, ellentétes spinnel: ↑↓
3. Nagy átfedés ⇒ erősebb kötés

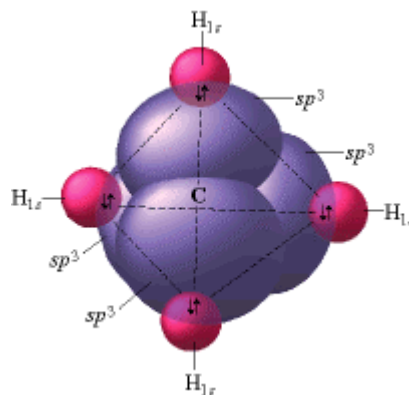
pl. *metán*: C el. konfigur.: [1s<sup>2</sup>]2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>; "promóciós" energiával: [↑]2s2p<sup>3</sup> - ez tényleges változás  
A következő már nem tényleges, csak formai változás: az 1 db 2s és a 3 db 2p pályából négy új, sp<sup>3</sup> *hibrid*, majd:

metánban a 4 kötés leírása:

C-sp<sup>3</sup> hibridpályák (tetraédes irányok) és H-1s pályák átfedése ...



vagy:



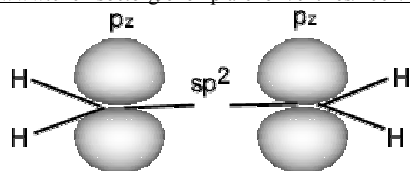
A hibridpályák alakja, irányítottága:

| Pure atomic orbitals of central atom | Hybridization of the central atom | Number of hybrid orbitals | Shape of hybrid orbitals        |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| s,p                                  | sp                                | 2                         | Linear  180°                    |
| s,p,p                                | sp <sup>2</sup>                   | 3                         | Trigonal Planar  120°           |
| s,p,p,p                              | sp <sup>3</sup>                   | 4                         | Tetrahedral  109.5°             |
| s,p,p,p,d                            | sp <sup>3</sup> d                 | 5                         | Trigonal Bipyramidal  90°, 120° |
| s,p,p,p,d,d                          | sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>    | 6                         | Octahedral  90°                 |

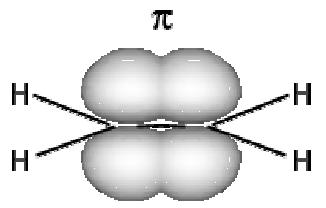
## Többszörös kötések

### Etilén

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



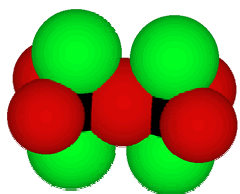
Az  $sp^2$  hibridpályák képezik a C-H és C-C  $\sigma$ -kötéseket, a síkra merőleges két p-pálya "átfedve"  $\pi$ -kötést alkot:



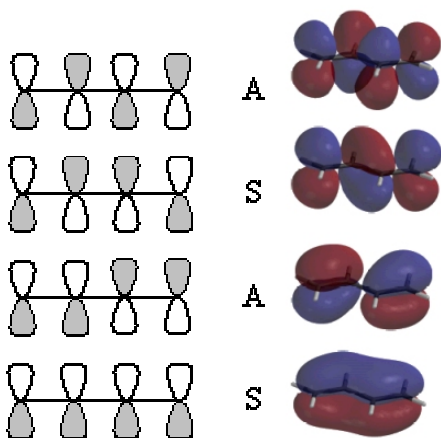
együtt ábrázolva a  $\sigma$ - és  $\pi$ -pályákat kialakító atompályákat:

[www.chem.ualberta.ca](http://www.chem.ualberta.ca)

Orbitals on carbon: two green p atomic orbitals are shown, one on each carbon ready to form a pi molecular orbital; a red sigma molecular orbital formed by overlap of two  $sp^2$  atomic orbitals connects the black carbons; four additional red  $sp^2$  atomic orbitals are shown ready to form sigma molecular orbitals with hydrogen s atomic orbitals



Butadiene, csak a  $\pi$ -pályákat mutatva:

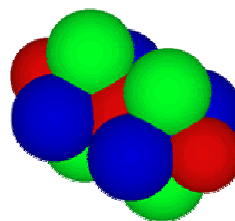


acetilén [www.chem.ualberta.ca](http://www.chem.ualberta.ca)

piros (szürke): a  $\sigma$ -kötések; zöld (világos-szürke):  $\pi_x$ ,

kék (fekete):  $\pi_y$

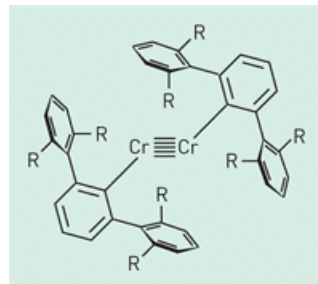
(az x és y tulajdonképp egy összetartozó, azonos energiájú -degenerált- pálya-pár; helyesebb így fogalmazni: a  $\pi(x,y)$ -héjon van 4 elektron)



Egy érdekesség: fém-fém többszörös kötés

Chemical & Engineering News

September 26, 2005 Volume 83, Number 39, p. 9



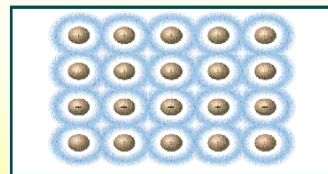
**HIGH FIVE** Quintuple bond is proposed to form by the sharing of five electron pairs in five bonding 3d orbitals in this chromium dimer with bulky terphenyl ligands (R = isopropyl).

### Kiegészítés: a fémes kötés

Kvalitatíve: elektrontenger

### Metallic Bonds

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



Pontosabb: *sávmélet*

